(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104877641 A
(43)申请公布日 2015.09.02

(21)申请号 201510282455.1

(22)申请日 2015.05.28

(71)申请人 中国科学院山西煤炭化学研究所
地址 030001 山西省太原市迎泽区桃园南路27号

(72)发明人 刘占军 郭全贵 连鹏飞 张俊鹏 陶则超

(74)专利代理机构 太原市科瑞达专利代理有限公司 14101
代理人 刘宝贤

(51)Int.Cl.
C09K 5/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种快速低成本制备石蜡/石墨相变复合材料的方法

(57)摘要

一种快速低成本制备石蜡/石墨相变复合材料的方法是将天然鳞片石墨与石蜡进行混合，然后将其装入预热的钢制模具中，在200-500kg/cm^{2}的压力下进行压制成型并保压5-15min；其中钢制模具预热温度为42-90℃，结束后趁热出模，得到石蜡/石墨相变复合材料。本发明具有成本低、无污染物产生、导热性能优异且储热能力高的优点。

CN 104877641 A

1.一种快速低成本制备石蜡/石墨相变复合材料的方法,其特征在于包括如下步骤:

(1)将重量百分比为30-45%的天然鳞片石墨与55-70%的石蜡进行混合,在混合过程中,首先将石蜡加热熔化成液体,并恒温至92-140℃,天然鳞片石墨在加热器中预热至92-140℃后,然后按要求比例加入到熔化后恒温的石蜡液体中,并持续机械搅拌混合10-30min;

(2)混合完毕后,混合物料冷却至42-90℃,然后将其装入预热的钢制模具中,在200-500kg/cm^{2}的压力下进行压制成型并保压5-15min;其中钢制模具预热温度为42-90℃;

保压结束后趁热出模,得到石蜡/石墨相变复合材料。

2.如权利要求1所述的一种快速低成本制备石蜡/石墨相变复合材料的方法,其特征在于所述的天然鳞片石墨的平均粒度为75-380μm,碳含量为96-99wt%。

3.如权利要求1所述的一种快速低成本制备石蜡/石墨相变复合材料的方法,其特征在于所述的石蜡熔点为47-95℃,分子量为254-506 ,分子式为CnH_{2n+2},其中n=18-36,其熔化热为140-280J/g。

一种快速低成本制备石蜡／石墨相变复合材料的方法

技术领域

[0001] 本发明属于一种低成本制备兼具导热性能优异且储热能力强的石蜡／石墨相变复合材料的方法。

背景技术

[0002] 在热能的储存和利用过程中，常常存在供应时间和空间上不匹配的矛盾，如太阳能的间歇性、电力负荷的峰谷差、周期性工作的大功率电子散热器件的散热和工业余热利用等。相变储能材料是通过材料发生相变时吸收或释放大量热量来实现能量储存和利用，可有效解决能量供求在时间和空间上不匹配的矛盾。相变储能材料按照相态的变化方式可分为固－液相变、固－固相变、液－气和固－气相变四类。后两类材料在相变过程中有大量的气体产生、体积变化很大，在实际应用中很少采用。固－固相变材料则存在相变温度高、相变焓低且成本较高的缺点，其应用也受到很大限制。固－液相变材料由于具有成本低、相变潜热大、相变温度范围宽以及无过冷或析出现象等诸多优点，是目前国内外应用最多的一类相变材料。但相变储能材料自身都存在导热率低（一般在 1W/m.K 以下），传热性能差的问题，这必然影响能量储放速率。因此，需将相变储能材料与导热性能优异的材料进行复合，从而实现对相变储能材料进行强化传热的目的。

[0003] 为此，国内外诸多科技工作者针对将固－液相变材料与导热性能优异的材料复合方面进行了大量的研究工作。将导热性能较好的金属颗粒或粉末（如 Ag、Al 和 Cu 粉）加入到相变材料中改善相变材料的导热性能是一种较为简单实用的方法。美国科学家在太阳能热水器中的相变储能材料中加入 Al 粉后发现，当 Al 粉的质量含量达到 50％以上时，热传导效率提高了近 4 倍多。Zeng 等人系统考察了 Ag 颗粒的添加对相变材料十四烷导热性能的影响。研究表明，随着 Ag 颗粒质量的增加，复合材料的导热系数提高，但导致材料的潜热下降；此外，由于金属一般具有较高的密度，引发整个蓄热系统的重量增加，实用性变差。近年来新型发展起来的一类材料是将高导热金属泡沫、石墨泡沫和膨胀石墨等多孔材料与相变材料复合，来提高相变材料的热导率和换热效率。但是，金属泡沫材料易腐蚀、密度高，且与相变材料相容性差，从而限制了其应用。质轻且导热性能较好的多孔炭材料如石墨泡沫、膨胀石墨具有热导率高、密度低、化学稳定性强以及与相变材料相容性好等诸多优点，是相变材料理想的储存载体。仲亚娟等人(Heat transfer enhancement of paraffin wax using graphite foam for thermal energy storage.Zhong Y J,et al.Solar Energy Materials & Solar Cells,2010,94:1011-1014)采用石墨泡沫吸附石蜡制备了石蜡／石墨泡沫相变复合材料。结果表明：石墨泡沫的孔结构和导热系数是影响最终复合材料热性能的重要因素。与石蜡的导热系数(0.3W/m.K)相比，石蜡／石墨泡沫复合材料的导热系数提高了近50倍，高达 14.6W/m.K。但石墨泡沫一般经沥青发泡、高压炭化和高温石墨化（2500℃以上）等工序来进行制备，不仅对设备要求高（高温高压）、生产周期长且能耗高（成本大）而限制其广泛应用。仲亚娟等人(Heat transfer enhancement of paraffin wax using expanded nature graphite for thermal energy storage.Carbon,2010,48:300-304)还利用可压缩

的膨胀石墨 (CENG) 为储存载体，采用真空浸渗的方式与相变材料石蜡进行复合，制备了石蜡 /CENG 复合材料。与石蜡的导热系数相比，石蜡 /CENG 复合材料的导热系数提高了 25 倍以上，但由于 CENG 自身的导热系数较低，最终复合材料的导热系数限制在 50W/m.K 以下，很难满足在一些特殊散热领域内的使用要求。此外，在 CENG 制备过程中，所用原料天然石墨须经过酸化、水洗和高温膨化 (900℃左右) 等工序，不仅生产周期长且有大量废气和废水产生，对环境造成严重污染。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种成本低、无污染物产生、导热性能优异且储热能力高的石蜡 / 石墨相变复合材料的制备方法。

[0005] 本发明材料制备过程中所用的原料为天然鳞片石墨和石蜡，其中天然鳞片石墨为导热介质，石蜡既为相变载体也是成型用粘结剂。上述两种原料经均匀混合后通过热压成型工艺完成石蜡 / 石墨相变复合材料的制备。本发明提出的石蜡 / 石墨相变复合材料，其制备方法包括如下步骤 :

[0006] (1) 将重量百分比为 30-45％的天然鳞片石墨与 55-70％的石蜡进行混合，在混合过程中，首先将石蜡加热熔化成液体，并恒温至 92-140℃，天然鳞片石墨在加热器中预热至 92-140℃后，然后按要求比例加入到熔化后恒温的石蜡液体中，并持续机械搅拌混合 10-30min ;

[0007] (2) 混合完毕后，混合物料冷却至 42-90℃，然后将其装入预热的钢制模具中，在 200-500kg/cm^{2}的压力下进行压制成型并保压 5-15min ;其中钢制模具预热温度为 42-90℃ ;

[0008] (3) 保压结束后趁热出模，得到石蜡 / 石墨相变复合材料。

[0009] 如上所述的天然鳞片石墨的平均粒度为 75-380μm，碳含量为 96-99wt.％。

[0010] 如上所述的石蜡熔点为 47-95℃，分子量为 254-506，分子式为 C_nH_{2n+2}，其中 n ＝ 18-36，其熔化热 (潜热) 为 140 - 280J/g。

[0011] 本发明的复合材料兼具石墨材料优异的导热性能，又具有相变储能材料较高的储热、放热能力，从而可大大提高其在储能体系的换热效率，在大功率电子散热领域中将有着广泛的应用前景。

[0012] 本发明的主要优点如下 :

[0013] (1) 生产周期短 :本发明材料制备过程中，只需要将加热熔化的相变石蜡与天然鳞片石墨按比例均匀混合后，经模压成型即可获得石蜡 / 石墨相变复合材料，生产周期大大缩短。

[0014] (2) 生产成本低 :上述提到的石蜡 / 石墨泡沫相变复合材料和石蜡 /CENG 复合材料生产过程中，分别需要经过高温石墨化 (2500℃以上) 和高温膨化 (850 ～ 1050℃) 处理 ;且上述复合材料是依靠高温、高压下，将熔化后的相变石蜡利用真空 - 压力工艺浸渍渗透到石墨材料的孔隙中，不仅能耗大，且对设备要求也相对较高，使得生产成本较大。而本发明的复合材料制备过程中，不需经过高温烧结和高压浸渍等工序即可完成材料制备 (最高温度仅为 140℃)，因此能耗较小，制备成本也大幅度降低。

[0015] (3) 无环境污染 :对于石蜡 / 石墨泡沫相变复合材料，由于所用原料为沥青，在高

温处理过程中大量碳氢化合物分解挥发、逸出，引发环境污染；而在石蜡/CENG复合材料生产过程中，会产生大量废酸和废气，也将对环境造成污染。本发明中的复合材料生产制备过程中，所用原料天然鳞片石墨粉和相变石蜡均无挥发物产生，因此不会产生污染物。

[0016] (4)复合材料的导热性能优异：任何类型的石墨材料其导热性能均取决于内部微晶结构的定向排列程度。石墨微晶结构的定向排列程度愈高，则材料的导热性能愈好。石蜡/CENG复合材料制备过程中，所用原料天然鳞片石墨经酸化、高温膨化后，体积膨胀到150倍以上，其内部的石墨微晶取向受到破坏，呈现乱层结构。尽管在后续的辊压过程中微晶取向度会再度提升，但不可能恢复到原始天然鳞片石墨的状态，因此最终复合材料的导热系数也相对较低。而利用本发明工艺制备复合材料过程中，所用原料天然鳞片石墨颗粒自身固有的高度取向结构未受到破坏，从始至终被保持下来；此外，在热压成型过程中，天然鳞片石墨颗粒相互之间沿垂直于压制方向发生定向排列，因此所制备的石蜡/石墨相变复合材料的导热系数也较高，可大大提高其在储能体系中的换热效率。

具体实施方式

[0017] 实施例1

[0018] 首先将重量百分比为60%的石蜡置入钢制混合罐中加热使其熔化，然后恒温至95℃；其中所用的石蜡熔点为50℃，分子量为282，分子式为$C_{20}H_{42}$，其熔化热（潜热）为167J/g。天然鳞片石墨在加热器中预热至95℃后，将其按重量百分比为40%加入到上述熔化的石蜡液体中，并持续搅拌混合15min，其中所用的天然鳞片石墨的平均粒度为350μm，碳含量为98.6wt.%。混合完毕后，混合物料冷却至45℃，然后将其装入预热的钢制模具中，然后在300kg/cm^{2}的压力下进行压制成型并保压10min，其中钢制模具预热温度为45℃。保压结束趁热出模后，完成石蜡/石墨相变复合材料的制备，其基本物理性能见表1。

[0019] 实施例2

[0020] 将重量百分比为66%的石蜡置入钢制混合罐中加热使其熔化，然后恒温至117℃；其中所用的石蜡熔点为72℃，分子量为366，分子式为$C_{26}H_{54}$，其熔化热（潜热）为194J/g。天然鳞片石墨在加热器中预热至117℃后，将其按重量百分比为34%加入到上述熔化的石蜡液体中，并持续搅拌混合20min，其中所用的天然鳞片石墨的平均粒度为264μm，碳含量为96.8wt.%。混合完毕后，混合物料冷却至67℃，然后将其装入预热的钢制模具中，然后在360kg/cm^{2}的压力下进行压制成型并保压8min，其中钢制模具预热温度为67℃。保压结束趁热出模后，完成石蜡/石墨相变复合材料的制备，其基本物理性能见表1。

[0021] 实施例3

[0022] 首先将重量百分比为75%的石蜡置入钢制混合罐中加热使其熔化，然后恒温至130℃；其中所用的石蜡熔点为85℃，分子量为436，分子式为$C_{31}H_{64}$，其熔化热（潜热）为218J/g。天然鳞片石墨在加热器中预热至130℃后，将其按重量百分比为25%加入到上述熔化的石蜡液体中，并持续搅拌混合6min，其中所用的天然鳞片石墨的平均粒度为206μm，碳含量为99wt.%。混合完毕后，混合物料冷却至80℃，然后将其装入预热的钢制模具中，然后在200kg/cm^{2}的压力下进行压制成型并保压5min，其中钢制模具预热温度为80℃。保压结束趁热出模后，完成石蜡/石墨相变复合材料的制备，其基本物理性能见表1。

[0023] 实施例4

[0024] 首先将重量百分比为 75％的石蜡置入钢制混合罐中加热使其熔化，然后恒温至 137℃；其中所用的石蜡熔点为 92℃，分子量为 448，分子式为 $C_{34}H_{40}$，其熔化热（潜热）为 249J/g。天然鳞片石墨在加热器中预热至 137℃后，将其按重量百分比为 25％加入到上述熔化的石蜡液体中，并持续搅拌混合 5min，其中所用的天然鳞片石墨的平均粒度为 264μm，碳含量为 99wt.％。混合完毕后，混合物料冷却至 87℃，然后将其装入预热的钢制模具中，然后在 240kg/cm^{2}的压力下进行压制成型并保压 7min，其中钢制模具预热温度为 87℃。保压结束趁热出模后，完成石蜡/石墨相变复合材料的制备，其基本物理性能见表 1。

[0025] 实施例 5

[0026] 首先将重量百分比为 55％的石蜡置入钢制混合罐中加热使其熔化，然后恒温至 97℃；其中所用的石蜡熔点为 52℃，分子量为 296，分子式为 $C_{21}H_{44}$，其熔化热（潜热）为 175J/g。天然鳞片石墨在加热器中预热至 97℃后，将其按重量百分比为 45％加入到上述熔化的石蜡液体中，并持续搅拌混合 20min，其中所用的天然鳞片石墨的平均粒度为 280μm，碳含量为 96.5wt.％。混合完毕后，混合物料冷却至 47℃，然后将其装入预热的钢制模具中，然后在 350kg/cm^{2}的压力下进行压制成型并保压 10min，其中钢制模具预热温度为 47℃。保压结束趁热出模后，完成石蜡/石墨相变复合材料的制备，其基本物理性能见表 1。

[0027] 实施例 6

[0028] 首先将重量百分比为 55％的石蜡置入钢制混合罐中加热使其熔化，然后恒温至 97℃；其中所用的石蜡熔点为 52℃，分子量为 296，分子式为 $C_{21}H_{44}$，其熔化热（潜热）为 175J/g。天然鳞片石墨在加热器中预热至 97℃后，将其按重量百分比为 45％加入到上述熔化的石蜡液体中，并持续搅拌混合 20min，其中所用的天然鳞片石墨的平均粒度为 80μm，碳含量为 97wt.％。混合完毕后，混合物料冷却至 47℃，然后将其装入预热的钢制模具中，然后在 350kg/cm^{2}的压力下进行压制成型并保压 10min，其中钢制模具预热温度为 47℃。保压结束趁热出模后，完成石蜡/石墨相变复合材料的制备，其基本物理性能见表 1。

[0029] 实施例 7

[0030] 首先将重量百分比为 65％的石蜡置入钢制混合罐中加热使其熔化，然后恒温至 103℃；其中所用的石蜡熔点为 58℃，分子量为 310，分子式为 $C_{22}H_{46}$，其熔化热（潜热）为 184J/g。天然鳞片石墨在加热器中预热至 103℃后，将其按重量百分比为 35％加入到上述熔化的石蜡液体中，并持续搅拌混合 20min，其中所用的天然鳞片石墨的平均粒度为 106μm，碳含量为 97.5wt.％。混合完毕后，混合物料冷却至 53℃，然后将其装入预热的钢制模具中，然后在 300kg/cm^{2}的压力下进行压制成型并保压 10min，其中钢制模具预热温度为 53℃。保压结束趁热出模后，完成石蜡/石墨相变复合材料的制备，其基本物理性能见表 1。

[0031] 实施例 8

[0032] 首先将重量百分比为 70％的石蜡置入钢制混合罐中加热使其熔化，然后恒温至 112℃；其中所用的石蜡熔点为 67℃，分子量为 338，分子式为 $C_{24}H_{50}$，其熔化热（潜热）为 197J/g。天然鳞片石墨在加热器中预热至 103℃后，将其按重量百分比为 30％加入到上述熔化的石蜡液体中，并持续搅拌混合 16min，其中所用的天然鳞片石墨的平均粒度为 142μm，碳含量为 98.5wt.％。混合完毕后，混合物料冷却至 62℃，然后将其装入预热的钢制模具中，然后在 250kg/cm^{2}的压力下进行压制成型并保压 10min，其中钢制模具预热温度

为62℃。保压结束趁热出模后，完成石蜡/石墨相变复合材料的制备，其基本物理性能见表1。

[0033] 表1 材料的基本物理性能参数

[0034]

编 号	热导系数 (W/m.K)		潜 热	体积密度
	//	⊥	(J/g)	(g/cm^3)
实施例1	104.8	16.2	104	1.35
实施例2	86.0	14.3	130	1.29
实施例3	68.5	10.5	165	1.20
实施例4	82.3	11.2	188	1.22
实施例5	121.6	23.2	106	1.41
实施例6	78.5	13.6	108	1.39
实施例7	87.2	18.2	124	1.28
实施例8	72.1	14.6	141	1.24

[0035] 备注：// ：平行于石墨层方向；⊥ ：垂直于石墨层方向。