



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105810812 B

(45)授权公告日 2018.03.06

(21)申请号 201610290089.9

H01L 35/14(2006.01)

(22)申请日 2016.05.04

审查员 王朝政

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105810812 A

(43)申请公布日 2016.07.27

(73)专利权人 中国科学院上海应用物理研究所

地址 201800 上海市嘉定区嘉罗公路2019号

(72)发明人 仲亚娟 林俊 张锋 姜海涛
李子威

(74)专利代理机构 上海智信专利代理有限公司
31002

代理人 邓琪 宋丽荣

(51)Int.Cl.

H01L 35/34(2006.01)

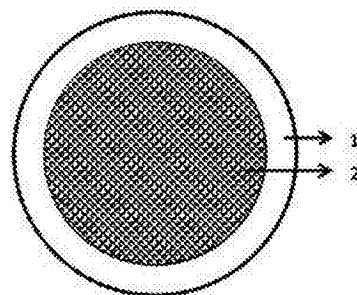
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种球形高温相变储热元件的组装方法和由此形成的储热元件

(57)摘要

本发明涉及一种球形高温相变储热元件的组装方法,包括以下步骤:提供相变材料微球;提供石墨化前驱体;将相变材料微球与石墨化前驱体混合后放入准等静压硅胶模具中,以50-100MPa预压,使得相变材料微球弥散在石墨化前驱体中,得到预压球坯;将预压球坯放入准等静压硅胶模具中,以120-300MPa压制,使得多个相变材料微球形成为核心,而石墨化前驱体形成包围该核心的基体石墨层,得到终压球坯;将终压球坯进行热处理得到储热元件。本发明还提供一种球形高温相变储热元件。本发明提供的球形高温相变储热元件所采用的石墨材料比金属更耐高温、耐腐蚀,能够更好地兼容并具有良好的热循环性能,提供一种有效的封装高温相变材料的元器件。



1. 一种球形高温相变储热元件的组装方法,包括以下步骤:
 - S1、提供相变材料微球;
 - S2、提供石墨化前驱体;
 - S3、将相变材料微球与石墨化前驱体混合后放入准等静压硅胶模具中,以50-100MPa预压,使得相变材料微球弥散在石墨化前驱体中,得到预压球坯;
 - S4、将预压球坯放入准等静压硅胶模具中,以120-300MPa压制,使得多个相变材料微球形成为核心,而石墨化前驱体形成包围该核心的基体石墨层,得到终压球坯;
 - S5、将终压球坯进行热处理得到储热元件。
2. 根据权利要求1所述的组装方法,其特征在于,在步骤S1中,该相变材料微球为金属储热微胶囊,通过高温流化床化学气相沉积法制备得到。
3. 根据权利要求1所述的组装方法,其特征在于,步骤S2具体为将石墨粉与黏结剂混捏、挤条切粒、破碎并筛分成基体石墨粉。
4. 根据权利要求1所述的组装方法,其特征在于,步骤S3具体为:
 - S31,将相变材料微球与石墨化前驱体预混,使得每个相变材料微球的外表面包覆一层石墨化前驱体,得到包覆的相变材料微球;
 - S32,将包覆的相变材料微球与石墨化前驱体混合后放入准等静压硅胶模具中。
5. 根据权利要求1所述的组装方法,其特征在于,在步骤S4中,石墨化前驱体形成致密的基体石墨层,其密度为 $1.7-2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。
6. 根据权利要求1所述的组装方法,其特征在于,步骤S4中的准等静压硅胶模具的装料腔大于步骤S3中的准等静压硅胶模具的装料腔。
7. 根据权利要求1所述的组装方法,其特征在于,在步骤S5中,热处理包括在 $800-1200^\circ\text{C}$ 下进行炭化处理和在 $1800-2000^\circ\text{C}$ 下进行石墨化处理。
8. 一种根据上述权利要求1-7中任一项所述的组装方法形成的球形高温相变储热元件,包括:
 - 由多个相变材料微球形成的核心;
 - 包围该核心的基体石墨层。
9. 根据权利要求8所述的球形高温相变储热元件,其特征在于,相变材料微球的直径为 $500\sim 2000\mu\text{m}$ 。
10. 根据权利要求8所述的球形高温相变储热元件,其特征在于,基体石墨层(2)的厚度为 $2-8\text{mm}$ 。
11. 根据权利要求8所述的球形高温相变储热元件,其特征在于,球形高温相变储热元件的外直径为 $30-80\text{mm}$ 。

一种球形高温相变储热元件的组装方法和由此形成的储热元件

技术领域

[0001] 本发明涉及相变储热材料,更具体地涉及一种球形高温相变储热元件的组装方法和由此形成的储热元件。

背景技术

[0002] 相变储能材料具有独特的潜热性能,在相变温度附近发生相变时,其可以从环境吸收热量或向环境释放热量,从而达到热量的储存和利用的目的,可有效解决能量供求时空不匹配的矛盾。因此,相变储能技术被广泛应用于具有间断性或不稳定性的热管理领域。如太阳能的间歇性、核能热利用、工业余热回收、建筑保温制冷、电力负荷的峰谷差、周期性工作的大功率电子器件的散热等问题。

[0003] 一直以来,相变储能材料(简称为相变材料)的组装和器件化是限制其广泛应用的重要问题。目前,金属材料是已知的中低温相变材料的封装载体,其具有热导率高和易加工的优点,具体地,中低温相变材料与不锈钢等利用传统的填充床储热系统来形成元器件。

[0004] 但是,对于高温相变材料,金属材料无法满足温度、热膨胀和兼容性的要求,存在密度大、易腐蚀和高温热稳定性差等缺点。而且,传统的填充床储热系统主要用于低温领域(相变温度低于120℃),无法满足高温领域(相变温度高于300℃)的封装要求。

发明内容

[0005] 为了解决上述现有技术存在的金属材料无法封装高温相变材料的问题,本发明旨在提供一种球形高温相变储热元件的组装方法和由此形成的储热元件。

[0006] 本发明提供一种球形高温相变储热元件的组装方法,包括以下步骤:S1、提供相变材料微球;S2、提供石墨化前驱体;S3、将相变材料微球与石墨化前驱体混合后放入准等静压硅胶模具中,以50-100MPa预压,使得相变材料微球弥散在石墨化前驱体中,得到预压球坯;S4、将预压球坯放入准等静压硅胶模具中,以120-300MPa压制,使得多个相变材料微球形成为核心,而石墨化前驱体形成包围该核心的基体石墨层,得到终压球坯;S5、将终压球坯进行热处理得到储热元件。

[0007] 在步骤S1中,该相变材料微球为金属储热微胶囊,通过高温流化床化学气相沉积法制备得到。在一个优选的实施例中,该金属储热微胶囊的相变温度为1083℃。除了金属储热微胶囊之外,该相变材料微球也可以是其他方法得到的储热材料,如有机物储热微胶囊、电镀法得到的金属微胶囊、盐类相变材料,也可以是未经胶囊包覆的纯相变材料及其混合物。

[0008] 该步骤S2具体为将石墨粉与黏结剂混捏、破碎并筛分成基体石墨粉。其中,该石墨粉选自由石油焦、沥青焦、无烟煤、天然石墨、炭黑和冶金焦等组成的组中,该黏结剂选自由酚醛树脂、煤沥青、煤焦油等组成的组中。除了基体石墨粉之外,该石墨化前驱体也可以是其他碳石墨材料前驱体,如中间相炭微球等,也可以是其他适用于本方法的陶瓷粉体等。实

实际上,石墨化前驱体可以是能够在较低温度和较短时间内发生石墨化,同时防止相变材料微球熔化渗漏的任何材料。优选地,该石墨化前驱体的粒径为3-50 μm 。

[0009] 步骤S3具体为:S31,将相变材料微球与石墨化前驱体预混,使得每个相变材料微球的外表面包覆一层石墨化前驱体,得到包覆的相变材料微球;S32,将包覆的相变材料微球与石墨化前驱体混合后放入准等静压硅胶模具中。在步骤S31中,包覆在相变材料微球的外表面的石墨化前驱体的厚度为100-800 μm ,防止后续压制过程中相变材料微球之间挤压破损。具体地,将相变材料微球放入包衣机内转动,喷淋酒精润湿,同时喷撒石墨粉进行包覆。在步骤S32中,通过控制包覆的相变材料微球与石墨化前驱体的混合比例,可以调节最终形成的储热元件的储热效率。例如,在保证后续压制过程中胶囊不破损的前提下,适当提高金属储热微胶囊所占的比例可以提高其储热效率。优选地,石墨化前驱体与包覆的相变材料微球的混合质量比为5%-15%。

[0010] 在步骤S4中,石墨化前驱体形成致密的基体石墨层,其密度为1.7-2.0 g/cm^3 。

[0011] 步骤S4中的准等静压硅胶模具的装料腔大于步骤S3中的准等静压硅胶模具的装料腔。在步骤S4中,基体石墨层也可以是多层复合结构,起到封装和传热的作用,此时,步骤S4中的准等静压硅胶模具的装料腔应当被设计地更大。其中,准等静压技术是压制球形体的一种已知的技术,在此不再赘述准等静压硅胶模具的具体设置。

[0012] 在步骤S5中,热处理包括在800-1200 $^{\circ}\text{C}$ 下进行炭化处理和在1800-2000 $^{\circ}\text{C}$ 下进行石墨化处理。在一个优选实施例中,金属储热微胶囊的胶囊层为相对不耐高温的金属材料,此时的最高热处理温度可控制在1500-1800 $^{\circ}\text{C}$,其中,炭化温度为800-1000 $^{\circ}\text{C}$,而石墨化温度选择为低于胶囊层金属的熔点即可。

[0013] 本发明还提供一种球形高温相变储热元件,包括:由多个相变材料微球形成的核心;包围该核心的基体石墨层。

[0014] 相变材料微球的直径为500~2000 μm 。

[0015] 基体石墨层的厚度为2-8 mm 。

[0016] 球形高温相变储热元件的外直径为30-80 mm 。

[0017] 本发明提供的球形高温相变储热元件所采用的石墨材料(熔点3000 $^{\circ}\text{C}$,热导率50-200 W/mK)比金属(熔点2000 $^{\circ}\text{C}$ 左右,热导率100-200 W/mK)更耐高温、耐腐蚀,从而使得储热元件的封装材料和高温相变材料能够更好地兼容并具有良好的热循环性能,而且,石墨材料比金属的热导率高,从而使得本发明提供的球形高温相变储热元件具有高的换热效率,另外,本发明提供的球形高温相变储热元件的核心由多个相变材料微球形成,装载的相变材料更多,从而使得本发明提供的球形高温相变储热元件具有高的储热密度,从而最终提供一种有效的封装高温相变材料的元器件。另外,本发明通过准等静压技术来获得高温相变储热元件,成品率高、质量稳定,适合工业化生产。优选地,通过控制步骤S3中的预压压力和步骤S4中的压制压力,本发明提供的球形高温相变储热元件的密度可以进行调控。

附图说明

[0018] 图1是根据本发明的球形高温相变储热元件的结构示意图;

[0019] 图2是根据本发明的球形高温相变储热元件的X射线成像图。

具体实施方式

[0020] 下面结合附图,给出本发明的较佳实施例,并予以详细描述。

[0021] 实施例1(内部微胶囊为Cu/PyC/SiC,外壳层为石墨粉和黏结剂)

[0022] S1、提供相变材料微球:通过高温流化床化学气相沉积法制备得到由内至外依次为Cu/PyC/SiC的金属储热微胶囊;

[0023] S2,提供石墨化前驱体,用来作为最外壳层石墨的原料,并作为相变胶囊颗粒的包覆材料及压制前的预混材料:将石墨粉与酚醛树脂按质量比4:1的比例混捏、挤条切粒、破碎、筛分成平均粒径为20 μ m的基体石墨粉。;

[0024] S31,微胶囊与石墨粉预混:在包衣机内装入1Kg金属储热微胶囊,以150r/min转速转动,从上部喷洒酒精润湿胶囊,同时喷撒步骤S2制得的石墨粉,在胶囊表面包覆一层厚度约200 μ m的上述基体石墨粉;S32,将石墨粉与包覆石墨层后的微胶囊按质量百分1:9的比例预混,用于弥散分散颗粒,防止压制时颗粒直接接触,互相挤压造成破损,得到预混料,然后将预混料放入准等静压硅胶模具中,以100MPa的成形压力预压成球形;

[0025] S4,终压成形:再次采用准等静压工艺在上述预压球坯外包压一层致密基体石墨,石墨粉为步骤S2制得的基体石墨粉,成形压力为300MPa,得到高温相变储热元件球坯;

[0026] S5,热处理:包括炭化处理和石墨化处理。对于熔点较高、热膨胀系数低的胶囊层热解碳和SiC,炭化温度为800 $^{\circ}$ C,石墨化温度为2000 $^{\circ}$ C。得到最终的高温相变储热元件。

[0027] 组装的高温相变储热元件如图1所示,包括:由多个相变材料微球形成的核心2;包围该核心的基体石墨层1。其X射线成像结果如图2所示。

[0028] 实施例2(内部微胶囊为Cu/PyC/SiC,外壳层为MCMB粉体)

[0029] S1、提供相变材料微球:通过高温流化床化学气相沉积法制备得到由内至外依次为Cu/PyC/SiC的金属储热微胶囊;

[0030] S2,提供石墨化前驱体,用来作为最外壳层石墨的原料,并作为相变胶囊颗粒的包覆材料及压制前的预混材料:将平均粒径为20 μ m的中间相炭微球除水干燥后备用;

[0031] S31,微胶囊与中间相炭微球预混:在包衣机内装入1Kg金属储热微胶囊,以150r/min转速转动,从上部喷洒酒精润湿胶囊,同时喷撒步骤S2制得的中间相炭微球粉体,在胶囊表面包覆一层厚度约200 μ m的上述中间相炭微球粉体;S32,将中间相炭微球与包覆石墨层后的微胶囊按质量百分1:9的比例预混,用于弥散分散颗粒,防止压制时颗粒直接接触,互相挤压造成破损,得到预混料,然后将预混料放入准等静压硅胶模具中,以100MPa的成形压力预压成球形;

[0032] S4,终压成形:再次采用准等静压工艺在上述预压球坯外包压一层致密基体石墨,前驱体为步骤S2制得的中间相炭微球,成形压力为300MPa,得到高温相变储热元件球坯;

[0033] S5,热处理:包括炭化处理和石墨化处理。对于熔点较高、热膨胀系数低的胶囊层热解碳和SiC,炭化温度为800 $^{\circ}$ C,石墨化温度为2000 $^{\circ}$ C。得到最终的高温相变储热元件。

[0034] 以上所述的,仅为本发明的较佳实施例,并非用以限定本发明的范围,本发明的上述实施例还可以做出各种变化。即凡是依据本发明申请的权利要求书及说明书内容所作的简单、等效变化与修饰,皆落入本发明专利的权利要求保护范围。本发明未详尽描述的均为常规技术内容。

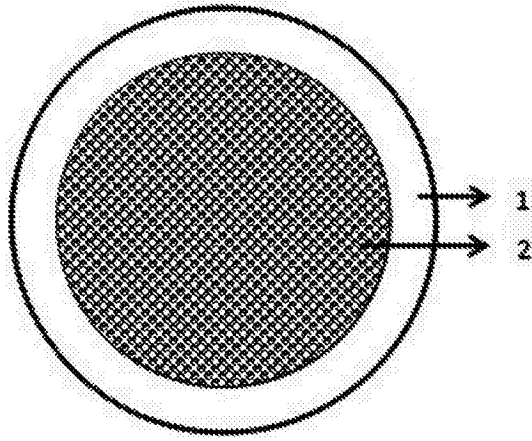


图1

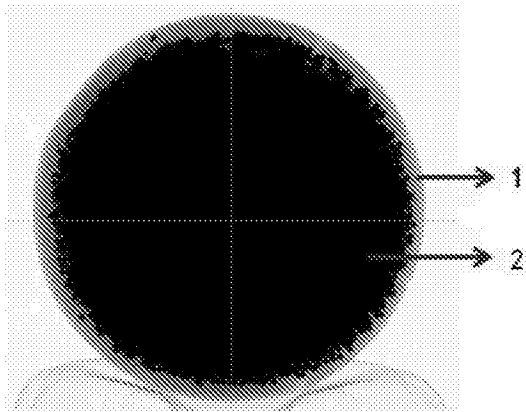


图2