



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107210499 A

(43)申请公布日 2017.09.26

(21)申请号 201680008855.6

(22)申请日 2016.02.03

(30)优先权数据

14/614,223 2015.02.04 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.08.04

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/016360 2016.02.03

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/126817 EN 2016.08.11

(71)申请人 全球网络视野有限责任公司

地址 美国华盛顿

(72)发明人 M·哈特曼 J·凯立

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 谭冀

(51)Int.Cl.

H01M 10/60(2006.01)

H01M 10/659(2006.01)

H05K 7/20(2006.01)

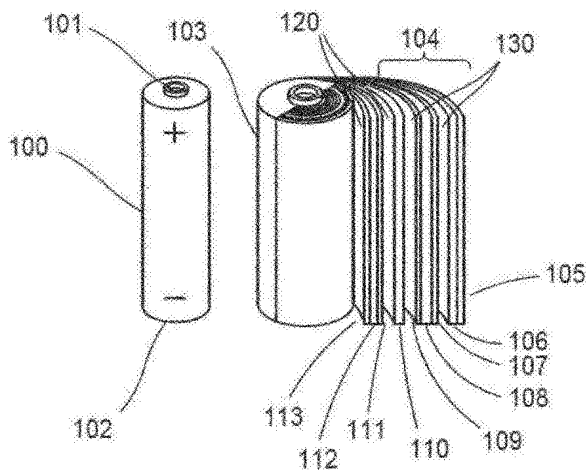
权利要求书4页 说明书69页 附图39页

## (54)发明名称

用于电化学装置热管理的系统、结构与材料

## (57)摘要

本发明的公开内容提供用于电化学单元的热管理与保护的壳体 and 材料。该壳体可包括构造成与电化学单元的至少一部分外表面物理接触的内表面。该内表面在室温下可以基本上为固体。该壳体也可包括本身含两种或更多种温度管理材料的聚合物基质。该两种或更多种温度管理材料中的至少一种可包括潜热为至少5J/g和转变温度为0℃至100℃的微囊化相变材料,且该两种或更多种温度管理材料中的至少另一种可包括弹性体材料。该聚合物基质可以是基本上均匀的。



1. 用于电化学单元的热管理与保护的壳体, 该壳体包含:  
构造成与电化学单元的至少一部分外表面物理接触的内表面, 其中该内表面在室温下基本上为固体;  
含两种或更多种温度管理材料的聚合物基质, 该两种或更多种温度管理材料中的至少一种包含:  
潜热为至少5J/g和转变温度为0°C至100°C的微囊化相变材料, 且该两种或更多种温度管理材料中的至少另一种包含弹性体材料, 其中该聚合物基质是基本上均匀的。
2. 权利要求1的壳体, 其中该微囊化相变材料是聚合物相变材料。
3. 权利要求2的壳体, 其中该相变材料是官能聚合物相变材料。
4. 权利要求1的壳体, 其中该内表面被构造成与标准尺寸的可商购的电化学单元接合, 且该弹性体材料具有热弹性和回弹性的性能, 使得在电化学单元的多个充电和放电循环之后在该内表面和电化学单元的外表面之间维持接合。
5. 权利要求1的壳体, 进一步包含:  
含一种或多种温度管理材料的第二聚合物基质, 其中第二聚合物基质在该含两种或更多种温度管理材料的聚合物基质上形成层。
6. 权利要求1的壳体, 其中壳体包含圆柱形套管。
7. 权利要求1的壳体, 其中壳体包含膜。
8. 权利要求1的壳体, 其中壳体的肖氏A硬度大于85且肖氏D硬度大于25 (根据ASTM D2240)。
9. 权利要求1的壳体, 其中壳体的挠曲模量大于15磅/英寸<sup>2</sup>且断裂伸长率大于20%。
10. 权利要求1的壳体, 进一步包含置于壳体的内表面和电化学单元的一部分外表面之间的凝胶。
11. 权利要求1的壳体, 其中该壳体的外表面与第二壳体物理接触。
12. 权利要求1的壳体, 其中该聚合物基质以平均0.05至1.0个交联/聚合物链进行交联。
13. 权利要求1的壳体, 其中该相变材料的潜热含量大于10J/g且小于60J/g。
14. 权利要求1的壳体, 其中壳体进一步包含一种或多种添加剂, 所述添加剂选自阻燃添加剂、能量传导添加剂、导热添加剂、防水添加剂、成核剂和抗氧化剂。
15. 权利要求1的壳体, 其中壳体进一步包含反射性隔绝层。
16. 用于电化学单元的热管理与保护的壳体, 该壳体包含:  
构造成与电化学单元的至少一部分外表面物理接触的内表面, 其中该内表面在室温下基本上为固体;  
含两种或更多种温度管理材料的聚合物基质, 该两种或更多种温度管理材料中的至少一种包含:  
潜热为至少5J/g和转变温度为0°C至100°C的聚合物相变材料, 且该两种或更多种温度管理材料中的至少另一种包含弹性体材料, 其中该聚合物基质是基本上均匀的。
17. 权利要求16的壳体, 其中该聚合物相变材料是官能聚合物相变材料。

18. 权利要求16的壳体,其中内表面被构造成与标准尺寸的可商购的电化学单元接合,且该弹性体材料具有热弹性和回弹性的性能,使得在电化学单元的多个充电和放电循环之后在该内表面和电化学单元的外表面之间维持接合。

19. 权利要求16的壳体,进一步包含:

含一种或多种温度管理材料的第二聚合物基质,其中第二聚合物基质在该含两种或更多种温度管理材料的聚合物基质上形成层。

20. 权利要求16的壳体,其中壳体包含圆柱形套管。

21. 权利要求16的壳体,其中壳体包含膜。

22. 权利要求16的壳体,其中壳体的肖氏A硬度大于85且肖氏D硬度大于25(根据ASTM D2240)。

23. 权利要求16的壳体,其中壳体的挠曲模量大于15磅/英寸<sup>2</sup>且断裂伸长率大于20%。

24. 权利要求16的壳体,进一步包含置于壳体的内表面和电化学单元的一部分外表面之间的凝胶。

25. 权利要求16的壳体,其中该壳体具有与第二壳体物理接触的外表面。

26. 权利要求16的壳体,其中该聚合物基质以平均0.05至1.0个交联/聚合物链进行交联。

27. 权利要求16的壳体,其中该相变材料的潜热含量大于10J/g且小于60J/g。

28. 权利要求16的壳体,其中壳体进一步包含一种或多种添加剂,所述添加剂选自阻燃添加剂、能量传导添加剂、导热添加剂、防水添加剂、成核剂和抗氧化剂。

29. 权利要求16的壳体,其中壳体进一步包含反射性隔绝层。

30. 用于电化学单元组的热管理与保护的容器,其被构造成与多个电化学单元物理接触,其中:

该容器在室温下基本上为固体且包含:

含两种或更多种温度管理材料的聚合物基质,

该两种或更多种温度管理材料中的至少一种包含:潜热为至少5J/g和转变温度为0℃至100℃的微囊化相变材料,且

该两种或更多种温度管理材料中的至少另一种包含弹性体材料;

其中该聚合物基质是基本上均匀的。

31. 权利要求30的容器,其中该容器包含多个互连的套管。

32. 权利要求30的容器,其中该微囊化相变材料是聚合物相变材料。

33. 权利要求32的容器,其中该聚合物相变材料是官能聚合物相变材料。

34. 权利要求30的容器,其中该聚合物基质在多个电化学单元周围收缩缠绕。

35. 权利要求30的容器,进一步包含置于容器的内表面和一个或多个电化学单元的一部分外表面之间的凝胶。

36. 权利要求30的容器,其中容器包含膜。

37. 权利要求30的容器,进一步包含一种或多种添加剂,所述添加剂选自阻燃添加剂、能量传导添加剂、导热添加剂、防水添加剂、成核剂和抗氧化剂。

38. 便携式电化学单元供电装置,其包括:

一个或多个电化学单元;

用于该一个或多个电化学单元的壳体,其包含:

构造成与电化学单元的至少一部分物理接触的内表面,其中该内表面在室温下基本上为固体;

含两种或更多种温度管理材料的聚合物基质,

该两种或更多种温度管理材料中的至少一种包含:潜热为至少5J/g和转变温度为0°C至100°C的微囊化相变材料,且

该两种或更多种温度管理材料中的至少一种包含弹性体材料;

其中该聚合物基质是基本上均匀的。

39. 权利要求38的电化学单元供电装置,其中该装置是动力工具。

40. 车辆,它包含:

由电化学单元组供电的至少一种部件和

构造成与多个电化学单元物理接触的容器,其中:

该容器在室温下基本上为固体且包含:

含两种或更多种温度管理材料的聚合物基质,

该两种或更多种温度管理材料中的至少一种包含:潜热为至少5J/g和转变温度为0°C至100°C的微囊化相变材料,且

该两种或更多种温度管理材料中的至少另一种包含弹性体材料,

其中该聚合物基质是基本上均匀的。

41. 用于电化学单元的热管理的壳体,该壳体包含:

构造成与电化学单元的至少一部分外表面物理接触的内表面,和

复合聚合物相变材料,所述复合聚合物相变材料包含聚醚多元醇和一种或多种支化剂或交联剂,其中当支化剂或交联剂与聚醚多元醇反应时,该支化剂或交联剂改变聚醚多元醇的链长。

42. 权利要求41的壳体,其中聚醚多元醇包括聚乙二醇。

43. 权利要求41的壳体,其中交联剂或扩链剂包括支化的交联剂或扩链剂。

44. 用于电化学单元热管理的复合聚合物材料,该复合聚合物材料包含:

构造成与电化学单元的至少一部分物理接触的交联聚醚多元醇相变材料。

45. 权利要求44的复合聚合物材料,进一步包含:

交联剂或扩链剂之一与多元醇,其比率为约0.5:1至1.5:1。

46. 权利要求45的复合聚合物材料,其中多元醇包括支化多元醇。

47. 权利要求45的复合聚合物材料,其中交联剂或扩链剂包括支化的交联剂或扩链剂。

48. 权利要求44的复合聚合物材料,其中该材料的转变温度为25°C至140°C,且潜热大于2J/g。

49. 权利要求44的复合聚合物材料,其中该材料是可机加工的。

50. 权利要求44的复合聚合物材料,其中该材料是可模塑的。

51. 权利要求44的复合聚合物材料,其中该材料是固-固相变材料。

52. 权利要求44的复合聚合物材料,其中该材料是阻燃剂。

53. 权利要求44的复合聚合物材料,进一步包含导热添加剂。

54. 权利要求53的复合聚合物材料,其中该材料的导热率大于单独的交联聚醚多元醇

导热率的1.5倍。

55. 权利要求45的复合聚合物材料,其中使用催化剂使多元醇和交联剂或支化剂反应。

56. 权利要求44的复合聚合物材料,进一步包含下述中的一种或多种:

水清除剂添加剂,

抗氧化剂添加剂,或

阻燃剂添加剂。

57. 用于电化学单元热管理的壳体,该壳体包含:

基本上均匀的交联聚醚多元醇相变材料,和

构造成接收一个或多个电化学单元的一个或多个贮器。

58. 权利要求57的壳体,其中在一个或多个电化学单元的多个充电和放电循环过程中,当与该一个或多个电化学单元结合使用时,与该一个或多个电化学单元的起始放电容量寿命相比,壳体延长了该一个或多个电化学单元的放电容量寿命。

59. 权利要求57的壳体,其中电化学单元当容纳在壳体内时能够比未容纳在壳体内的类似电化学单元更快地充电。

60. 用于一个或多个电化学单元的壳体,该壳体包含:

包含基本上均匀的交联聚醚多元醇相变材料的整体结构,该整体结构具有一个或多个开口,所述开口被构造成容纳与交联聚醚多元醇相变材料热接触的该一个或多个电化学单元。

## 用于电化学装置热管理的系统、结构与材料

### [0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求2015年2月4日提交的标题为“SYSTEMS, STRUCTURES AND MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE THERMAL MANAGEMENT”的美国专利申请No.14/614,223的优先权,为了所有合适的目的,其全部公开内容通过引用并入本文中,就如同它在本文中完全列出一样。

### 发明领域

[0003] 一般地,本发明的公开内容涉及通过管理其热性能,用于提高电化学装置的性能与安全性的系统、结构和组合物。

### [0004] 发明背景

[0005] 对可为便携式电子装置、动力工具、车辆部件和整个车辆本身供电的电化学装置(例如蓄电池和电容器)的需求持续增长。许多现代的蓄电池和双电层电容器系统(EDLCS)(其中多个蓄电池或电容器单元可彼此靠近封装)具有用于工作的高功率和能量密度需求。作为一个实例,因其能量密度、高电压和可忽略的记忆效应,锂离子(Li离子)、Li离子聚合物和Li离子液体蓄电池已经成为各种应用(尤其是便携式电子装置和机动车辆中)的流行选择。然而,Li离子蓄电池组的较大功率要求和增加的单元密度导致了较高的工作温度,尤其是在峰值载荷下。Li离子蓄电池以及大部分其他类型的商业电化学单元的化学装置易于在高温下劣化或老化,这导致在随后的充电/放电循环中快速的容量损失以及减少的总功率输出。

[0006] 众所周知,由蓄电池在充电和放电期间发出的热量对蓄电池的性能和寿命具有有害的影响。已知这一热量也可产生安全性危害。类似问题存在于其他种类的电化学单元中。就蓄电池性能和寿命而言,工作热量的增加可减少该性能和寿命,即使该热量不足以严重到产生安全性危害。例如,仅增加10-20°C即可使得蓄电池寿命明显减少。外部热条件可劣化蓄电池,但另外,蓄电池本身在工作中的重复充电和放电可引起明显的热量上升。在现有技术中,当前存在许多隔绝体,其试图减小在充电和放电期间的大温度上升,由此减少蓄电池寿命中的性能劣化且增加蓄电池系统的安全性。还存在具有保护单元避免外部损害的机械性质的蓄电池单元盖和套管。现有的盖、套管和隔绝体具有不同程度的有效性。

[0007] 现有的商业蓄电池单元和蓄电池组利用各种被动和主动冷却系统来管理由环境条件和单元工作二者产生的温度波动。主动和被动热管理系统两者依赖于热量远离单元表面的热转移,由此抑制核心温度上升且限制材料劣化。调控核心温度的有效性随单元表面有效转移热量的能力和蓄电池材料的固有热性质两者而变化。主动冷却方法包括强制控制对流、流化冷却、和加热管,其依赖于泵、风扇、散热器、和连结来发挥作用。这些系统所要求的设备可巨大、沉重且昂贵。尽管主动冷却方法可有效地将热量从表面移走(尤其在显著的热量生成期间),但其尺寸和复杂性在许多应用中(例如在便携式电子装置和工具中)具有限制性。

[0008] 就与蓄电池热量有关的安全性危害而言,众所周知,过热的单元可引起火灾和爆

炸,且随后产生有毒产物和气体,尤其在某些单元或其部件彼此直接接触时。随着依赖于蓄电池的消费性装置的数量增加,蓄电池的安全性愈加重要。消费者与其电话、膝上型电脑和其他便携式装置中的蓄电池物理接触日愈增加。另外,许多车辆部件和整个车辆现由蓄电池供电,且那些应用中的蓄电池的安全性需求尤其高。例如,因与飞机上的火灾有关的危险,用于向飞机部件供电的蓄电池组必须极具耐火性。作为另一实例,由蓄电池组供电的机动车辆因碰撞影响而具有损坏蓄电池组的风险。一个问题在于,过热可引起称为热失控的现象,其中一个单元的过热可引起其他附近单元过热,且组合效应立即以指数方式增加许多单元的温度,这可引起火灾或爆炸。为简单防止单元彼此物理接触,使用各种材料(例如PVC和硬纸板)制备的套管,但许多这种材料具有极少至没有抗热效应。需要与现有技术相比提供改进的保护与热管理的电化学单元壳体或套管。

#### [0009] 发明概述

[0010] 以下概述了示例的实施方案。在详细说明部分中更加充分地描述了这些和其他实施方案。然而,要理解,并不意图限制本发明的公开内容到这一发明概述中或者详细说明中描述的形式上。本领域技术人员可以意识到存在落在权利要求表达的本发明公开内容的精神和范围内的许多改变、等效物和替代结构。

[0011] 在一个方面中,提供用于电化学单元的热管理与保护的壳体。该壳体可包含构造成与电化学单元的至少一部分外表面的物理接触的内表面。该内表面在室温下可基本上为固体。该壳体也可包含本身含两种或更多种温度管理材料的聚合物基质。该两种或更多种温度管理材料中的至少一种可包括潜热为至少5J/g且转变温度为0°C至100°C的微囊化相变材料,且该两种或更多种温度管理材料中的至少另一种可包括弹性体材料。该聚合物基质可是基本上均匀的。

[0012] 在另一方面中,提供用于电化学单元的热管理与保护的另一壳体。该壳体可包含构造成与电化学单元的至少一部分外表面物理接触的内表面。该内表面在室温下可基本上为固体。该壳体也可包含本身含两种或更多种温度管理材料的聚合物基质。该两种或更多种温度管理材料中的至少一种可包含潜热为至少5J/g且转变温度为0°C至100°C的聚合物相变材料,且该两种或更多种温度管理材料中的至少另一种可包含弹性体材料。该聚合物基质可是基本上均匀的。

[0013] 在其他方面中,提供了构造成与多个电化学单元物理接触的用于电化学单元组的热管理与保护的容器。该容器在室温下可基本上为固体。壳体也可包含本身含两种或更多种温度管理材料的聚合物基质。该两种或更多种温度管理材料中的至少一种可包括潜热为至少5J/g且转变温度为0°C至100°C的微囊化相变材料,且该两种或更多种温度管理材料中的至少另一种可包含弹性体材料。该聚合物基质可是基本上均匀的。

[0014] 另一方面提供一种便携式电化学-单元-供电装置,它包含一个或多个电化学单元和用于一个或多个电化学单元的壳体。该壳体可包含构造成与电化学单元的至少一部分外表面物理接触的内表面。该内表面在室温下可基本上为固体。该壳体也可包含本身含两种或更多种温度管理材料的聚合物基质。该两种或更多种温度管理材料中的至少一种可包含潜热为至少5J/g且转变温度为0°C至100°C的微囊化相变材料,且该两种或更多种温度管理材料中的至少另一种可包含弹性体材料。该聚合物基质可是基本上均匀的。

[0015] 再一方面提供一种车辆,它包括由电化学组供电的至少一个部件,和构造成与多

个电化学单元物理接触的容器。该容器在室温下可基本上为固体。该壳体也可包含本身含两种或更多种温度管理材料的聚合物基质。该两种或更多种温度管理材料中的至少一种可包含潜热为至少5J/g且转变温度为0℃至100℃的微囊化相变材料,且该两种或更多种温度管理材料中的至少另一种可包含弹性体材料。该聚合物基质可是基本上均匀的。

[0016] 本发明公开内容的再一其他方面提供用于电化学单元的热管理的壳体。该壳体可包含构造成与电化学单元的至少一部分外表面物理接触的内表面,以及含聚醚多元醇和一种或多种支化剂或交联剂的复合聚合物相变材料。当支化剂或交联剂与聚醚多元醇反应时,该支化剂或交联剂可改变聚醚多元醇的链长且可改变聚醚多元醇的起始熔点与潜热。

[0017] 另一方面提供用于电化学单元热管理的复合聚合物材料。该复合聚合物材料可包含构造成与电化学单元的至少一部分物理接触交联聚醚多元醇相变材料。

[0018] 在另一方面中,本发明的公开内容提供用于电化学单元热管理的壳体。该壳体可包含基本上均匀的交联聚醚多元醇相变材料,和构造成接收一个或多个电化学单元的一个或多个贮器(receptacle)。

[0019] 进一步地,本发明公开内容的另一方面提供用于一个或多个电化学单元的壳体。该壳体可包含含有基本上均匀的交联聚醚多元醇相变材料的整体结构,该整体结构具有构造成容纳与该交联聚醚多元醇相变材料热接触的该一个或多个电化学单元的一个或多个开口。

[0020] 本文描述了本领域普通技术人员会意识到的许多额外的方面和实施方案。

[0021] 附图简述

[0022] 当结合附图,通过参考下述详细说明和所附权利要求,本发明公开内容的各种目的和优点以及更加全面的理解是明显的且更加容易理解,其中:

[0023] 图1A示出了单个圆柱形蓄电池单元的示意图;

[0024] 图1B示出了单个棱柱形蓄电池单元的示意图;

[0025] 图1C示出了单个圆柱形电容器单元的示意图;

[0026] 图1D示出了单个棱柱形电容器单元的示意图;

[0027] 图1E示出了圆柱形蓄电池单元及其内部保护部件的高层次示意图;

[0028] 图2A-2D示出了在壳体內的现有技术蓄电池组;

[0029] 图3示出了弹性体的高层次视图;

[0030] 图4A示出了根据本发明公开内容的一个实施方案的空的圆柱形壳体和圆柱形壳体內的单元;

[0031] 图4B示出了根据本发明公开内容的一个实施方案的空的矩形壳体和矩形壳体內的矩形或棱柱形单元。

[0032] 图4C示出了根据本发明公开内容的可容纳多个电化学单元的壳体的各种实施方案。

[0033] 图4D示出了根据本发明公开内容的可容纳多个电化学单元的壳体的额外的矩形实施方案。

[0034] 图5A示出了围绕蓄电池单元的壳体的套管实施方案的俯视图;

[0035] 图5B示出了围绕蓄电池单元的壳体的带(tape)实施方案的俯视图;

[0036] 图6A-6C示出了根据本发明公开内容的一些实施方案的热管理材料的实施方案;



- [0037] 图7-10D示出了官能聚合物相变材料的各种实施方案；
- [0038] 图11示出了与无规分布的聚合物相比，精确支化的聚合物的一个实施方案；
- [0039] 图12是描绘各种共聚物的峰值熔点的图表；
- [0040] 图13是描绘各种共聚物的结晶热的图表；
- [0041] 图14是描绘各种共聚物的潜热和熔点的图表；
- [0042] 图15A和15B示出了结合本发明公开内容的各方面使用的微囊的细节；
- [0043] 图16A-16C示出了可结合本发明公开内容的各方面使用的各种分层实施方案；
- [0044] 图17是阐述在蓄电池单元中容量随着时间而劣化的图表；
- [0045] 图18是阐述本发明公开内容的实施方案如何降低正在放电的单元的工作温度的图表。
- [0046] 图19是阐述在测试本发明公开内容的实施方案的实验中单元的表面温度的图表；
- [0047] 图20是阐述在图19中所阐述的实验中单元的放电容量保持率的图表；
- [0048] 图21是测试当在本发明公开内容的温度管理壳体内部充电和放电时的电化学单元的性能特征的实验的示意图。
- [0049] 图22是显示在该实验过程中图21的单元温度的图表。
- [0050] 图23是显示在该实验过程中图21的单元温度的另一图表。
- [0051] 图24示出了阐述在具有不同导热性能的壳体内的各位置处的温度的图表。
- [0052] 图25是显示与不具有壳体的对照单元相比，在根据本发明公开内容的实施方案的壳体内单元的放电容量保持率的图表。
- [0053] 本文公开了其他实施方案和方面，其中包括在整个说明书当中描述并阐述的各种附图和工艺说明。
- [0054] 详细说明
- [0055] 在本说明书当中，提到使用各种材料、组合、化学制剂和其他方面，它们可以在各种组合中使用，以形成根据本发明公开内容的各方面的一种或多种材料、终产品、或组合物。对于本领域技术人员以及美国专利局和全世界专利局的审查部门二者来说，应当理解，本文包括材料，实施例和其他实施方案列表的每一种，以便教导本领域技术人员：它们可结合到各种备选的实施方案内，且不要求这些单独特征的特定的要求排列。本文中列出的权利要求，以及对这些权利要求的任何潜在的日后修改，可包括这些材料、范围和其他备选方案的一种或多种组合，且没有脱离本文描述的公开内容的精神和范围。特别地，设想了本领域技术人员针对本文公开的特征的任何组合会意识到且在书面说明中找到充足的支持，不管在单个实施例或实施方案中描述，还是在书面说明的不同部分中描述。具体地起草这些各种实施例和任选方案的说明，以符合美国专利法35 U.S.C. §112，欧洲专利法Article 123 (2)，以及涉及书面说明充分公开的其他类似国家法律。
- [0056] 应当清楚地理解，通过在本说明书的随后部分中提供具体组合物和方法的实施例，申请人并不意欲限制权利要求的范围到这些具体组合物任何一个。相反，预期可使用本文描述的官能团、相变材料、和制品的任何组合，以实现本发明公开内容的新颖方面。权利要求并不意欲限制到本发明公开内容或者并入本文的任何公开内容中描述的任何具体化合物。
- [0057] 本发明的公开内容提供与电化学单元的热管理有关的材料、装备、装置、系统、方

法和制造方法的各种说明。电化学单元是一个宽的种类,其公知类型包括蓄电池和电容器。术语“电化学单元”,“蓄电池”,“电容器”和它们的复数以及变体在本发明公开内容当中可以互换使用。常常使用术语“单元”指代单一的封闭式电化学单元,其含有但不限于电极(例如阳极和阴极)和电解质,且用于表示可由一个或多个化学相互作用产生电能或者由电能促进一个或多个化学相互作用的装置。许多类型的蓄电池是已知的,且在本发明公开内容通篇中,为了阐述以及参考目的,将描绘某些流行的可商购的蓄电池。许多类型的电容器是已知的,且在本发明公开内容通篇中也将描绘某些流行的可商购的电容器,例如双电层电容器或超级电容器。也常常使用术语“组”(常常为“蓄电池组”),指代具有连接在一起的端子的一组封闭式单元。对于本发明公开内容的目的来说,将使用术语“单元”指代单个电化学单元(例如蓄电池或电容器单元),且使用术语“组”指代具有连接的端子的多个单元的配置。将使用术语“电化学装置”,更广义地指代一个或多个电化学单元,它们可以或者可以没有以组配置。尽管在本发明公开内容通篇中的许多实施例可以指代具体地在某些应用中的蓄电池单元,但要理解这些实施例不是限制,且在脱离本发明公开内容范围的情况下,同样可用于其他类型的电化学单元。随后在本发明公开内容中将讨论本发明公开内容的方面可与之一起使用的单元和组的具体构造的实例。

[0058] 管理电化学装置的热性能的已有材料的一个问题是,它们不必然经构造用于抗冲击性。已有材料的另一问题是,它们没有被设计为紧密地配合电化学装置。后一问题部分是由于下述事实导致的:电化学装置以多种尺寸和形状出现,且甚至在给定构造内也存在显著的尺寸变化。例如,18650锂离子单元可广泛获得,且以标称的直径18.6mm×长度65.2mm的尺寸出现,但直径可以变化0.5-1mm,这取决于制造者。这样的尺寸变化可能产生问题:若在单元表面和套管之间存在任何空气间隙,则该空气间隙充当隔绝体,且可事实上增加单元温度,这将在本发明公开内容通篇中更加详细地讨论。

[0059] 被动冷却系统典型地是指使用材料将热量转移远离热源。与较早期描述的主动系统相比,被动系统典型地设计简单且不需要机械设备和额外的能量(capacity)来向其供电。一种用于管理热耗散的有效种类的被动系统牵涉使用潜热储存材料,通常称为相变材料。然而,因当前可获得的材料性能的缺陷,在商业单元和蓄电池中应用相变材料已最少化。这些缺陷导致差的热转移/储存和严格的应用需求。已知在各种工业中使用相变材料(PCM)来储存和释放热量。PCM是在材料相变期间吸收和储存热量的潜热储存材料。PCM(微囊化的或未加工的)的各种形式和组合物的用途,其制造方法及其应用已经广泛公开于诸如纺织品和织物、建筑隔绝和电子装置等领域中。例如,参见美国专利No.8,587,945,“Systems Structures and Materials for Electronic Device Cooling”,通过引用将其全文并入本文。进一步地,已知使用PCM来管理蓄电池的热性能。例如,参见美国专利No.7,270,910,“Thermal Management Systems for Battery Packs”,它公开了分散在凝胶内用于冷却蓄电池的PCM。此外,参见美国专利No.6,942,944,“Battery System Thermal Management”,它公开了完全使用PCM填充蓄电池组内的空间。然而,前面公开的系统,组合物或方法不能适当地解决以下问题:不同蓄电池的尺寸、空气间隙、材料本身需要不同尺寸、使用和运输便利性、防水性、抗腐蚀性、耐火性和抗冲击性。此外,可改进现有组合物本身的热管理性能。因此,需要补救这些缺陷。

[0060] 已知良好的热管理材料应当具有高的导热率,高的比热容,高的潜热容量,高度多

变的热容,低的热膨胀系数,低的空气含量,良好的间隙-填充,良好的表面润湿和粘合,和良好的流变性。

[0061] 本发明公开内容的一个方面是一种或多种PCM可在另一温度管理材料(TMM)的基质内分散,并在单独的电化学单元周围形成为紧密的壳体或套管。在本发明公开内容通篇中,含有一个或多个分散的PCM的TMM壳体可以称为PCM-TMM壳体或套管,或者称为TMM-PCM壳体或套管。在一些实施方案中,术语PCM-TMM或TMM-PCM可以指代主要包含PCM且具有非常少的非-PCM TMM的壳体或套管,或者反之亦然。在其中电化学单元为圆柱形的一些实施方案中,套管可以在两个端部开放,以允许单元的正极和负极端子暴露。在例如其中电化学单元是棱柱形或袋形且两个端子位于一端的其他实施方案中,套管或其他壳体可以在一端闭合。

[0062] 本发明公开内容的另一方面是套管或壳体在室温下和在正常电化学装置工作(排除例如长期暴露于火)的基本上所有温度范围下可以是固体。形成由在固体TMM基质内分散的一种或多种PCM制成的紧密套管的优点是,套管可以容易输送并施加到单独的单元。具有分散的PCM的固体TMM的已知性能包括:它们是非腐蚀性、无毒和化学惰性的,从而使得它们容易处理。结果,在电化学单元或者含有电化学装置的终产品的制造工艺内,就何时与何地可施加套管存在较大的灵活性。例如,蓄电池单元制造者本身可施加套管,或者终产品制造者可施加套管。拥有电化学装置的最终使用者甚至可施加套管到用过的电化学装置,以延长该装置的能力和寿命。

[0063] 本发明公开内容的另一方面是,固体套管可形成为单独-单元-尺寸元件或者形成为配合特定电化学装置的构造而预成形的套管。在本发明公开内容通篇中将更加详细地讨论这种构造的实例。单独-单元-尺寸套管的优点是:若它被热或冲击损坏,即使在电池组内的其他单元或套管没有被损坏,则它可被移除和更换。也可由宽范围的使用者和工业来实施单独-尺寸的套管,因为所需套管的数量可以按照比例放大和缩小。由于这些优势,由材料例如塑料、PVC或金属制造的单独-单元-尺寸的套管已经在现有技术中使用。然而,在固体套管构造中没有使用过PCM。PCM-填充的凝胶也已经在现有技术中使用过。与使用PCM-填充的凝胶相比,这一固体套管提供优点,在蓄电池组内提供热管理,例如如前面在本发明公开内容中提到的美国专利No.7,270,910中所讨论的。PCM凝胶可能难以运输和施加,且可能限制到在制造工艺内的某些步骤中使用。必然需要将凝胶封闭在围绕电化学单元或组的容器内,且这一容器将可能需要具体地针对电化学装置的特定构造来制造。

[0064] 类似地,单独-单元-尺寸的套管相比于用PCM简单地填充电化学组的单元内部之间的间隙空气空间可具有优点,所述PCM有时是固体且有时是液体,如在本发明公开内容中前面提到的美国专利No.6,942,944中描述的。例如,在电化学电池组中填充间隙空间可能要求在制造工艺中使用注射或倾倒,这将限制在制造工艺中应用于某些步骤。PCM的这种应用不如单独的固体套管多样化或者可扩展。

[0065] 针对具体的电化学组而构造的预成形的整体套管组也可提供优点。例如,可使一组单独的套管在制造期间彼此连接,以允许多个单元共用相同的结构材料。整体套管组可每列包括8个套管,或者每区块包括64个套管,仅作为两个非限制性实例。可有益地制造用于特定商业应用的这些构造的套管,例如用于特定种类的消费性电子装置中的标准蓄电池组尺寸。

[0066] 本发明公开内容的另一方面是固体套管可具有弹性体性能。也就是说,基质TMM本身和/或PCM本身可拉伸,以便确保与单独的蓄电池单元的紧密接触,即使“标准”尺寸的商业蓄电池单元在尺寸上与其他标准单元具有轻微的变化。另外,这些弹性体性能可包括热弹性和回弹性或记忆性。也就是说,当电化学单元本身的热量变化并引起单元的物理膨胀和收缩时,套管可随之膨胀和收缩,以便保持紧密接触。这类弹性体性能具有若干优点。一个优点是减少套管和单元表面之间的空气间隙,这因弹性体性能导致可通过维持非常紧密的接触来实现。减少空气间隙是一个优点,因为空气是热量远离热源的不良导体。若空气被捕获在蓄电池单元和任何周围材料之间,则该空气间隙可充当隔绝体,并且与若不存在周围材料相比,实际上引起电化学单元变得更加炽热。目前,使用塑料,PVC和金属套管保护且隔绝电化学装置。不仅就热耗散性能来说,这些材料不如PCM,而且另外它们不具有最小化空气间隙影响的弹性体性能。当这些材料膨胀和收缩并丧失与单元表面接触时,空气间隙实际上可以增加,且围绕单元的热量可以增加,由此进一步造成单元和套管随时间流逝而劣化。

[0067] 本发明公开内容的再一方面是,含凝胶或油脂的TMM和或PCM可与固体套管结合使用,以便促进套管的施加和增加套管与单元之间的接触。由于凝胶和油脂处于液态,因此,它们可以膨胀和收缩,并流动到可具有微细间隙的单元与套管之间的区域。弹性体套管和凝胶或油脂的组合进一步减少空气间隙的存在。通过弹性体性能和/或凝胶和油脂实现的紧密配合的另一优势是单元的外侧和TMM之间的接触可提供单元总体温度的均匀性。也就是说,一些单元通常可生成热点,这意味着单元的一部分比另一部分炽热得多。这种热点可导致单元劣化。紧密接触的PCM-TMM套管可耗散由热点生成的热量到与热点直接接触的PCM-TMM上并将热量转移到不与热点直接接触的PCM-TMM。结果,整个单元的温度和整个单元周围的温度可保持基本上均匀。

[0068] 本发明公开内容的另一方面是PCM-TMM壳体可在极冷气候环境内保持单元温暖。已知极冷可引起蓄电池单元更加快速地放电并丧失容量,因为单元的内部化学组成受到干扰。由于PCM是潜热储存材料,因此它们可以将制品与热量损失隔绝,并升高对于产生有害效果所必需的温度。在一些实施方案中,提供保护免于极冷的PCM层可以与耗散过量热量的层结合。在本发明的公开内容通篇中将描述将电化学装置与极冷隔绝所必需的PCM性能的各种范围。或者,为了吸收过量热量的目的,TMM壳体可主要含有PCM,但为了保护免于过度寒冷,也可包括单向隔绝体,例如反射层或反射隔绝体。

[0069] 本发明公开内容的再一方面是套管或壳体可具有耐腐蚀、防水、阻燃或抗冲击的性能。这些方面可包括用于PCM、TMM或这二者的添加剂。本发明的公开内容中将进一步详细地讨论这种性能在用于蓄电池单元和蓄电池组的应用中的优点。

[0070] 本发明公开内容的另一方面提供一种套管或壳体,它包括在整个套管或壳体结构当中均一、基本上均匀组成的含交联聚醚多元醇的特定种类的PCM-TMM。这些交联聚醚多元醇可包括聚乙二醇(PEG)或聚环氧乙烷(PEO),以形成具有潜热储存性能和耐火性能的形状稳定、可模塑和可机加工的壳体。各种扩链剂可与聚醚多元醇反应,以便实现交联,交联将允许调节链长,且因此调整聚醚多元醇的分子量。在本发明的公开内容中将进一步详细地描述本发明的许多实施方案及其优点。

[0071] 本发明公开内容的许多方面涉及导热率。导热率,或者热量跨越材料转移的速率

且表达为瓦特/米·开氏度 ( $W/(m \cdot K)$ ) 或  $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ , 通过自由电子或晶体晶格振动 (声子) 的流动来控制。在金属中, 传导率主要是自由电子导致的, 而对于非金属来说, 它主要是由于声子传输导致的。取决于材料类型, 温度, 材料相, 杂质等, 导热率可以变化。例如, 当冰 (在  $0^\circ\text{C}$  下的导热率为  $2.18W/(m \cdot K)$ ) 融化成液体水 (在  $0^\circ\text{C}$  下的导热率为  $0.58W/(m \cdot K)$ ) 时发生导热率的变化。另一实例是对于纯晶体物质来说, 可沿着不同的晶轴, 显示出不同的导热率, 这是沿着给定晶轴声子耦合具有差异导致的。塑料的导热率强烈地取决于聚合物内的结晶度的程度 (结晶聚合物的各向异性)。这主要是由于沿着晶体轴有效、但在无定形区域内或者在其他方向上通过各种散射工艺显著下降的声子传输 (流动晶格振动能) 导致的。

#### [0072] 定义

[0073] 下述定义应用到针对本发明公开内容的各方面描述的各种要素上。这些定义同样可在本文中扩展。

[0074] 本文中所使用的术语“单分散”是指就一组性能来说, 基本上均一。因此, 例如一组单分散的微囊可以是指这种微囊在尺寸分布模式 (例如尺寸分布平均值) 周围具有窄的尺寸分布。进一步的实例是具有类似分子量的一组聚合物分子。

[0075] 本文中所使用的术语“潜热”是指当材料经历两种状态之间的转变时其吸收或释放的热量的量。因此, 例如潜热可以指代当材料经历液态和结晶固态、液态和气态、结晶固态和气态、两种结晶固态、或者结晶态和无定形态之间的转变或其任何组合时, 吸收或释放的热量的量。

[0076] 本文中所使用的术语“转变温度”是指材料经历两种状态之间的转变时的近似温度。因此, 例如, 转变温度可以是指材料经历液态和结晶固态、液态和气态、结晶固态和气态、两种结晶固态、或者结晶态和无定形态之间的转变时的温度。无定形材料经历玻璃态和橡胶态之间的转变时的温度也可称为材料或其组合的“玻璃化转变温度”。

[0077] 本文中所使用的术语“相变材料”是指有能力吸收或释放热量, 在温度稳定范围处或者温度稳定范围内调节热量转移的材料。温度稳定范围可包括具体的转变温度或者转变温度范围。这允许在这一转变范围内调节热量转移或者导热率。在一些情况下, 相变材料可以在当相变材料吸收或释放热量时的时间段期间 (典型地当相变材料经历两种状态之间的转变时) 能抑制热量转移。这一作用典型地是短暂的且会发生一直到在加热或冷却工艺过程中相变材料的潜热被吸收或释放。可储存或从相变材料中除去热量, 和相变材料典型地可以有效地通过发射或吸收热量的来源“再补充 (recharge)”。对于某些实施方式来说, 相变材料可以是两种或更多种材料的混合物。通过选择两种或更多种不同材料并形成混合物, 可针对任何所需应用来调节温度稳定范围。当掺入到本文描述的制品内时, 所得混合物可显示出两个或更多个不同的转变温度, 或者单一的改变的转变温度。

[0078] 本文中所使用的术语“聚合物”是指包括一组大分子的材料。在聚合物内包括的大分子可以相同或者可以在某些方式上彼此不同。大分子可具有任何的各种骨架结构, 且可包括一类或多类单体单元。特别地, 大分子可具有线性或非线性的骨架结构。非线性的骨架结构的实例包括支化骨架结构 (例如星形支化, 梳形支化或枝状体支化的那些) 和网络骨架结构。在均聚物内包括的大分子典型地包括一类单体单元, 而在共聚物内包括的大分子典型地包括两类或更多类的单体单元。共聚物的实例包括统计共聚物、无规共聚物、交替共聚物、周期性共聚物、嵌段共聚物、径向共聚物、和接枝共聚物。在一些情况下, 可通过添加一

组官能团,例如酸酐基团,氨基及其盐,N-取代的氨基,酰胺基,羰基,羧基及其盐,环己基环氧基,环氧基,缩水甘油基,羟基,异氰酸酯基,脲基,醛基,酯基,醚基,烯基,炔基,硫醇基,二硫化物基,甲硅烷基或硅烷基,基于乙二醛的基团,基于氮吡啶的基团,基于活性亚甲基化合物或其他b-二羰基化合物(例如,2,4-戊二酮,丙二酸,乙酰丙酮,乙基丙酮乙酸酯,丙二酰胺,乙酰基乙酰胺及其甲基类似物,乙酰乙酸乙酯,和乙酰乙酸异丙酯)的基团,卤代基团,氢化物,或其他极性或H键合基团及其组合,来改变聚合物的反应性和官能度。可沿着聚合物在各种位置处添加这种官能团,例如无规或者规则地沿着聚合物分散,在聚合物端部,在可结晶侧链的侧部、端部或者任何位置上,作为聚合物的单独悬挂的侧基连接,或者直接连接到聚合物主链上。此外,聚合物可以能交联、缠结、形成网络、离子键合、共价键合或氢键合,以便在环境或加工条件下增加其机械强度或其抗降解性。如可以理解的,可提供具有不同分子量的各种形式的聚合物,因为聚合物的分子量可以取决于形成该聚合物所使用的加工条件。因此,聚合物可称为具有特定的分子量或者分子量范围。本文中提到的聚合物所使用的术语“分子量”可以指代聚合物的数均分子量,重均分子量,或熔体指数。

[0079] 聚合物(包括交联剂和胶黏剂所使用的那些聚合物)的实例包括聚羟基链烷酸酯,聚酰胺,多胺,聚酰亚胺,聚丙烯酸类(例如,聚丙烯酰胺,聚丙烯腈,以及甲基丙烯酸和丙烯酸的酯),聚碳酸酯(例如,聚双酚A碳酸酯和聚碳酸亚丙酯),聚二烯烃类(例如,聚丁二烯,聚异戊二烯,和聚降冰片烯),聚环氧化物(例如或者用胺、酸、醇等交联或者未交联的基于双酚A、双酚F、多官能缩水甘油基的环氧树脂),聚酯(例如,聚己内酯,聚己二酸乙二酯,聚己二酸丁二酯,聚琥珀酸丙二酯,基于对苯二甲酸的聚酯,和基于邻苯二甲酸的聚酯),聚醚(例如,聚乙二醇或聚环氧乙烷,聚丁二醇,聚环氧丙烷,聚甲醛或多聚甲醛,聚四亚甲基醚或聚四氢呋喃,和聚环氧氯丙烷),聚氟烃,甲醛聚合物(例如,脲-甲醛,三聚氰胺-甲醛,和苯酚甲醛可以是其单体或聚合形式,可具有一定程度的羟甲基化,醚化和/或烷基化),天然聚合物(例如,多糖,例如纤维素,甲壳素,壳聚糖和淀粉;木质素;蛋白质;和蜡),聚烯烃(例如,聚乙烯,聚丙烯,聚(1-丁烯)(polybutylene),聚丁烯(polybutene),和聚辛烯),聚亚苯基类,含硅聚合物(例如,聚二甲基硅氧烷,聚烷基硅氧烷和聚羧甲基硅烷),聚氨酯类,聚乙烯基类(例如,聚乙烯醇缩丁醛,聚乙烯醇,聚乙烯醇的酯和醚,聚乙酸乙烯酯,聚苯乙烯,聚甲基苯乙烯,聚氯乙烯,聚乙烯吡咯烷酮,聚甲基乙烯基醚,聚乙基乙烯基醚,和聚乙烯基甲基酮),聚缩醛类,聚丙烯酸酯类,醇酸-基聚合物(例如,基于甘油酯油的聚合物),共聚物(例如,聚乙烯-共-乙酸乙烯酯和聚乙烯-共-丙烯酸,苯乙烯-丁二烯,或上述的任何组合)及其混合物。术语聚合物是指要解释为包括在提交本申请之后可获得的且显示出以上所述的一般聚合物性能的任何物质。

[0080] 本文中所使用的术语“化学键”及其语法变体是指基于吸引相互作用的两个或更多个原子的偶合,使得这些原子可形成稳定结构。化学键的实例包括共价键和离子键。化学键的其他实例包括氢键和在羧基与胺基之间的吸引相互作用。

[0081] 本文中所使用的术语“共价键”是指特征在于在原子之间,或者原子和其他共价键之间共用电子对的化学键合形式。当它们共用电子时,在原子之间形成的吸引对排斥稳定性(Attraction-to-repulsion stability)被称为共价键合。共价键合包括许多种类的相互作用,其中包括 $\sigma$ -键合, $\pi$ -键合,金属-金属键合,抓氢(agostic)相互作用,和三中心两电子键。

[0082] 本文中所使用的术语“离子键(ionic bond)”或“电价键(electrovalent bond)”是指通过在相反荷电离子之间的静电吸引形成的键。例如,在荷正电的阳离子和荷负电的阴离子之间。离子键可在金属(例如Na,Fe,Ag等)和非金属之间,或者在两种金属之间,或者在两种非金属(例如氨和酸)之间形成。离子化合物当熔融、在固体或在溶液中时可导电。

[0083] 本文中所使用的术语“分子基团”及其明显的变体是指形成分子的一部分的一组原子。在一些情况下,基团可包括化学键合到彼此以形成分子的一部分的两个或更多个原子。基团一方面可以是中性的或者在另一方面是荷电的,例如单价或多价(例如二价),以允许化学键合至分子的一组额外的基团。例如,单价基团可以被视为具有一组氢化物基团被除去以允许化学键合至分子的另一基团的分子。基团可以是中性的,荷正电的,或者荷负电的。例如,荷正电的基团可以被视为添加了一个或多个质子(即H<sup>+</sup>)的中性基团,和荷负电的基团可以被视为除去了一个或多个质子的中性基团。显示出特征反应性或其他组性能的基团可以被称为官能团,反应性官能团或反应性官能基团。反应性官能团的实例包括诸如酸酐基团,氨基,N-取代的氨基及其盐,酰胺基,羰基,羧基及其盐,环己基环氧基,环氧基,缩水甘油基,羟基,异氰酸酯基,脲基,醛基,酯基,醚基,烯基,炔基,硫醇基,二硫化物基,甲硅烷基或硅烷基,基于乙二醛的基团,基于氮丙啶的基团,基于活性亚甲基化合物或其他b-二羰基化合物(例如,2,4-戊二酮,丙二酸,乙酰丙酮,乙基丙酮乙酸酯,丙二酰胺,乙酰基乙酰胺及其甲基类似物,乙酰乙酸乙酯,和乙酰乙酸异丙酯)的基团,卤代基团,氢化物,或其他极性或H键合基团及其组合的那些。

[0084] 本文中所使用的术语“熔体流动指数”或MFI是聚合物熔体流动容易程度的量度。在学术方面,熔体流动定义为对于备选规定的温度来说,通过借助规定的备选重量施加的压力,在10分钟内流动通过具体直径和长度的毛细管的聚合物质量(以克计)。该方法描述于类似的标准ASTM D1238和ISO 1133中。

[0085] 本文中所使用的“分子量多分散性”(多分散性指数(PDI))是在给定聚合物样品内分子质量分布的量度。所计算的PDI是重均分子量除以数均分子量。它表示在一批聚合物内各个分子质量的分布。PDI值等于或大于1,但当聚合物链接近均一链长时,PDI接近于一(1)。对于一些中性的聚合物来说,PDI几乎被视为一。来自聚合的PDI常常表示为:

$$[0086] \quad PDI = M_w / M_n$$

[0087]  $M_n$ 对低分子质量的分子更加敏感,而 $M_w$ 对高分子质量的分子更加敏感。若其链长在宽范围的分子质量内变化,则通过术语多分散性表示聚合物材料。

[0088] 本文中所使用的“立体化学”是指在分子内原子的相对空间排列的研究。立体化学的一个分支是手性分子的研究。立体化学也称为3D化学。可在Anslyn和Dougherty, ©2005, University Science Books 的“Modern Physical Organic Chemistry”第6章“Stereochemistry”中发现各种立体化学术语和命名方法的实例、解释、说明和定义。

[0089] 将使用无规立构,间同立构,全同立构,顺式-和反式-,R-和S-,L-,D-和内消旋-的聚合物立体化学描述。

[0090] 本文中所使用的“聚合”是在化学反应中使大分子一起反应以形成三维网络或聚合物链的方法。本领域已知许多聚合形式和存在的将它们归类的不同系统。

[0091] 本文中所使用的“流变性”是物质的流动特征,而“粘度”是对流动或变形的抵抗性的量度。可通过各种方式测量粘度,且粘度表征为通常在给定温度或剪切速率下的熔体流

动指数 (MFI) 或厘泊 (cps)。

[0092] 本文中所使用的术语“导热率” (“k” 且还表示为 $\lambda$ 或 $\kappa$ ) 是材料导热能力的性能且以  $W/m \cdot K$  为单位测量。导热率定义为在与单位面积 (A) 的表面垂直的方向上, 因单位温度梯度 ( $\Delta T$ ) 在稳态条件下和在热量转移仅仅依赖于温度梯度时传输穿过单位厚度 (L) 的热量 (Q) 的量。在方程式形式中, 这定义如下:

[0093] 导热率 = 热量  $\times$  距离 / (面积  $\times$  温度梯度)

[0094]  $\lambda = Q \times L / (A \times \Delta T)$

[0095] 一般地, 在低传导材料中,  $k < 0.1 W/m \cdot K$ 。在良传导材料中,  $k = 0.1 - 10 W/m \cdot K$ 。在高度传导材料中,  $k > 10 W/m \cdot K$ 。根据本发明公开内容的方面, 热管理和热耗散材料的 k 值优选为  $> 0.5 W/m \cdot K$ 。在另一实施方案中,  $k > 1.0 W/m \cdot K$ , 且在又一实施方案中, k 是  $> 10 W/m \cdot K$ 。

[0096] 本文中所使用的术语“热耗散”是指热量从高温环境移动或扩散到低温环境, 例如热量从温暖的蓄电池移动到较冷的环境空气。可通过使用高导热率材料, 例如金属或陶瓷散热器, 散热器板, 吸热器, 热管, 换热器, 环状管, 液体冷管, 散热片, 风扇, 循环冷却剂或其组合, 来实现热耗散的方法。进一步的实例是诸如由 Thermo Cool Corp., Thermacore Inc. 供应的那些产品等。

[0097] 电化学装置的一般组成

[0098] 可与生成对电化学单元和组的自身性能有害的热量的宽泛的各种电化学单元和组结合, 使用本文描述的公开内容的方面。尽管本文提到诸如锂离子 18650 型和其他圆柱形蓄电池之类的这种普通、可商购的单元, 但相同特征可实质上引入到要求或者可能受益于操作过程中热管理的任何电化学单元或组内。以棱柱形结构 (例如向移动通信装置供电的正方形或矩形类型) 或袋状结构 (例如, 对于某些电子器件来说, 不具有金属外壳的那些) 构造的锂离子单元是可利用本发明公开内容的方面的形状实例。另外, 分类为锂-基和非-锂基组合物, 例如锂离子聚合物, 锂金属, 固态锂离子, 镍-基单元 (包括镍-铬 (NiCd), 镍-金属-氢化物 (NiMH), 镍-铁 (NiFe), 镍-锌 (NiZn)), 铅酸, 锌-空气熔融盐蓄电池 (包括钠-硫), 钠-氯化镍 (Na-NiCl<sub>2</sub>), 和镁-锑 (MgSB) 的蓄电池的电化学单元也可利用本发明公开内容的方面。此外, 分类为电化学电容器, 例如双电层电容器, 假电容器, 和混合电容器的电化学装置可利用本发明公开内容的方面。此外, 考虑其他已有和尚待开发的蓄电池单元和蓄电池组, 例如锂-硫 (Li/S), 锂-空气, 钠-空气, 双碳 (dual carbon), 氟化物-离子, 钾-离子, 钠-离子将能利用本发明公开内容的方面。目前在全电力机动车中, 在化石-燃料机动车的部件, 飞行器部件, 动力工具, 膝上型电脑, 移动电话, 移动计算装置, 家用电器, 和娱乐系统中, 使用前面枚举的电化学单元和组。任何生成热量的电化学单元或组可受益于因利用本发明公开内容的方面导致的增加或更加稳定的性能特征。

[0099] 一般地, 本发明公开内容的方面涉及将含相变材料的物质的壳体引入到产热的单独的电化学单元或组之上, 上方或者在其他情况下, 在其附近, 以便使热量离开单元或组并储存和/或通过一些形式的热量转移基底耗散到周围环境中。以下描述了可使用相变材料物质和结构的某些单元和组的构造的具体实例以及在这些电化学单元和组中所使用的这种组成的不同实施方案。

[0100] 图 1A 示出了锂离子蓄电池 100 的一般描述, 该锂离子蓄电池 100 包括正极端子 101 和负极端子 102。标准的可商购的圆柱形锂离子 18650 单元 100 的标称电压为 3.7V 和容量为



1.5Ah。尽管特别提到图1A中的圆柱形锂离子单元的具体构造,和图1B中棱柱形锂离子单元的具体构造,但这些提及物仅仅是示例,且不要将本发明公开内容的新颖方面解释成限制为仅仅应用到这些具体种类的单元。在本文中具体地公开的锂离子蓄电池单元和双电层电容器的具体构造和层的目的是证明已知的蓄电池和其他电化学单元构造通常可如何产生热量,其范围典型地可通过本发明公开内容的实施方案减小,以及用于在上下文中证明保护单独的单元或整个组的挑战。

[0101] 图1A还示出了锂离子单元(例如可商购的18650单元)在103处可含有的层的视图。在104处所示的蓄电池单元的各种层可允许在正和负电极(即,阳极和阴极)之间移动电解质。在图1A中描绘的实例中,阳极120可包含碳。本发明将描述其部件。阴极130可包含锂锰氧化物。本发明同样将描述其部件。本领域技术人员将理解,对于阳极和阴极,可使用宽泛的各种材料,且本文列举的材料仅仅是实例。在阳极和阴极技术方面目前的开发可导致包含聚合物或甚至有机分子链的阳极和阴极。考虑本发明公开内容的实施方案可与含这些类型的组合物的单元结合使用。

[0102] 没有可见地描绘在这一特别实例中的电解质,因为它可在104处描绘的各层之间流动。在锂离子蓄电池内电解质的实例包括在有机溶剂内的各种锂盐。现回到图1A所描绘的层,并从最外层移动到最内层,第一层是可包含金属的单元外壳105,这是圆柱形构造中通常发现的。考虑了其他材料,例如塑料或聚合物,例如在许多棱柱形构造中所使用的那些。或者,外层可包含薄的金属或塑料片材,这是在袋状构造中常用的。接下来是第一分隔体层106,它可包括聚合物片材。本领域技术人员将理解,分隔体可包括各类材料,只要它们适合于将阴极与金属外部分隔并防止电短路即可。

[0103] 接下来是阴极130,它包括第一阴极层107,第二阴极层108,和第三阴极层109。第一和第三阴极层107和109可包括锂-金属-氧化物,例如高锰酸锂,锂锰氧化物,或其用化学式 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 表示的变体。在其他类型的锂离子蓄电池内的阴极可包括例如锂-钴( $\text{LiCoO}_2$ ),锂-磷酸盐( $\text{LiFePO}_4$ ),或锂-NMC( $\text{LiNiMnCoO}_2$ )。第二阴极层108可包括铝(Al)。108。下一层是第二分隔体110。第二分隔体109可包括相同或相似的材料作为第一分隔体106,例如聚合物,并且它的功能是隔开阳极和阴极,并防止电短路。接下来是阳极120,它可包括第一碳(C)层111,然后铜层(Cu)112和第二碳层(C)113。

[0104] 图1B示出了具有正极端子151和相邻的负极端子152的棱柱形-形状的锂离子蓄电池150。可商购的棱柱形锂离子单元可具有包括范围为2.5V至4.2V的电压和约1.2Ah的容量。一般地,棱柱形锂离子单元的层构造可以是非常类似于圆柱形单元的层构造。在图1B中,棱柱形单元的层包括单元外壳155,分隔体156,阳极157,铝层158,分隔体159,和阴极,阴极可包含第一碳层160,铜层161,和第二碳层162。

[0105] 图1C示出了含正极端子1101和负极端子1102的电化学电容器1100的一般性代表图。标准的可商购的圆柱形电化学电容器单元1100的标称电压为2.8V,和电容为3400法拉第。尽管特别提到图1C中的圆柱形电化学电容器的具体构造,和图1D中棱柱形电化学电容器的具体构造,但这些提及物仅仅是示例,且不应将本发明公开内容的新颖方面解释成限制到仅仅应用到这些具体种类的单元。本文公开的电化学电容器单元的具体构造和层的目的是证明已知的电化学电容器单元构造可如何产生热量,其范围可通过本发明公开内容的实施方案减小,和在上下文中证明保护电化学电容器单元或电池组的挑战。

[0106] 图1C还示出了电化学电容器单元(例如,可商购的Maxwell K2™)在1103处可含有的层的视图。在1103处所示的电化学电容器单元的各种层可允许电解质在正和负电极(即阳极和阴极)之间移动。在图1C中描绘的实例中,阳极1120可包含多孔碳。本发明将描述其部件。阴极1130可包含多孔碳。本发明也将描述其部件。本领域技术人员将理解,针对阳极和阴极,可使用宽泛的各种材料,且本文列举的材料仅仅是实例。目前阳极和阴极技术的开发可导致包含聚合物或甚至有机分子链的阳极和阴极。考虑本发明公开内容的实施方案可与含这些类型组合物的单元结合使用。

[0107] 没有可见地描绘在这一特别的实例中的电解质,因为它可在1103处描绘的各层之间流动。在电化学电容器中的电解质的实例包括在有机溶剂(例如乙腈,碳酸亚丙酯,四氢呋喃,碳酸二乙酯,和 $\gamma$ -丁内酯)内的各种锂离子盐(例如六氟磷酸锂)以及季铵/烷基铵盐(例如四氟硼酸四乙铵,或三乙基-甲基-四氟硼酸盐)。水性电解质,例如硫酸,氢氧化钾,季磷盐,高氯酸钠,高氯酸锂,和六氟化砷酸锂的溶液也是在电化学电容器内所使用的电解质的其他实例。离子液体(纯的和与有机溶剂,例如以上所述的有机溶剂混合的离子液体二者)是电化学电容器电解质的另一实例。电化学电容器的外侧可包括单元外壳1140(其包含金属),这是圆柱形构造中通常发现的。考虑了其他材料,例如塑料或聚合物,例如在许多棱柱形构造中所使用的那些。或者,外层可包含薄金属或塑料片材,这是袋状构造中常用的。

[0108] 现回到图1C中描绘的层,并从最外层移动到最内层,第一层是第一分隔体层1141,它可包括聚合物片材。本领域技术人员将理解,分隔体可包括各种类型的材料,只要它们适合于将阴极与金属外部隔开且防止电短路即可。接下来是负电极,或阴极1142。接下来是第二分隔体层1143,接着正电极,或阳极1144。电容器的电极通常可包含用于电双层类型电容器的高表面积和多孔的材料,例如活性炭,碳气溶胶,石墨,石墨烯,石墨烯,碳纳米管,碳化物衍生的碳和碳纤维-布组成。伪电容器电极可由与以上列举的相同碳材料以及金属氧化物和硫化物(例如氧化钪,氧化铁,氧化铈,氧化锰,氧化铈,钛硫化物),和传导性聚合物(例如聚苯胺,聚乙炔,聚吡咯,和聚噻吩)。混合(hybrid)电容器电极可包含来自电双层和伪电容器电极材料的上述说明的以上提及的材料以及蓄电池插层材料,例如针对可充电锂离子蓄电池提及的锂离子材料,例如高锰酸锂,锂锰氧化物,或其用化学式 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 表示的变体。在其他类型电容器内的阴极可包括例如锂-钴( $\text{LiCoO}_2$ ),锂-磷酸盐( $\text{LiFePO}_4$ ),或锂-NMC( $\text{LiNiMnCoO}_2$ )。本领域技术人员将理解,正和负电极可包括各种类型的材料,且电化学电容器可以用类似组成的电极以对称形式或者用不类似的电极组成以不对称的形式组装。

[0109] 图1D示出了具有正极端子1151和负极端子1152的棱柱形电容器单元1150。像圆柱形电容器单元1100一样,棱柱形电容器单元1150可包含层1163。层1163可包括阴极1171,第一分隔体层1172,阳极1173,和第二分隔体层1174。分隔体层1172和1174可包含以上如图1C中的分隔体材料1141和1143所提及的任何材料。类似地,阳极1173和阴极1171可包含以上如图1C中的电极1142和1144所提及的任何材料。

[0110] 本领域已知,单独的电化学单元,例如在图1A中的圆柱形蓄电池单元100和在图1C中的圆柱形电容器单元1100,和在图1B中的棱柱形单元150在充电和放电过程中生成热量。已知对于锂离子单元来说,约60°C的均一的工作温度可快速降低单元的容量。这一现象的阐述将在本发明公开内容中进一步讨论。在每一单元内的化学反应不仅增加温度,而且增加内部压力。每一单元可具有可减小热和压力累积以防止不安全状况例如火灾或爆炸的若

干内部部件。这些内部部件包括用于高电流的温度开关,用于高压的安全孔,和用于过充的电路-中断装置。在蓄电池的常见工作条件下,可发生高电流、高压和过充。另外,作为制造工艺的结果,可发生极端的电流累积和电短路。在一些情况下,微观金属颗粒可非故意地混合到单元的层内。在另一情况下,分隔体可以非有意地不均匀地隔开。这些制造缺陷中的任意一个可引起太大的电流累积并产生显著的电短路,这可引起内部蓄电池温度快速升温并引起火灾或爆炸。

[0111] 现回到图1E,示出了具体地描绘许多锂离子单元共同的示例的内部保护部件的单元。单元180含有三个内部安全特征。第一特征是正热系数(Positive Thermal Coefficient,PTC)装置181。一般地,通过切断过度的电流累积,PTC装置181防止过热。第二特征是电路中断装置(CID)182,它防止过充,过充会导致内部压力累积。在太大的压力累积情况下,第三安全特征是气体释放孔183,如名字所描述的,它允许气体通过靠近单元顶部的孔排出。

[0112] 本领域技术人员可理解,本文中具体地描述的锂离子蓄电池单元的层和安全部件是精细的且对冲击造成的损坏敏感。类似地,在其他类型的电化学单元内存在的其他种类的内部保护组件通常也可精细的且对冲击造成的损坏敏感。凹痕或穿孔例如可引起安全部件失效并使得单元过热。它们也可引起对分隔体层的损坏并允许阳极和阴极彼此接触,这种接触可引起电短路和火灾。

[0113] 现参考图2A,2B,2C和2D,示出了在组内结合的单独的圆柱形单元,以产生比任何单一单元高的电压和/或电流-处理能力。可串联连接端子,以便达到所需的总电压(V),或者并联连接端子,以实现蓄电池所需的容量(Ah)和电容器所需的能量。图2A示出了示例的现有技术的车辆蓄电池组201。示出了蓄电池组201中的单元,它具有连接一些单元的正极端子203到相邻单元的负极端子204的端子连接器202,这是本领域已知的,用以产生与单独单元的电压相比具有增加的电压的蓄电池组。在图2A中,每一单独的单元封装在含塑料或PVC材料的套管内。

[0114] 图2B描绘了在示例的现有技术的动力工具蓄电池组206内单独单元的配置。像图2A中的车辆蓄电池组一样,每一单元具有与至少一个其他单元的端子相连的端子,尽管并没有全部示出这些连接。在图2B中,每一单独的单元都包封在含硬纸板材料的套管207内。在现有技术中常用硬纸板、塑料、PVC和金属的套管,因为它们提供抵抗内部和外部热源的一些最低的保护程度,但更重要的是,因为它们的机械性能保护免于穿孔和凹痕。如前面所讨论的,单独单元的精细内部组成可容易地受到物理力例如下落、碰撞和刺穿而损坏。

[0115] 图2C示出了另一个示例的现有技术的车辆蓄电池组208。尽管没有示出,但单独单元以与图2A中类似的方式彼此连接。每一单独的单元都包封在含塑料、PVC或金属材料的套管209内。另外,整个蓄电池组封闭在壳体210内。壳体210可保护蓄电池组208免受冲击和隔离,并可提供便利用于运输和安装,且也可起到根据附图并不立即明显的其他功能,例如单元性能的电子管理。例如,许多蓄电池组含有外部保护电路,若它们的电压或温度太高,则所述外部保护电路切断单独单元的电压。由于保护电路监控每一单独单元,因此含有数十个单元的蓄电池组的制造可能复杂且昂贵。进一步地,保护电路抑制仅仅来自外部来源,例如有瑕疵的充电器或外部电短路的过电压。

[0116] 图2D示出了在塑料或PVC-型膜216内收缩缠绕的另一示例的现有技术组215。像图

2A-2C中所示的现有技术组一样,单元的单端可连接在一起,以增加电压、容量或能量。在现有技术中常用收缩-缠绕,以保持单独的单元在特定的构造内,但因为塑料和PVC-型膜典型地用于收缩-缠绕应用,因此这些膜的热管理和机械保护性能最小。

[0117] 总之,单独的单元面临来自内部和外部这两个来源的热量的有害影响。内部来源包括由正常充电和放电生成的热量以及可引起电流累积和内部短路(即单独单元的热失控)的任何制造缺陷。外部来源包括物理应力,例如环境热量(由诸如将移动装置置于太阳下之类的事件引起)、极冷和物理冲击。外部来源也可包括过高施加的电压,例如因有瑕疵的充电器或外部电短路引起的过高施加的电压。最极端的外部热源可能是热失控和另一单元的火灾,这继而可引起组内其他单元的热失控。

[0118] 本发明公开内容的各种实施方案包括弹性体和其性能可被称为弹性的材料。图3描绘了弹性体的高层次视图,它可包含具有“硬”(或硬质)链段301和301A以及“软质”(或柔性)链段302和302A的嵌段共聚物。可结合硬链段以提供硬度、刚度、刚性、韧度、稳定性和耐化学性。硬链段可以由高玻璃化转变温度材料,其中链段将形成稳定结晶区的可结晶材料,或者其中所形成的交联将保持该区域稳定和刚醒的功能可交联材料制造。交联可以通过氢键合实现。软链段通常处于无定形或橡胶相,且没有与其他软链段相互作用或者对齐。这使该链段为柔性,自由移动且具有良好的伸长特征。软链段可以包含低玻璃化转变温度材料、无定形(非晶)材料,且通常可具有低交联或者不具有交联。硬或软链段可以具有不同或者相同的化学组成。例如,聚丙烯弹性体可以由间同立构或全同立构聚丙烯链段组成,其与无规软链段或者无规立构的聚合聚丙烯相比,提供硬的结晶链段。由于不同的相或者结晶结构,该链段可具有不同的熔点。取决于软链段或者硬链段的浓度、化学组成、分子量等,该聚合物可具有连续硬相和分散软相,或者连续软相和分散硬相(若硬链段浓度低的话)。在聚合物或者部分生产过程中产生的形貌,相的相容性,分散相的尺寸及其特征强烈地影响聚合物的最终性能。在公开内容的某些实施方案中,以上提及的组合物可导致适合于保护电化学单元免于因外力导致下凹或者刺穿的所需硬度性能。例如,根据ASTM D2240,该组合物可导致大于85的肖氏A硬度和大于25的肖氏D硬度。另外,以上提及的组合物可导致适合于与特定电化学单元或组一起膨胀和收缩的所需弹性性能。例如,该组合物可导致挠曲模量大于15磅/英寸<sup>2</sup>且断裂伸长率大于20%。

[0119] 现回到图4A,示出了本发明公开内容的一个实施方案,其中套管400包封标准锂离子18650蓄电池单元405。固体套管400可在TMM基质内包括一个或多个PCM。在根据本发明公开内容的固体套管的构造中可使用各种材料,且在本发明公开内容通篇中更加详细地描述这样的材料的实例。在其他实施方案中,考虑类似构造的套管可具有各种尺寸,以便配合蓄电池和其他电化学单元的其他尺寸。

[0120] 图4B示出了本发明公开内容的一个实施方案,其中矩形壳体410包封矩形或棱柱形电化学单元415。在根据本发明公开内容的固体套管的构造中可使用各种材料,且在本发明公开内容通篇中更加详细地描述这样的材料的实例。在其他实施方案中,考虑类似构造的套管可具有各种尺寸,以便配合蓄电池和其他电化学单元的其他尺寸。在所示的实施方案中,矩形壳体410的至少一端是开放的,以允许端子暴露。相对端可以闭合。

[0121] 图4C描绘了用于电化学单元的组的壳体的实施方案。壳体421可包括多个单独的套管420,它们彼此连接,在每一单元周围形成PCM-TMM材料的完整圆柱体。这一构造可能在

每一单独的套管420之间产生间隙空间,它可保持为空以允许耗散到周围环境中,或者它可用另一导热填料填充。壳体425示出了含有具有单独套管424的多个蓄电池单元426的壳体421。在另一实施方案中,壳体423可以完全预成形,以配合组中一定数量的单元。每一单元可由单独的壳体部分422包封,但整个壳体423可能并不具有任何间隙空气空间。也就是说,壳体423可在每一单独的单元之间的所有空间内具有PCM-TMM材料。考虑可在没有脱离本发明公开内容范围的情况下,使用在图4C中描绘的组壳体的各种形状和尺寸。

[0122] 图4D示出了电化学单元壳体的另外的实施方案,它的形状为矩形且被构造为接收和容纳多个电化学单元。侧透视图示出了具有多个在每一侧上具有平滑表面的贮器(receptacle)432的矩形壳体430。俯视图示出了具有多个相当均一地间隔开的贮器437的矩形壳体435。

[0123] 图5A示出了以与图4A中描绘的示例套管400类似的方式在套管500内包封的电化学单元505的示例俯视图,其中为了阐述的目的,某些特性以放大方式画出。套管500可具体地包括聚合物基质。该聚合物基质可包括与一种或多种PCM 501共混的弹性体热管理材料(TMM)502。如在图5A中描绘的PCM 501在整个弹性体TMM 502当中表示为球形且非均一地分散。然而,PCM 501的这种描绘仅仅是为了阐述目的;在实际的实施方案中,PCM 501可以为非球形,可以均一地分散,且可以相对于描绘为较大或较小。另外,套管500相对于蓄电池单元505的厚度并不必按比例。弹性体TMM 502可包括聚烯烃共聚物,例如聚乙烯和以下任何一种的共聚物:C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> $\alpha$ -烯烃,或乙酸乙烯酯,其他乙烯基单体,例如苯乙烯或其类似物,丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体,乙烯基醚单体,乙烯基酯单体,丙烯腈的共聚物,由异戊二烯、丁基等制造的共聚物和橡胶,或它们的结合物、共混物、混合物。聚合物或共聚物可以是无规或嵌段共聚物。

[0124] 弹性体TMM 502可包括由聚酯、硅橡胶或聚氨酯制成的聚合物弹性体。这些弹性体的非-包括性实例是来自DuPont®的Hytrel®聚酯,Kraton®SEBS,SEPS,SBS或SIS嵌段共聚物,Kuraray Co.的Septon™和其他弹性体,Spandex®型聚氨酯和RTV或LTV型硅橡胶。为了进一步改进聚合物基质的弹性体性能,可采用0.05-1.0个交联/聚合物链来交联基质(即弹性体TMM 502和PCM 501)用于改进的弹性体性能。

[0125] 由于锂离子单元在正常工作下产生热量的温度范围,套管500可含有在一些实施方案中转变温度为0-100°C且在其他实施方案中具体地为40-80°C的至少一种PCM 501。在一些实施方案中,PCM可具有>10J/g的潜热含量,且在其他实施方案中具体地为>60J/g。在再一其他实施方案中,PCM可具有较高的转变温度范围(例如25°C至140°C)和>2J/g的潜热。在图5的实例中,PCM 501是微囊化PCM(mPCM),但也可以是未加工的或者在其他情况下未囊化的PCM,例如pPCM(聚合的PCM)或fpPCM(官能聚合的PCM)。在一些实施方案中,在套管500内可存在大于一类的PCM。在其他实施方案中,基本上均匀的复合聚合PCM可包括整个套管。

[0126] 由于需要套管500和蓄电池单元505的外表面之间紧密接触,因此弹性体聚合物基质可具有良好的热弹性性能,其特征在于低的热膨胀系数(CTE)和高的抗疲劳或蠕变性。在所描绘的实施方案中,这些值可以是CTE<200ppm(根据ASTM E228)和没有疲劳失效(根据ASTM D7791,方法A,2Hz,2mPa,应力,正弦波)。这种性能可使在套管500和单元505之间随着单元505经历充电/放电循环的时间内的空气间隙形成或者膨胀的可能性最小化。

[0127] 仍然参考图5A,可使用凝胶层503,如本发明公开内容中前面讨论的,以填充套管

500和单元505之间的任何空气间隙。凝胶503也可充当润滑剂并促进套管500的施加。在某些实施方案中,凝胶503的可表征为油脂或蜡。尽管图5中描绘的凝胶503是相对厚的层,但它是为了阐述而如此描绘,且不必按比例画出。凝胶503可以是构成套管500的相同聚合物基质、TMM、和/或PCM共混物的较低分子量变体。与套管500的性能相比,凝胶503可具有更高百分比的传导性添加剂(即石墨烯,石墨,碳纤维,金属等),以改进热传输。

[0128] 如前所讨论的,抗冲击性可保护单元505的内部部件免于损坏。在所描绘的实施方案中,套管500可具有能实现这种保护的硬度和刚性性能。另外,硬度和刚性性能可防止在运输过程中由堆叠所致的空套管变形。因此,套管500的肖氏A硬度可以 $>85$ 且肖氏D硬度可以 $>25$ (根据ASTM D2240)。另外,套管500的挠曲模量可以是 $>15\text{psi}$ (根据ASTM D790)且断裂伸长率可以 $>20\%$ (根据ASTM D638)。本文中描述的套管500的前述性能可通过本发明公开内容通篇中描述的一种或多种化学结构来实现。

[0129] 如图5B中所描绘的,可实现本发明公开内容的另一实施方案。图5B示出了分别与图4A和5A的蓄电池单元405和505类似的蓄电池单元515。在所描绘的实施方案中,蓄电池壳体套管510可被施加到单元515上作为围绕单元515缠绕多次的膜或带。在508处描绘了膜或带的层。膜或带可以包含参考图5中的套管500描述的具有类似性能的聚合物基质,但可以更薄。该膜或带在它的一个或多个端部处的厚度可以逐渐减小,以便有助于施加。也可使用在图5中构成套管500可使用的本文中公开的任何材料,以构成该膜或带。

[0130] 可最初使用胶黏剂507将膜或带的第一层连接到单元515的外侧。胶黏剂507可包含膜或带本身的TMM或PCM的较低分子量变体。胶黏剂507可以是膜或带本身的背衬,使得膜或带绕单元515周长的每一次缠绕产生聚合物基质和胶黏剂的层。该胶黏剂可具有与聚合物基质本身类似的热管理性能。考虑聚合物基质膜或带的某些组合物可具有固有的“粘性”或“发粘”的性能,使得不要求额外的胶黏剂材料来将膜或带层合到自身上。膜或带也可具有“收缩缠绕”的性能,使得膜或带以取向形式供应(聚合物链对齐),且当加热时,膜或带将收缩(这是聚合物链无规化导致的)、粘合并填充在带/膜层内或者在蓄电池表面处的任何空气间隙。套管510中膜或带实施方案的一个优点是,可针对特定应用,调节套管的厚度。也就是说,较高的产热应用可使用较多的膜或带以管理本文中所使用的单元的热性能。装置制造者或最终使用者可视需要来设定热管理。膜和带应用的各种实施方案(包括组合物及其制造方法)在2015年2月4日提交的标题为“Thermal Management Films Containing Phase Change Materials”的共同拥有和共同未决的申请即美国专利申请No.14/614,236(律师档案号No.0UTT.049.00US)中完全公开,通过引用将其以其全文并入本文。

[0131] 对于本发明公开内容的目的来说,术语“温度管理材料(TMM)”可以指代具有一些温度管理性能的任何单一材料或多种材料的组合物。例如,整个套管可以视为由温度管理材料制造,或者仅仅凝胶本身可以是温度管理材料。同它们与之结合的其他材料相比,具有相对低的调温有效性的某些材料可以称为“导热填料”。也就是说,这些填料具有一些温度管理性能,但它们可包括在混合物内,因为它们的其他性能是有益的;诸如能量传导,机械强度,耐火性,流变性,粘度,弹性等之类的性能。这些导热填料可以是液体或固体。PCM可以被称为温度管理材料本身,但通常不被称为导热填料,因为它们具有特别好的温度管理品质。如以下进一步详细地描述的,存在各种类型的PCM。

[0132] 图6A-6C示出了在具有PCM的各种配置中的弹性体温度管理材料的各种实施方案,

所述PCM可以以基质形式和分层形式用于形成本发明公开内容的实施方案。图6A示出了PCM 602和弹性体TMM604的均匀混合物(或基质)600。在图6A的实例中,PCM 602是微囊化的PCM(mPCM),但也可以是未加工的或者在其他情况下未囊化的PCM,例如pPCM(聚合的PCM)或fpPCM(官能聚合的PCM)。然而,相变材料被掺入到基质600内,在图6A的实例中,基质是具有一定程度的材料均匀性的均一物质。图6A的实例内没有具体的层。

[0133] 参考图6B,示出了包括若干层的分层组合物620。该分层组合物可形成套管(例如在图5A中描绘的套管500)的一部分。例如,图6B中描绘的层之一可以是套管的最内层或最外层。或者,在图6B中描绘的所有层可以完全设置在不与蓄电池单元或周围环境接触的套管内。在图6B中,由导热填料例如弹性体TMM形成层622,由第一相变材料形成层624,和由第二相变材料形成层626。层624和626各自可以是mPCM,pPCM或fpPCM中的任何一种,或者层624和626可以是这些类型的相变材料中的一种或多种的组合或共混物。另外,层624和626各自可利用各种组合的本文讨论的任何PCM材料,它们可能是配合特定的温度控制情景所必需的。例如,某些电化学单元可生成更多的热量,或者具有更加陡峭的加热曲线分布和因此确保使用具有较高潜热值或较高PCM负载要求的PCM,以便有效地管理在这些电化学单元中出现的温度变化。其他应用可具有精细的温度变化分布且可能不苛求具有这样大潜热值的PCM并且因此可使用较低的负载量。

[0134] 参考图6C,示出了也包括若干层的另一分层组合物640。由弹性体TMM形成层642,由第一相变材料形成层644,和由第二相变材料形成层646。与图6B中的实例一样,层644和646各自可以是mPCM,pPCM或fpPCM中的任何一种,或者层644和646可以是这些类型的相变材料中的一种或多种的组合或共混物。另外,层644和646各自可利用各种组合的本文讨论的任何PCM材料,它们可能是配合特定的温度控制情景所必需的。在图6C的实施方案和实例中,示出了使用微囊645的层644。这些微囊可以在聚合物胶黏剂647内(有或无它自身PCM和潜热品质)。

[0135] 随后在本发明的公开内容中将讨论图7A-15B。

[0136] 图16A-16C示出了可在构造用于温度管理和热耗散的结构(例如,套管或带)中使用的其他分层选择。如图16A-16C中示例的,这些不同层的任何组合也是可能的。在图16A-16C中,L1至L8各自代表在套管500或510内的不同层或者在套管500或510内的离散部分内的不同区域。应当理解,这些层的许多不同的组合是可能的,且并不意欲限制公开内容到图16A-16C描绘的任何物理结构。这些仅仅是若干可能性的代表。

#### [0137] PCM和其他热管理材料的使用

[0138] 上述部分描述了可与电化学单元和组结合使用的各种组合物和其他材料,所述电化学单元和组可受益于本发明公开内容的温度控制和管理方面。然而,通过参考任何具体的结构实施方案或任何精确和具体的化学组合物(上述或进一步地在本发明公开内容中),并不意欲限制权利要求的范围到特别的任何一种上。相反,配置说明书,使得本领域技术人员可结合本文描述的一种或多种单元和蓄电池组与本文描述的一种或多种化学组合物,以便产生针对具体目的起作用的构造。

[0139] 尽管相变技术和可用于温度调节的不同类型化学品和其他材料的上述说明通常可应用到本发明公开内容的各方面和实施方案中且与之相关,但存在在电化学单元的热管理应用中发现特别关联的独特特征和其他方面。

[0140] 用于电化学单元温度控制的热管理材料(TMM)

[0141] PCM在电化学单元和组中非常有利地用作热管理材料,因为高的结晶度提供良好导热率,高潜热容量和能量吸收的组合,所有这些导致改进的热管理,较低的热累积,较低的单元劣化速率和较低的热失控可能性。

[0142] 空气是非常不良的导热体,并且因此在TMM内任何地方的空气空间或空气间隙是不优选的。空气间隙,例如在单独的单元和热管理材料之间的空气间隙,在TMM内的裂纹或孔隙,在颗粒和TMM复合材料或基质材料之间的孔隙或间隙等对于良好的导热率来说,全部是有问题的。例如,围绕蓄电池放入套管或缠绕带要求两个固体表面紧密接触在一起。遗憾的是,不管如何充分地准备,固体表面从来没有真正地足够平坦或平滑来允许紧密接触。所有表面因微观的山丘和山谷所致具有一定的粗糙度。在这一表面粗糙度上叠加凹面、凸面或扭曲形状的形式的宏观非-平面度。当这两个表面在一起时,仅仅表面的山丘变得物理接触。山谷被隔离并形成空气-填充的间隙。由于空气是热的不良导体,因此它应当被更加有传导性的材料替代,以增加接头传导性,并进而改进跨越热界面的热流。由于增加固体表面之间产生接触的难度,因此电化学单元的某些特征产生额外的问题。例如,甚至标准-尺寸的可商购的蓄电池,例如锂离子18650的尺寸可在不同制造者之间轻微变化。因此,标准-尺寸的蓄电池套管可能并不配合某些蓄电池以及其他。另外,蓄电池本身经历多个加热和冷却循环,从而导致单元本身轻微膨胀和收缩。由此得出结论,与蓄电池紧密接触的任何材料也将经历多个膨胀和收缩循环,且不具有良好的弹性体性能的任何材料可能随着时间流逝丧失接触。热管理材料应当具有良好的流变学特征和表面润湿,以具有良好的“间隙-填充”性能,即流动,润湿和填充间隙,裂隙,裂纹等的的能力,以减少空气间隙并改进热移动。通过使用添加剂,这些TMM流动性能可以配制到材料内或者设计到TMM分子中。也可使用液体形式的TMM,例如凝胶或油脂,以维持固体TMM和蓄电池之间的接触。

[0143] TMM还应当具有良好的粘合性,粘性或粘结性能,以防止当所供电的装置跌落、损坏、受冲击或者暴露于高温或低温时TMM和蓄电池单元之间的接触松动。

[0144] 对于电化学单元和组应用来说,TMM还应当具有良好的抗冲击和穿孔性。如前所述,彼此直接接触的过热单元可引起热失控,从而导致火灾和爆炸。另外,因冲击或穿孔而损坏的电化学单元本身可容易被点燃,且可引起附近单元或其他可燃材料的进一步点火和爆炸。若车辆牵涉碰撞和电化学组受到冲击,在车辆内的电化学组可产生火灾危险。在车辆内存在可燃部件使得显然需要物理保护电化学单元和组。

[0145] 目前的电化学装置的热管理材料具有许多缺点,例如差的潜热性能,在合适的温度范围内差的散热性能,差的间隙/孔隙填充性能,差的流变性等。

[0146] 图17-20示出了使用与蓄电池单元有关的本发明公开内容方面的益处和在单元的各种充电、放电和循环功能过程中本发明公开内容的实施方案调节热量累积的能力的图表。

[0147] 图17是阐述相对于温度,在许多循环内锂离子18650单元中的容量劣化的图表。在这一图表所代表的实验中,在1710处的y-轴示出了以毫安小时(mAh)测量的单元容量为0-18。在1715处的x-轴示出了在该实验中每一单元循环经过的循环次数为0-140。在1720处的图表线代表当单元循环经过最多140个循环而其温度维持在25°C时该单元的容量。在1725处的图表线示出了当单元循环经过最多140个循环而其温度维持在60°C时该单元的容量。



如在1720处的图表线所阐述的,25℃下的单元仅仅经历最小的劣化-在140个循环内,从约16mAh到14mAh。相比之下,在60℃下的单元经历显著的劣化-在140个循环内,从约16mAh到约5mAh。这一图表阐述了在循环当中通过降低锂离子18650单元的温度实现性能和寿命优势。

[0148] 图18是阐述含-PCM的TMM制剂如何能降低正在放电的单元工作温度的图表。为了易于引用,在这些实验中所使用的含PCM的TMM套管将被称为PCM-TMM套管。在这一图表所代表的实验中,在20A的连续速率下使三个单独的锂离子18650单元放电8分钟的时间段,该时间表示于x-轴上。为了测试PCM-TMM套管尤其管理锂离子蓄电池的表面温度的有效性,使用电阻性负载测试仪,进行单个20A放电测试方案。这一测试仪包含其中两个0.33Ω的电阻器并联接线并与含锂离子蓄电池的蓄电池座相连的电路。借助电路中断开关,人工开始和终止测试。在试验当中,借助与蓄电池座的端子相连的具有引线的数字万用表来监控电压。对于每一蓄电池来说,所有试验始于4.1V的开路电势并且一旦闭路电压达到2.4V,则停止试验。能借助红外照相机以及与数位读出装置相连的热电偶,监控每一单元的表面温度,直接测量单元的表面温度。从每一试验的开始到结束,每一分钟进行温度测量。

[0149] 每一蓄电池具有不同的温度控制。第一蓄电池单元未涂覆,这意味着其周围没有套管。在图表上以“未涂覆”形式表示其温度分布。第二单元包封在对照聚合物套管内,这意味着该聚合物没有具体地优化的热管理品质,且不含有任何PCM。在这一对照套管内所使用的特定聚合物是环氧树脂,环氧树脂在现有技术中被用来物理保护蓄电池单元。在图表中以“对照套管”形式表示其温度分布。使用环氧复合材料,在蓄电池周围形成对照(仅仅环氧树脂)套管和PCM-TMM套管。对照套管仅仅是环氧树脂,不具有PCM,而PCM-TMM套管含有45%微囊化的二十二烷(一种mPCM)。这两种套管重约12g。

[0150] 如图18中的图表所示,结果表明在图表线1809处所示的有PCM-TMM套管的蓄电池的温度在8分钟时达到50℃的平均温度。相比之下,有对照套管的单元达到57℃的放电表面温度的平均终值,如图表线1805处所示。在图表线1801处所示的未涂覆的单元,在8分钟连续放电之后达到接近72℃的温度。

[0151] 图19和20示出了使用蓄电池充电和放电测试的不同实验结果,进行所述实验以评价PCM-TMM套管的温度管理性能和温度管理(例如较低温度)对蓄电池电容保持率的影响。具有1.95Ah额定容量的18650锂离子蓄电池被包封在PCM-TMM套管内并与不具有套管的18650锂离子对照蓄电池相比较。这两个蓄电池经历700个充电和放电循环。测量蓄电池的表面温度和蓄电池的充电和放电容量。PCM-TMM套管由在50%聚烯烃共聚物弹性体内的50%微囊化的二十二烷组成。套管重7.3g并紧贴地配合于单元周围。在具有与每一单元表面相连的热电偶的单独的蓄电池座上测试对照单元和有PCM-TMM套管的单元。对于有PCM-TMM套管的单元来说,将热电偶置于套管下方,以便直接测量单元表面温度。使用具有精确电压和电流控制的计算机控制的恒流器/稳压器来在对照单元和有PCM-TMM套管的单元之间比较充电和放电容量保持行为。目前参考图20,描述了放电容量保持的结果。还使用这一仪器,借助与每一单元表面相连的连接热电偶的实时监控来测定相变可靠性。相变可靠性是指在没有损失其温度管理性能的情况下,PCM无限期地循环的能力。也就是说,具有良好相变可靠性的PCM能重复吸收热量、融化、释放热量和结晶。

[0152] 测试方案由下述步骤组成:首先,在1.95A下充电直到每一单元的电压达到4.2V之

前,单元静置1分钟。接下来,单元涓流充电,直到每一单元的电流下降到低于0.25A。接下来,在20A下放电直到每一单元实现2.5V的电压之前,单元静置2分钟。接下来,在返回到充电循环之前,单元静置15分钟。这一系列步骤重复700次。图19示出了在每一循环之后沿着两条图表线,对照物和有PCM-TMM-套管的单元的放电终止表面温度。用图表线1901描绘对照单元的温度,且用图表线1905描绘有PCM-TMM-套管的单元的温度。图19的图表上表示的数据表明,对于每一循环来说,PCM-TMM套管保持蓄电池表面冷大约17°C。

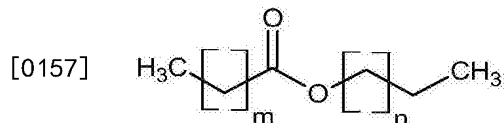
[0153] 图20示出了在700个循环的充电和放电中对照单元和有PCM-TMM套管的单元的放电容量保持率。在2001处的图表线描绘了对照单元的放电容量保持率,且在2005处的图表线描绘了有PCM-TMM套管的单元的放电容量保持率。如该数据所示的,在所有循环过程中,有PCM-TMM套管的单元的放电容量保持大于对照单元的放电容量,且当循环次数增加时,两个单元之间的差别变得更大。该差别证明较低的蓄电池温度导致较少的蓄电池劣化和较长的寿命,如在有PCM-TMM套管的单元的放电容量中较高的保持率所示。

[0154] 考虑不同类型单元,和在与这些实验中的单元和应用不同的应用(即较高电压,较高放电,较长时间段,更频繁的循环)中使用的单元可要求含PCM的TMM的不同制剂。针对特定单元和应用,本发明公开内容通篇中讨论了实现所需热管理性能的各种方式。在图17-20的实验中描绘的PCM-TMM套管的具体制剂仅仅是本发明公开内容的示例实施方案,且不应解释为限制本发明公开内容的范围。

[0155] 如上文一般术语和定义部分中所描述的,术语“相变材料”是指能够吸收或释放热量以调节温度稳定范围处或者温度稳定范围内的热量转移的材料。温度稳定范围可包括具体的转变温度或者转变温度范围。在一些情况下,相变材料可以能在相变材料吸收或释放热量时的时间段期间(典型地随着相变材料经历在两个状态之间的转变时)抑制热转移。这一作用典型地为短暂的且会发生直到在加热或冷却工艺过程中相变材料的潜热被吸收或释放。热量可储存在相变材料中或者从中除去,和相变材料典型地可通过热源或冷源有效地再补充。对于某些实施方式来说,相变材料可以是两种或更多种材料的混合物。通过选择两种或更多种不同材料并形成混合物,可针对任何所需的应用来调节温度稳定范围。当掺入到本文描述的制品内时,所得混合物可显示出两个或更多个不同的转变温度或者单一改变的转变温度。

[0156] 可使用的PCM包括各种有机和无机物质。对于本文公开的实施方案来说,可优选有机PCM。相变材料的实例包括烃类(例如,直链烷烃或烷属烃,支链烷烃,不饱和烃,卤化烃,和脂环族烃),烷烃,烯烃,炔烃,芳烃,水合盐(例如,六水合氯化钙,六水合溴化钙,六水合硝酸镁,三水合硝酸锂,四水合氟化钾,铵矾,六水合氯化镁,十水合碳酸钠,十二水合磷酸二钠,十水合硫酸钠,和三水合醋酸钠),蜡,油,水,脂肪酸(己酸,辛酸,月桂酸,肉豆蔻酸,棕榈酸,硬脂酸,花生酸,二十二酸,二十四酸和二十六酸等),脂肪酸酯(辛酸甲酯,癸酸甲酯,月桂酸甲酯,肉豆蔻酸甲酯,棕榈酸甲酯,硬脂酸甲酯,花生酸甲酯,二十二酸甲酯,二十四酸甲酯等),脂肪醇(辛醇,月桂醇,肉豆蔻醇,鲸蜡醇,硬脂基醇,花生醇,二十二烷醇,二十四烷醇,蜡醇,二十九烷醇,蜂蜡醇,和三十四烷醇等),二元酸,二元酯,1-卤化物,伯醇,仲醇,叔醇,芳族化合物,笼形物,半-笼形物,气体笼形物,酸酐(例如,硬脂酸酐),碳酸亚乙酯,甲基酯,多元醇(例如,2,2-二甲基-1,3-丙二醇,2-羟甲基-2-甲基-1,3-丙二醇,乙二醇,聚乙二醇,季戊四醇,二季戊四醇,戊甘油(pentaglycerine),四羟甲基乙烷,新戊二醇,

四羟甲基丙烷, 2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇, 单氨基季戊四醇, 二氨基季戊四醇, 和三(羟甲基)乙酸), 糖醇(赤藓糖醇, D-甘露糖醇, 半乳糖醇, 木糖醇, D-山梨醇), 聚合物(例如, 聚乙烯, 聚乙二醇, 聚环氧乙烷, 聚丙烯, 聚丙二醇, 聚四亚甲基二醇, 聚丙二酸亚丙酯, 聚癸二酸新戊二醇酯, 聚戊烷戊二酸酯, 聚肉豆蔻酸乙烯酯, 聚硬脂酸乙烯酯, 聚月桂酸乙烯酯, 聚甲基丙烯酸十六烷酯, 聚甲基丙烯酸十八烷酯, 通过缩聚二元醇(或它们的衍生物)与二元酸(或它们的衍生物)而产生的聚酯, 和共聚物, 例如具有烷基烃侧链或者具有聚乙二醇侧链的聚丙烯酸酯或聚(甲基)丙烯酸酯, 和包括聚乙烯, 聚乙二醇, 聚环氧乙烷, 聚丙烯, 聚丙二醇或聚四亚甲基二醇的共聚物), 金属, 及其混合物。可结合天然醇、天然脂肪酸、糖类、纤维素和天然二元醇类的任何组合以得到PCM。通式例如如下所述, 其中m或n可以是0-100:



[0158] 聚合的醇, 例如聚乙烯醇, 聚甘油(分子量为100-10,000)或用各种脂肪酸酯化的多官能醇。

[0159] 烷属烃PCM可以是烷属烃, 也就是说, 用化学式 $C_nH_{n+2}$ 为代表的烃, 其中n的范围可以是约10至约44个碳原子。在本发明公开内容中有用的PCM包括具有13-50个碳原子的烷属烃。例如, 烷属烃的同系列的熔点与碳原子数直接相关, 如下表中所示:

烷属烃	碳原子数	熔点(°C)
正二十八烷	28	61.4
正二十七烷	27	59.0
正二十六烷	26	56.4
正二十五烷	25	53.7
正二十四烷	24	50.9
正二十三烷	23	47.6
正二十二烷	22	44.4
[0160] 正二十一烷	21	40.5
正二十烷	20	36.8
正十九烷	19	32.1
正十八烷	18	28.2
正十七烷	17	22.0
正十六烷	16	18.2
正十五烷	15	10.0
正十四烷	14	5.9
正十三烷	13	-5.5

[0161] 使用聚合物相变材料(PPCM)和官能聚合物相变材料(FP-PCM)作为TMM

[0162] 反应性官能团

[0163] 合适的反应性官能团的实例包括诸如酸酐基,氨基,N-取代的氨基及其盐,酰胺基,亚胺基,酰亚胺基,叠氮基,偶氮基,胺-甲醛基,羰基,羧基及其盐,环己基环氧基,环氧基,缩水甘油基,羟基,异氰酸酯基,氰酸酯基,脲基,醛基,酮基,酯基,醚基,烯基,炔基,硫醇基,二硫化物基,甲硅烷基或硅烷基,卤化离去基,过氧化物基团,盐基,基于乙二醛的基团,基于氮丙啶的基团,基于活性亚甲基化合物或其他 $\beta$ -二羰基化合物(例如,2,4-戊二酮,丙二酸,乙酰丙酮,乙基丙酮乙酸酯,丙二酰胺,乙酰基乙酰胺及其甲基类似物,乙酰乙酸乙酯,和乙酰乙酸异丙酯)的基团,卤代基团,氢化物,或其他极性或非键合基团及其组合。

[0164] 可在共同拥有的美国专利No.8,404,341和8,221,910中发现反应性官能团和根据本发明公开内容的一个或多个方面可使用的官能团的各种实例的进一步的细节,其细节通过引用并入本发明公开内容中。应当清楚地理解,通过在本说明书的随后部分中提供具体组合物和方法的实例,申请人并不意欲限制权利要求的范围到任何这些具体的组合物。相反,预期可使用本文描述的官能团、聚合物相变材料和制品的任何组合,以实现本发明公开内容的新颖方面。权利要求并不意欲限制到本发明公开内容或者并入本文的任何公开内容中描述的任何具体的化合物。

[0165] 聚合物相变材料和反应性

[0166] 本文中提到的若干公开出版物涉及聚合的PCM (pPCM), 它呈现介于固体-液体PCM和固体-固体PCM之间的中间情形。pPCM在相变之前和相变之后均是固体。差别为它们的结构程度。在较低温度下, 该程度大于高温下的程度, 结果在相变温度下, pPCM从更加结构化的形式转化成它的不那么结构化的形式。典型地, 在更加结构化的形式中, 聚合物的某些部分更好地对齐且更加紧密地压缩。较好地对齐的部分类似于微晶。因此, 在加热pPCM时的相变还称为从较多结晶的形式变化为较少结晶的形式。用不同语言表达, 在升高的温度下 (高于转变温度), pPCM基本上是无定形的。在较低温度下 (低于转变温度), 它们具有结晶度程度。类似地, 在吸收热时和释放热时的变化可分别称为解晶和重结晶。相关的焓也可称为解晶焓。

[0167] 典型地, pPCM具有能更好地对齐和更加紧密地压缩的部分。这些部分可称为可结晶部分。在一些实施方案中, 根据本发明公开内容的各方面, 本文中描述的官能聚合物PCM包括至少一个这种可结晶部分。根据本发明公开内容的一个实施方案, 该聚合物包括主链和侧链。优选地, 侧链形成可结晶部分。

[0168] 官能聚合物相变材料 (fpPCM)

[0169] 本文中所使用的术语“反应性官能团”是指能与另一化学基团反应形成共价键或电价键的化学基团 (或部分), 其实例在上面给出。在一些实施方案中, 这种反应在相对低温下 (例如低于300°C, 在其他实施方案中, 低于200°C, 在其他实施方案中, 低于100°C) 和在适合于电化学装置应用的条件下是可行的。本文中所使用的术语“携带官能团”和这一术语的明显变体是指具有键合 (例如共价或电价键合) 到它上的官能团。

[0170] 反应性官能团可以置于 (携带到或者共价结合或者电价键合至) fpPCM分子的任何一部分上, 例如在侧链上, 沿着主链, 或者在主链或侧链的至少一端上。根据本发明公开内容的各种实施方案, fpPCM包括多个反应性官能团, 且这些官能团以基本上规则的间隔、立体有择 (即全同立构, 间同立构或无规立构等) 或者无规地沿着分子 (例如沿着主链) 展开。这些的任何组合也是可能的。

[0171] 在一些实施方案中, fpPCM的分子量可以是至少500道尔顿, 且在其他实施方案中, 具体地至少2000道尔顿。在一些实施方案中, 可结晶部分的重量占fpPCM总重量的至少20%, 在其他实施方案中, 占至少50%, 且在其他实施方案中, 占至少70%。分子量范围可以是500道尔顿至数百万道尔顿, 这通过使用超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 来示例。

[0172] 分子量可以是单分散或多分散的, 其中所有聚合物分子是相同的分子量或者不同分子量, 这通过多分散性来定义。 $M_n$ 是数均分子量,  $M_w$ 是重均分子量, 且分子量多分散性 (Pd) 定义为 $M_n/M_w$ 。Pd为1.0意味着所有聚合物分子是单分散的且具有相同的分子量。根据本发明公开内容构造的组合物的方面的Pd为1.0-100, 在一些实施方案中, 为1.0-10.0, 且在又一其他实施方案中, 为1.0-5.0。

[0173] 本发明公开内容的方面涉及利用具有单个相变温度或多个这种温度的PCM。根据一个实施方案, fpPCM具有范围为-10°C至300°C的至少一个相变温度。在其他实施方案中, 该范围为10°C至100°C。在这些实施方案中, fpPCM的相变焓可以是至少25J/g。根据另一实施方案, fpPCM的转变温度范围为0°C至100°C, 且在其他实施方案中, 具体地为40°C至80°C。根据另一实施方案, fpPCM的转变温度为-60°C至60°C。在一些情况下, 相变材料的潜热可以

是至少约1焦耳/克,至少约5焦耳/克(J/g),至少约10J/g,至少约20J/g,至少约30J/g,至少约40J/g,至少约50J/g,至少约60J/g,至少约70J/g,至少约80J/g,至少约90J/g,或至少约100J/g。因此,例如相变材料的潜热可以是约5J/g至约400J/g,10J/g至约100J/g,20J/g至约100J/g,约60J/g至约400J/g,约80J/g至约400J/g,或约100J/g至约400J/g。

[0174] 在每一个温度下的相变具有它自己的焓,结果根据一些实施方案,所使用的组合物具有单个相变焓,并且根据其他实施方案,具有多个这样的焓。本文中所使用的术语“总的相变焓”是指在具有单个相变温度的结构情况下的相变焓,和在多个相变温度的情况下组合的焓。根据本发明公开内容的一个实施方案,组合物的总相变焓为至少2.0焦耳/克(J/g)。

[0175] 根据本发明公开内容的各方面所使用的fpPCM可具有经设计的立体有择性。fpPCM可以是无规立构,全同立构或间同立构的,fpPCM可以是L-,D-或内消旋-。

[0176] 根据本发明公开内容的一个实施方案,fpPCM可具有亲水侧链。根据本发明公开内容的相同或另一实施方案,fpPCM可具有疏水侧链。侧链或可提供这些侧链的单体的实例在下表中:

[0177] 含有长链基团的单体

[0178]

R =	单体
-----	----

[0179]

长链正烷基 可结晶链段	$\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CO}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3 \quad \text{R}' = \text{CH}_3 \text{ 或 } \text{H}, n = 10-25$ 丙烯酸或甲基丙烯酸的长链正烷酯，例如丙烯酸硬脂酯或甲基丙烯酸硬脂酯，  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3, \quad n = 10-25$ 长链正烷基乙烯基醚，例如硬脂基乙烯基醚，  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3, \quad n = 10-25,$ 长链正烷基乙烯基酯，例如硬脂酸乙烯酯，  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3), \quad n = 10-25,$ 长链正烷基乙烯基酮，  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3, \quad n = 4-25$ 长链正烷基烯烃，例如十一烯，  或含有任何其他长链正烷基的不饱和可聚合单体
长链可结晶 二元醇链段	$\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{OX} \quad \text{R}' = \text{CH}_3 \text{ 或 } \text{H}, n = 1-1,000, X = \text{CH}_3 \text{ 或 } \text{H}$ 二元醇基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，例如聚乙二醇甲基丙烯酸酯，聚乙二醇丙烯酸酯，  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-((\text{CH}_2)_n\text{O})_z\text{OX} \quad m=0-4, n=1-10, z=1-1000, X = \text{CH}_3 \text{ 或 } \text{H}$ 二元醇基乙烯基醚，例如聚乙二醇单乙烯基醚  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-((\text{CH}_2)_n\text{O})_z\text{OX} \quad n=1-10, z=1-1000, X = \text{CH}_3 \text{ 或 } \text{H}$ 二元醇基乙烯基酯，例如聚乙二醇单乙烯基酯  或任何不饱和的可聚合的羟基官能单体

[0180] 另外，考虑pPCM中其他可结晶部分，其中包括脂肪酸的基团，长链二羧酸的基团，脂肪醇的基团，二醇的基团，聚酯-多羧酸或者如前所述的。

[0181] 尽管每一fpPCM分子携带至少一个反应性官能团，但大的fpPCM分子可携带多个反应性官能团。根据一个实施方案，fpPCM每1,000,000道尔顿分子量携带至少一个反应性官能团，且在一些实施方案中，携带两个反应性官能团。

[0182] 在各种实施方案中，示出了沿着主链的官能团，但它仅仅是一种选择。如上所述，官能团也可位于主链的一个(或多个)末端，在侧链上和这些的任何组合。每一fpPCM可具有单个或多个反应性官能团。fpPCM也可携带多个具有类似化学属性的反应性官能团，或者具有不同化学属性的反应性官能团的组合。

[0183] 如所表示的，fpPCM中的反应性官能团应当能与可形成电化学装置的外表面的各种基底形成共价或电价键。基底可包括构成蓄电池或其他电化学装置表面，壳体，盒子，容

器或包装的材料。能形成共价键的反应性官能团的实例是酸酐基团,氨基,N-取代的氨基及其盐,酰胺基,亚胺基,酰亚胺基,叠氮基,偶氮基,胺-甲醛基,羰基,羧基及其盐,环己基环氧基,环氧基,缩水甘油基,羟基,异氰酸酯基,氰酸酯基,脲基,醛基,酮基,酯基,醚基,烯基,炔基,硫醇基,二硫化物基,甲硅烷基或硅烷基,卤化离去基,过氧化物基团,盐基,基于乙二醛的基团,基于氮丙啶的基团,基于活性亚甲基化合物或其他 $\beta$ -二羰基化合物(例如,2,4-戊二酮,丙二酸,乙酰丙酮,乙基丙酮乙酸酯,丙二酰胺,乙酰基乙酰胺及其甲基类似物,乙酰乙酸乙酯,和乙酰乙酸异丙酯)的基团,卤代基团,氢化物,或其他极性或非键合基团及其组合。能形成共价键的fpPCM公开于共同受让的美国专利No.8,404,341中,将其教导通过引用以其全文并入本文。能形成电价键的反应性官能团的实例是酸官能团,碱官能团,荷正电的络合物和荷负电的络合物。能形成电价键的fpPCM,例如在共同受让的美国专利No.8,221,910中公开,将其教导通过引用以其全文并入本文。例如,以下是合适的反应性官能团的实例。

[0184] 根据一个实施方案,fpPCM可携带反应性官能团作为它的一个或多个端基。这种FP-PCM的实例是 $\alpha, \omega$ -二缩水甘油基聚酯, $\alpha, \omega$ -二缩水甘油醚, $\alpha, \omega$ -二异氰酸酯, $\alpha, \omega$ -二脲, $\alpha, \omega$ -二烯烃, $\alpha$ -缩水甘油基聚酯, $\alpha$ -缩水甘油醚, $\alpha$ -脲和 $\alpha$ -异氰酸酯(参见例如在图7-10中描绘的结构)。

[0185] 基于 $\pi$ 键的数量和顺序而变化的烃-官能团赋予不同的化学性质和极性。以下的每一列表含有C-H键,但每一个在反应性类型(和范围)方面不同。

[0186]

化学类型	基团	化学式	结构式
烯烃	烯基	$R_2C=CR_2$	
炔烃	炔基	$RC\equiv CR'$	
苯衍生物	苯基	$RC_6H_5$ RPh	
甲苯衍生物	苄基	$RCH_2C_6H_5$ RBn	

[0187] 含有卤素的基团-卤代烷烃是由碳-卤素键定义的一类分子。这种键可以是相对弱的(在碘代烷烃情况下)或相当稳定(如在氟代烷烃的情况下)。一般地,除了氟化化合物例外,卤代烷烃容易经历亲核取代反应或者消除反应。在碳上的取代,相邻质子的酸度,溶剂条件等全部可影响反应性的结果。

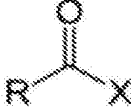

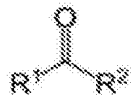
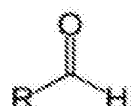

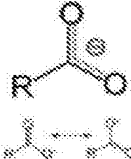
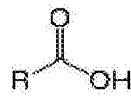

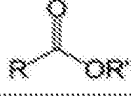
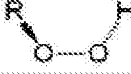

[0188]

化学类型	基团	化学式	结构式
卤代烷烃	卤代基	RX	R-X




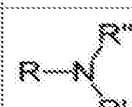
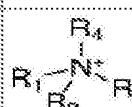
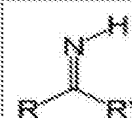

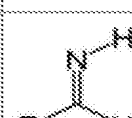
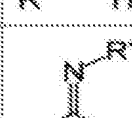

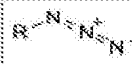


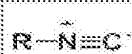
氟代烷烃	氟代基	RF	R-F
氯代烷烃	氯代基	RCI	R-Cl
溴代烷烃	溴代基	RBr	R-Br
碘代烷烃	碘代基	RI	R-I

[0189] 含氧基团-含有C-O键的化合物各自拥有不同的反应性,所述不同的反应性基于C-O键的位置和杂化,这归因于 $sp^2$ 杂化氧的吸电子效应和 $sp^3$ 杂化氧的供电子效应。

化学类型	基团	化学式	结构式
[0190] <u>酰卤</u>	卤代甲酰基	RCOX	
<u>醇</u>	<u>羟基</u>	ROH	
<u>酮</u>	<u>羰基</u>	RCOR'	
<u>醛</u>	<u>醛</u>	RCHO	
<u>碳酸酯</u>	<u>碳酸酯</u>	ROCOOR	
[0191] <u>羧酸酯</u>	<u>羧酸酯</u>	RCOO <sup>-</sup>	
<u>羧酸</u>	<u>羧基</u>	RCOOH	
<u>醚</u>	<u>醚</u>	ROR'	
<u>酯</u>	<u>酯</u>	RCOOR'	
<u>氢过氧化物</u>	<u>氢过氧基</u>	ROOH	
<u>过氧化物</u>	<u>过氧基</u>	ROOR	

[0192] 在这一种类中的含氮基团-含氮化合物可含有C-O键,例如酰胺。

化学类型	基团	化学式	结构式
[0193] <u>酰胺</u>	<u>甲酰胺</u>	$RCONR_2$	
<u>胺</u>	<u>伯胺</u>	$RNH_2$	

化学类型	基团	化学式	结构式
	<u>仲胺</u>	$R_2NH$	
	<u>叔胺</u>	$R_3N$	
	<u>4° 铵离子</u>	$R_4N^+$	
	<u>伯酮亚胺</u>	$RC(=NH)R'$	
	<u>仲酮亚胺</u>	$RC(=NR)R'$	
[0194] <u>亚胺</u>	<u>伯醛亚胺</u>	$RC(=NH)H$	
	<u>仲醛亚胺</u>	$RC(=NR')H$	
<u>酰亚胺</u>	<u>酰亚胺</u>	$RC(=O)NC(=O)R'$	
<u>叠氮化物</u>	<u>叠氮化物</u>	$RN_3$	
<u>偶氮化合物</u>	<u>偶氮基</u> (二酰亚胺)	$RN_2R'$	
<u>氰酸酯</u>	<u>氰酸根</u>	$ROC\equiv N$	
	<u>异氰化物</u>	$RNC$	

[0195]

化学类型	基团	化学式	结构式
<u>异氰酸酯</u>	<u>异氰酸根</u>	RNCO	
	<u>异硫氰酸根</u>	RNCS	
<u>硝酸酯</u>	<u>硝酸根</u>	RONO <sub>2</sub>	
<u>腈</u>	<u>腈</u>	RCN	
<u>亚硝酸酯</u>	<u>亚硝基氧基</u>	RONO	
<u>硝基化合物</u>	<u>硝基</u>	RNO <sub>2</sub>	
<u>亚硝基化合物</u>	<u>亚硝基</u>	RNO	
<u>吡啶衍生物</u>	<u>吡啶基</u>	RC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	

[0196] 含磷和硫的基团-含有硫和磷的化合物显示出独特的化学性质,因为它们具有变化的极性以及形成比氮和氧、它们在周期表上的较轻类似物更多的键的能力。

[0197]

化学类型	基团	化学式	结构式
<u>磷</u>	<u>磷基</u>	R <sub>3</sub> P	
<u>磷酸二酯</u>	<u>磷酸根</u>	HOPO (OR) <sub>2</sub>	
<u>膦酸</u>	<u>膦酰基</u>	RP (=O) (OH) <sub>2</sub>	
<u>磷酸酯</u>	<u>磷酸根</u>	ROP (=O) (OH) <sub>2</sub>	

化学类型	基团	化学式	结构式
硫化物 或 硫醚		RSR'	
砜	磺酰基	RSO <sub>2</sub> R'	
磺酸	磺基	RSO <sub>3</sub> H	
[0198] 亚砜	亚硫酸基	RSOR'	
硫醇	硫氢基	RSH	
硫氰酸酯	硫氰酸根	RSCN	
二硫化物	二硫化物	RSSR'	

[0199] 其他化学类型包括有机硅烷,硅醇盐,甲硅烷基卤化物,甲硅烷基氢化物,氢化硅烷化,硅烯,硅杂环戊二烯(Siloles)和超配位硅。

[0200] 根据另一实施方案,官能聚合物相变材料也可化学键合到基底上。键合可以是共价键合,电价键合,直接键合或者借助连接化合物键合中的一种。根据另一实施方案,键合例如是由fpPCM的反应性官能团和基底的反应性官能团之间反应得到的键合,优选键合是这一反应的结果。基底可选自塑料或聚合物层,例如塑料膜,塑料片材,层合体或上述的组合,金属,复合材料,其他聚合物,碳,陶瓷,玻璃,玻璃纤维或在电化学装置和用于这种装置的容器的外表面的构造中使用的其他已知的材料。这种外表面的实例包括蓄电池和电化学单元壁,壳体,盖套,盒子,保护层,容器和包装。

[0201] 可使用任何合适的涂覆、层合、注入等技术,将fpPCM实施为涂层,层合体,注入物,在涂层、层合体、注入层中的处理物(treatment)或成分,与基底相邻、在基底上或者在基底内形成的处理物。在使用过程中,可定位fpPCM,以便它与电化学装置的外表面相邻,进而充当内部涂层。还考虑,可定位fpPCM,以便它暴露于外部环境,进而充当外部涂层。fpPCM覆盖基底的至少一部分。取决于基底的特征或者所使用的具体涂覆技术,fpPCM可在顶部表面以下渗透,并渗透基底的至少一部分。尽管描述了两层,但考虑制品可包括或多或少的层以用

于其他实施方式。特别地,考虑可包括第三层,以便覆盖基底的至少一部分底表面。这一第三层可以按照与fpPCM类似的方式实施,或者可按照另一方式实施,以提供不同的功能性,例如拒水性,耐污性,刚性,抗冲击性等。

[0202] 在一个实施方案中,可共混fpPCM与粘合剂,所述粘合剂也可含有在胶黏剂内分散的一组微囊。粘合剂可以是充当基质的任何合适的材料,其中fpPCM和可能地微囊也在所述基质内分散,进而对fpPCM和微囊提供一定程度的保护抵抗环境或加工条件,或者抵抗使用过程中的磨蚀或者磨损。例如,粘合剂可以是聚合物或者在某些涂覆、层合或胶黏技术中使用的任何其他合适的介质。对于某些实施方式来说,粘合剂可以是玻璃化转变温度范围为约-110℃至约100℃且在一些实施方案中具体地为约-110℃至约40℃的聚合物。尽管水溶性或水可分散的聚合物可以是有利的,但对于某些实施方式来说,水不溶或者轻微水溶性的聚合物也可用作粘合剂。

[0203] 粘合剂的选择可取决于各种考虑因素,例如它对fpPCM、PCM和/或微囊或基底的亲和性,它改变热量转移的能力,它的透气性,它的弹性,它的柔软度,它的吸水性,它的涂层形成能力,在环境或加工条件下它的抗劣化性和它的机械强度。例如,粘合剂的选择可影响TMM结构(例如,套管或所缠绕的带)的硬度、刚性、断裂伸长率和挠曲模量。如前所讨论的,可期望在某些实施方案中,套管结构的肖氏A硬度>85且肖氏D硬度>25(根据ASTM D2240)。另外,可期望套管结构的挠曲模量>15psi(根据ASTM D790)且断裂伸长率>20%(根据ASTM D638)。粘合剂的选择可以是实现这些性能的一种方式。特别地,对于某些实施方式来说,可选择粘合剂,以便包括一组官能团,酸酐基团,氨基,N-取代的氨基及其盐,酰胺基,亚胺基,酰亚胺基,叠氮基,偶氮基,胺-甲醛基,羰基,羧基及其盐,环己基环氧基,环氧基,缩水甘油基,羟基,异氰酸酯基,氰酸酯基,脲基,醛基,酮基,酯基,醚基,烯基,炔基,硫醇基,二硫化物基,甲硅烷基或硅烷基,卤化离去基,过氧化物基团,盐基,基于乙二醛的基团,基于氮丙啶的基团,基于活性亚甲基化合物或其他b-二羰基化合物(例如,2,4-戊二酮,丙二酸,乙酰丙酮,乙基丙酮乙酸酯,丙二酰胺,乙酰基乙酰胺及其甲基类似物,乙酰乙酸乙酯,和乙酰乙酸异丙酯)的基团,卤代基团,氢化物,或其他极性或H键合基团及其组合。

[0204] 这些官能团可允许化学键合到在fpPCM、PCM、导热颗粒、微囊和基底中的任意一个或者任何内所包括的互补的一组官能团,进而提高在加工过程中或者在使用过程中制品的耐久性。因此,例如,粘合剂可以是包括一组环氧基的聚合物,所述环氧基可化学键合到在fpPCM、PCM、导热颗粒和/或微囊内包括的一组羧基上。作为另一实例,粘合剂可以是包括一组异氰酸酯基或一组氨基的聚合物,它们可与在fpPCM、PCM、导热颗粒、微囊或基底内包括的那些羧基化学键合。

[0205] 在一些情况下,当形成涂料组合物时,可添加一组催化剂。这种催化剂可加速互补官能团之间,例如在粘合剂内包括的那些和在微囊内包括的那些之间的化学键合。可用作催化剂的材料实例包括硼盐,次磷酸盐(例如,次磷酸铵和次磷酸钠),磷酸盐,锡盐(例如, $\text{Sn}^{+2}$ 或 $\text{Sn}^{+4}$ 的盐,例如二月桂酸二丁锡和二乙酸二丁锡),和锌盐(例如 $\text{Zn}^{+2}$ 的盐)。加入到涂料组合物中的锡盐或锌盐的所需量的范围可以是约0.001至约1.0%干重,例如约0.01至约0.1%干重。加入到涂料组合物中的硼盐或磷酸盐的所需量的范围可以是约0.1至约5%干重,例如约1至约3%干重。可用作催化剂的材料的其他实例包括烷基化金属、金属盐、金属卤化物和金属氧化物,其中合适的金属包括Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Rb, Sr, Ti, V, Mn, Fe, Co

Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Al, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, A, Ra, Ac, Ce, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Pa, U, Pu等。这些金属和它们的化合物可单独使用或者共混。有机酸和碱,例如基于硫(例如含硫的),氮(例如含氮的),磷(例如含磷的)或卤化物(例如F、Cl、Br和I)的那些也可用作催化剂。可用作催化剂的材料进一步的实例包括酸,例如柠檬酸、衣康酸、乳酸、富马酸和甲酸。

[0206] 根据各种实施方案,在基底、官能相变材料、粘合剂、PCM、导热颗粒和/或微囊之间的化学键是共价键、电价键或者这些的各种组合。键合可以是直接或间接的,例如借助连接化合物。根据一些实施方案,连接化合物选自官能聚合物相变材料和微囊。根据另一或相同实施方案,官能聚合物相变材料可以形成用于至少一部分第二PCM的粘合剂。

[0207] 根据另一实施方案,fpPCM中的反应性官能团可转化成更加适合于与特定基底反应的另一反应性官能团。

[0208] 根据另一实施方案,fpPCM中的反应性官能团可具有各种化学属性。例如,反应性官能团能反应并与各种基底例如金属、塑料、电化学单元的外壁的部件、电化学组的外部部件和热界面材料形成共价键或电价键。

[0209] 根据本发明公开内容的另一实施方案,反应性官能团可以是任何下述:1)例如来自甲基丙烯酸缩水甘油酯或缩水甘油基乙烯基醚的缩水甘油基或环氧基;2)例如来自马来酸酐或衣康酸酐的酸酐;3)例如来自甲基丙烯酸异氰酸酯,Cytec Ind.的TMI®的异氰酸酯,或者封端异氰酸酯,例如甲基丙烯酸2-(0-[1'-甲基亚丙基氨基]羧基氨基)乙酯;4)例如来自N-羟甲基丙烯酰胺的氨基或胺-甲醛;和5)例如来自甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷的硅烷。这种反应性官能团可与纤维素基材料中的OH官能团反应;与聚酯基材料中的羟基或羧基反应,和与尼龙功能树脂中的酰胺官能团反应。

[0210] 根据本发明公开内容的再一实施方案,反应性官能团可以是能键合到另一双键上的双键,从而提供交联点,聚合点等。以上描述的反应、连接或交联反应可通过任何能量例如光、UV、IR、加热、热、等离子体、声波、微波、辐射波、压力、x-射线,γ射线或任何形式的辐射线或能量来引发。它们可通过化学反应例如通过使用自由基、阴离子或阳离子催化剂或引发剂来引发。

[0211] fpPCM中的反应性官能团可呈现出正电荷并且与基底上的负电荷电价键合。根据另一实施方案,反应性官能团可呈现出负电荷,且与基底上的正电荷电价键合。根据另一实施方案,基底和fpPCM和/或微囊二者的反应性官能团可以荷负电且键合借助多价阳离子(它充当交联剂)。根据再一实施方案,基底和fpPCM和/或微囊二者的反应性官能团可以荷正电,且键合借助多价阴离子(它充当交联剂)。交联的多价阳离子、阴离子或这二者可以是有机或无机的。

[0212] 使用交联的聚醚多元醇作为PCM壳体

[0213] 除了包括具有一种组成的PCM和具有不同组成的TMM的实施方案以外,本发明的公开内容还提供套管或壳体的实施方案,它包括在整个套管或壳体结构当中交联的聚醚多元醇的均一、基本上均质的聚合物组合物。这些交联的聚醚多元醇可包括聚乙二醇(PEG)或聚环氧乙烷(PEO),以形成具有潜热储存性能和耐火性能的形状稳定的、可模塑和可机加工的壳体。本领域已知,PEO实质上是PEG的非常高的分子量的变体,这两种聚合物具有相同的化

学性质。一般地,PEG是指分子质量小于20,000g/mol的低聚物和聚合物,而PEO是指分子质量超过20,000g/mol的低聚物和聚合物。在本发明公开内容通篇中,除非另外规定,单独提到PEG或者PEO的实施方案可理解为包括PEG和PEO二者(或任意一个)。本领域已知,多元醇是指具有多个可用于反应的羟基的化合物。PEG和PEO在这些多元醇当中(优选地,它们是含有两个羟基的二元醇)且被称为聚醚多元醇。在各种实施方案中,也可在没有脱离本发明公开内容的情况下,使用其它具有或多或少的羟基的多元醇和其他具体类型的聚醚多元醇。

[0214] 尽管PEG和PEO已经在现有技术中用作PCM,但一些局限性例如对热劣化的敏感性限制了它们在某些应用(例如要求较高转变温度的应用)中的使用。然而,当PEG/PEO使其链扩链或者交联时,系统的分子量增加,这允许它们的转变温度与它们的分子量、交联密度、添加剂类型或量和其他制剂变量相关联地变化。在本发明公开内容当中,也可通过扩链和/或交联来实现许多其他优点,术语扩链和交联可互换使用,因为可使用这两类反应来实现本发明公开内容的实施方案所需的性能。根据本发明公开内容的实施方案的PEG/PEO链。例如,交联的聚醚多元醇,一旦固化,则可形成形状稳定的材料,它可耐受机械加工和研磨,以便形成定制形状的套管和外壳用于不同构造的电化学单元和组。例如,可形成基本上矩形的外壳或壳体的本发明公开内容的实施方案,它包括构造成容纳电化学单元的多个开口,如图4D中所示。

[0215] 使用交联的聚醚多元醇作为热管理材料的另一优势是,这种交联的聚醚多元醇复合材料的形状足够稳定,以耐受在其热循环过程中电化学单元的膨胀与收缩,并且甚至在没有掺入如本发明公开内容通篇中所描述的弹性体材料的情况下在循环当中可维持与单元的紧密接触。进一步的优点是,可使用该复合材料本身来形成整个外壳或壳体,因为它们都是固体-固体PCM,这意味着当熔融时它们没有变为液体并且因此不会泄露。结果,不要求分开的外壳或容器;可使用固化的交联聚醚多元醇本身来形成整个壳体。在本发明公开内容当中,由交联的聚醚多元醇制成的含整体结构的壳体或者可称为潜热储存(LHS)壳体。尽管在本发明公开内容中描述的所有PCM材料能储存潜热,但含交联的聚醚多元醇的壳体可被称为LHS壳体,以区别于含多类聚合物PCM和TMM材料的本发明公开内容的实施方案。

[0216] 交联的聚醚多元醇复合材料作为电化学单元壳体的再一优势是,该复合材料可以固有地阻燃;在一些实施方案中,阻燃性能高到足以通过UL-94(在装置和器具中塑料材料可燃性的试验标准,[http://ulstandards.ul.com/standard/?id=94\\_6](http://ulstandards.ul.com/standard/?id=94_6),UL LLC)可燃性试验且等级为V0。在一些实施方案中,甚至可在没有使用本发明公开内容通篇中描述的任何阻燃添加剂的情况下,实现这一阻燃等级。在其他实施方案中,在没有添加阻燃添加剂的情况下,复合材料可实现V1或V2等级。在又一其他实施方案中,可添加阻燃添加剂,以改进复合材料可另外实现的阻燃性。

[0217] 由于交联的聚醚多元醇壳体的许多实施方案是耐火的PCM,因此它们提供的另一优势是,防止电化学单元组的热失控。在一个方面中,壳体本身的PCM性能会冷却电化学单元,以防止单个单元过热到本身的燃点。然而,如本发明公开内容前面所描述的,有时不可控的因素,例如制造缺陷或穿孔,可引起一个电化学单元热失控,尽管具有良好的热管理。在这种情况下,壳体本身的阻燃性可防止热失控扩展到其他电化学单元。例如,为了满足V0的UL-94等级标准,材料必须不具有大于10秒的有焰燃烧(flaming combustion),或者大于30秒的炽热燃烧,甚至当火焰直接施加到材料上一定时间段时。阻燃到至少这一程度的结

果是,在许多情况下,本发明公开内容的材料可暴露于燃烧的电化学单元下,直到单元中的所有材料完全被耗尽。壳体材料可被暴露而本身并不着火,自始至终将其他单元隔绝,进而有效地熄灭燃烧的单元。

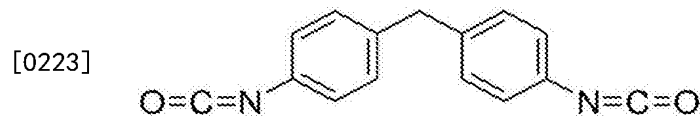
[0218] 使用包含交联的聚醚多元醇的壳体的再一优势是,与不具有温度管理材料它们以其它方式的可能的情况相比,温度管理性能可辅助电化学单元更加快速地充电。电化学单元的许多应用(例如,移动装置蓄电池和机动车蓄电池)现要求更加快速充电,这是制造者和消费者的要求所致。然而,更加快速地充电典型地导致较高的温度和潜在的过热。由于本发明公开内容的壳体可保持电化学单元的温度冷的,尽管快速充电,该应用可实现比较快速充电较长时间段同时保持单元冷的。相比于当没有将单元容纳在任何温度管理材料内时,当将单元容纳在本发明公开内容的壳体内时这一冷却将最小化过热的危险且使得能更加快速地充电。

[0219] 各种扩链剂可与聚醚多元醇反应,以便实现交联,交联允许调节链长,且因此调节聚醚多元醇的分子量。在许多实施方案中,异氰酸酯的多种类型可用作交联剂或扩链剂。特别地,某些实施方案使用以下描绘的二异氰酸酯,例如六亚甲基二异氰酸酯(HDI)和4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI),甲苯二异氰酸酯(TDI),亚甲基二环己基二异氰酸酯或氢化MDI(HMDI),或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI):

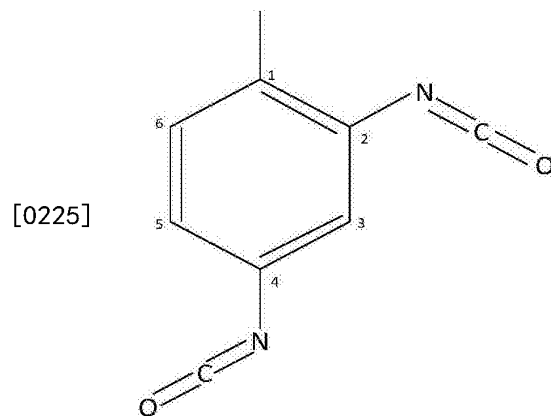
[0220] 六亚甲基二异氰酸酯(HDI)



[0222] 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)



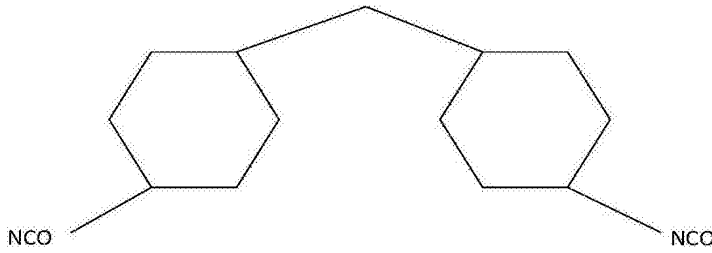
[0224] 甲苯二异氰酸酯(TDI)



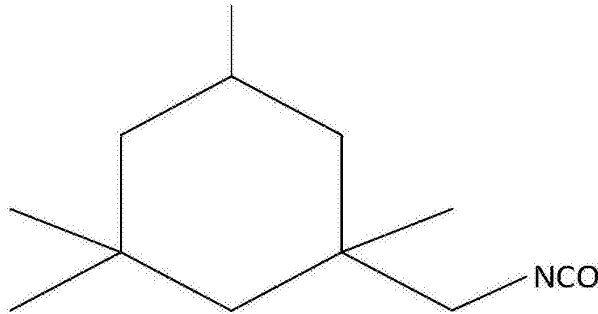
[0226] 亚甲基二环己基二异氰酸酯,也称为氢化MDI(HMDI)



[0227]

[0228] 异佛尔酮二异氰酸酯

[0229]



[0230] 如上述分子图中所示的,所有异氰酸酯具有R-NCO反应性基团,且二异氰酸酯具有两个R-NCO基团。在若干个接下来的表和图表当中,异氰酸酯和二异氰酸酯可以简单地缩写为“NCO”。一般地,在反应物存在下,二异氰酸酯和聚醚多元醇的组合将组合以使聚醚多元醇扩链,如下所描绘:

[0231]



[0232] 在各种实施方案中,PEG或PEO扩链和/或交联的程度取决于若干因素,其中包括使用哪一类的二异氰酸酯和结合何种比例的二异氰酸酯与PEG/PEO。在各种实施方案中,二异氰酸酯对聚醚多元醇之比可以是0.5:1至1.5:1。各种比例也影响所得复合材料的粘度,结晶度,熔点和潜热。在下表中列出的本发明公开内容的实施方案的多个实施例证明了二异氰酸酯/聚醚多元醇组合之间的关系,它们的比例,和复合材料的所得物理性能。



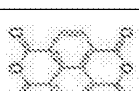




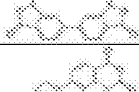




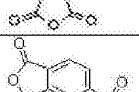


[0233] 除了利用二异氰酸酯作为聚醚多元醇的主交联剂和扩链剂以外,其他支化剂和扩链剂也可与该复合材料反应。一些本身是多元醇共混物。这些可包括丁二醇(BDO)、聚四亚甲基二醇(PTMG)和各种类型的聚醚胺。在下表中列出的实验中所使用的一种这样的聚醚胺包括分子量为1500的双(3-氨基丙基)聚乙二醇(商业上称为NPEG1500),但也可使用其他类型的聚醚胺。可使用的其他支化剂和扩链剂包括但不限于,获自Huntsman International LLC的**Jeffamines®**。或者,还可使用异氰酸酯预聚物,例如获自Covestro AG的商业上称为**Bayhydur®**和**Desmodur®**和获自Siltech Corp.的Silmer NCO的那些。可以以许多组合和比例使用这些支化剂和扩链剂来实现聚醚多元醇的精确控制。

[0234] 在交联的聚醚多元醇复合材料的一些实施方案中,可将相对低分子量的PEG与二酐结合,以便实现交联和熔点与潜热的改变。在下表4中描绘了与PEG反应的二酐的实例和


它们各自的物理性能。考虑可在本发明公开内容的PEG/二酐实施方案中使用下述二酐，以及其他：

[0235] 二酐

[0236]

	苯-1,2,4,5-四羧酸二酐, PMDA, 均苯四酸二酐
	<i>N,N</i> -双[2-(2,6-二氧吗啉代)乙基]甘氨酸, DTPA 二酐, 二亚乙基三胺五乙酸二酐
	1,4,5,8-萘四甲酸二酐, NTCDA
	4,4'-亚乙基双(2,6-吗啉二酮), EDTA 二酐, 乙二胺四乙酸二酐
	1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐, 环丁烷四羧酸二酐, 环丁烷四羧基二酐, 马来酸酐环状二聚体
	4,4'-羧基二邻苯二甲酸酐, 二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧酸二酐
	3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐
	PTCDA, 颜料红 224, 菲-3,4,9,10-四羧酸二酐
	双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐
	顺式-1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐, 或其他立体异构体
	四氢咪喃-2,3,4,5-四羧酸二酐
	内消旋-丁烷-1,2,3,4-四羧酸二酐, 或其他异构体
	3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐
	2,2'-双-(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐, 6FDA
	HQDA; 氢醌二邻苯二甲酸酐; 4,4'-(对-亚苯基二氧基)双[邻苯二甲酸酐]; 4,4'-(4,1-亚苯基二氧

[0237]

	基)双[邻苯二甲酸酐]; 1,4-双(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐; 1,4-双(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐(HQDPA); 1,4-二苯氧基苯-3',4',3'',4''四羧酸酐
	2,3,3',4'二苯醚四羧酸二酐

[0238] 除了任何以上提及的多元醇和交联剂,扩链剂,和/或支化剂的组合以外,本发明公开内容的复合聚合物也可含有各种类型与浓度的导热添加剂。尽管交联的聚醚多元醇本身已经拥有良好的导热性能(考虑到这种相变材料的性能),但添加特定的导热材料可甚至进一步提高这种性能。可与本发明公开内容的交联聚醚多元醇一起使用的导热添加剂的实例包括天然石墨,脉石墨(vein graphite),无定形石墨,片状石墨,可膨胀片状石墨,合成石墨,表面增强的石墨(SEFG),纳米石墨,石墨烯,焦炭,碳,活性炭,炭黑,表面改性的石墨/石墨烯(其中表面含有氧化物、羟基、羧基和胺),陶瓷(例如氮化硼、氮化铝等)和金属薄片(例如铝、铜等)。

[0239] 下表示出了在实验中组合并为测定其物理性能而测量的交联的聚醚多元醇的许多实施方案组合。该表分成聚醚多元醇、交联剂、扩链剂、支化剂和添加剂的不同类型的组合,以便阐述反应物的组合和它们的复合材料的所得物理性能之间的关系。

[0240] 为了测定各种反应物对这些实验复合材料每一种的物理性能的影响,使用相同的工序来生成复合材料,然后测量它们。使用间歇聚合工艺,生成每一复合材料。在干燥 $N_2$ 气氛下进行所有共混和反应。共混醇或胺并熔融,然后添加异氰酸酯或酸酐反应物并混合。然后密封反应物在其内混合的容器,并保持在约 $70^\circ C$ 的温度下。然后让该复合材料冷却,然后目视检查。

[0241] 为了测量每一复合材料的转变温度和潜热,使用差示扫描量热仪。一旦如上所述制备,则在密封的铝样品锅内保持每一复合材料样品。在恒定的 $N_2$ 流下进行测试。首先,冷却样品到 $-10^\circ C$ ,然后在该温度下等温保持4分钟。然后,在 $5^\circ C/min$ 下将样品从 $-10^\circ C$ 加热到 $80^\circ C$ 。然后在 $80^\circ C$ 下等温保持样品1分钟。接下来,在 $5^\circ C/min$ 下将样品从 $80^\circ C$ 冷却到 $-10^\circ C$ 。针对每一样品,这一冷却和加热循环重复两次。针对每一样品,记录来自第二熔融峰和第二结晶峰的数据。

[0242] 还使用来自C-Therm Technologies Ltd.的称为C-Therm TCi分析仪的导热率传感器,测量每一样品的导热性能。制造比传感器大1-2mm和厚度最小5mm的样品盘。将少量热油脂施加到传感器以提供与样品盘的表面均一且完整的界面。使用称为C-Therm“陶瓷”内部试验方法的装置(如果预期该材料的导热率 $>1.1W/m \cdot K$ ),或者使用称为C-Therm“聚合物”内部试验方法的装置(如果预期该材料的导热率 $<1.1W/m \cdot K$ ),运行样品。制造比传感器大1-2mm和厚度最小5mm的样品盘。将少量热油脂施加到传感器以提供与样品盘的表面均一且完整的界面。测试每一样品10次,并在每一表中列出了试验的平均测量值。

[0243] 尽管在下表中示出了根据本发明公开内容的复合材料的许多实验组合,但仅仅存

在许多可能组合中的一些。本发明公开内容考虑交联、扩链和/或支化的任何种类的聚醚多元醇,以便实现本文描述的热管理优势。本发明的公开内容不应当解释为限制到以下列出的实施例。

[0244] 表1:二异氰酸酯和多元醇类型复合材料的性能和反应物比例的影响

[0245]

实验#→	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
PEG 1000	X	X	X	X	X												
PEG 6000						X	X	X	X	X							
PEG 10K											X	X	X	X	X		
Terathane ®1800 PTMG																X	X
HMDI		X					X					X				X	X
MDI			X					X					X				

[0246]

IPDI				X					X					X			
TDI					X					X					X		
NCO:OH 比	0:1	1:1	1:1	1:1	1:1	0:1	1:1	1:1	1:1	1:1	0:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:2	1:3
熔融峰 (第二)	32	28	26	23	27	57	60	58	57	57	60	58	58	59	57	27	27
熔融 J/g (第二)	153	109	99	93	70	176	176	169	166	161	179	171	170	169	162	78	39
结晶峰	31	26	24	20	4	47	47	45	41	41	50	49	48	47	46	6	1
结晶 J/g	155	113	105	92	66	177	177	170	165	164	184	173	170	168	162	74	46
UL94 FR	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	未通 过	未通 过

[0247] 以上所示的表1示出了相对低到相对高的分子量的PEG (第1-4行PEG 1000, PEG 6000, PEG10K, 和Terathane®1800 PTMG) 的各种组合,其中每一种仅仅与一类二异氰酸酯组合(第6-10行HMDI, MDI, IPDI, TDI)。在没有与二异氰酸酯反应的情况下,作为对照,测量前三种PEG的每一类型(第1、6和11栏)。然后使每一PEG与不同的二异氰酸酯反应。每一反

应中多元醇与二异氰酸酯之比为1:1。如所见的,复合材料的转变温度和潜热不同于单独的多元醇的转变温度和潜热,且所使用的不同类型的二异氰酸酯导致不同的物理性能。值得注意的是,PEG材料本身,和PEG与二异氰酸酯以1:1之比的每一种组合导致V0的阻燃等级。然而,HDMI和Terathane®以1:2和1:1.3之比的组合(它导致显著较低的熔点和潜热)还导致未通过阻燃试验。上表示出了可如何使用二异氰酸酯的类型和反应物之比二者来调节所需的物理性能。

[0248] 表2:异氰酸酯的性能,异氰酸酯的类型,多元醇的类型,多元醇复合材料,和反应物之比的影响

[0249]

实验#→	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
PEG 2000	X		X										
PEG 3000		X		X	X	X	X	X	X	X			
PEG 6000											X	X	X
BDO										X			X
HMDI			X	X	X								
MDI									X	X		X	X
Desmodur DN	X	X											
Silmer NCO C50						X							
Silmer NCO Di100							X						
NCO: BDO: PEG 比	1.2: 0:1	1.2:0: 1	1.2:0: 1	1.2:0: 1	1.5:0: 1	1.1:0: 1	1.1: 0:1	0:0:1	1:0: 1	2:1: 1	0:0: 1	1:0: 1	2:1: 1
熔融峰 (第 二)	37.3	49.4	44.5	53.3	34.0	43.2	48.1	50.4	47.9	44.4	57.1	56.9	55.4
熔融 J/g (第二)	77	90	89	121	61	74	99	145	99	79	132	133	130
结晶峰	13.0	27.9	24.0	34.8	14.5	22.5	26.9	23.0	24.4	2.8	36.0	31.1	25.8
结晶 J/g	77	92	85	121	68	77	101	144	98	75	127	129	128

[0250] 表2示出了其中结合三种不同分子量的PEG(第1-3行;PEG 2000、PEG 3000和PEG 6000)与脂族二醇(第4行;丁二醇BDO)和/或二异氰酸酯(第5-6行;HMDI和MDI)和/或多官能

或支化异氰酸酯交联剂/扩链剂(第7-9行, **Desmodur®**DN, **Silmer®**NCO C50, **Silmer®**NCO Di100)的第二组实验。如所见的,改变反应物和它们的比例允许调节熔点、转变温度和潜热容量以适应特定应用。

[0251] 表3:由反应物比例产生的二异氰酸酯、多元醇类型复合物的性能

[0252]

实验 #->	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
PEG 1500	X	X							X	X						
PEG 2000			X	X							X	X				
PEG 3000					X	X							X	X		
PEG 4000							X	X							X	X
HMDI									X	X	X	X	X	X	X	X
MDI	X	X	X	X	X	X	X	X								
NCO: OH 比	1:1	1.25 :1	1:1	1.25 :1	1:1	1.25 :1	1:1	1.25 :1	1:1	1.25 :1	1:1	1.25 :1	1:1	1.25 :1	1:1	1.25 :1
熔融 峰 (第 二)	38. 0	28.0	42. 7	36.0	50. 3	45.2	53. 0	51.0	46. 5	37.0	50. 0	44.0	53. 8	51.5	57. 4	54.5
熔融 J/g (第 二)	70	46	86	61	103	69	108	87	96	60	105	81	126	96	129	105
结晶 峰	-2. 5	-6.0	19	5.0	28. 6	21.9	31	30.8	26. 5	15.0	29. 5	25.0	35. 0	32.5	37. 0	36.0

[0253]

结晶 J/g	70	22	90	84	110	92	119	111	99	68	107	93	127	118	137	119
UL94 FR	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0

[0254] 表3显示可简单地通过使用不同比例的特定多元醇(第1-4行;PEG 1500、PEG 2000、PEG 3000和PEG 4000)与特定的二异氰酸酯交联剂/扩链剂(第6-7行;HMDI和MDI)来调节转变温度和潜热。如所示的,在实验中每一类型的PEG与两种二异氰酸酯HMDI和MDI中的每一种(但比例为1:1和1.25:1)反应。一般地,当PEG与二异氰酸酯之比为1.25:1时,熔点和潜热容量低于比例为1:1的相同反应物的组合。与前面实验中的一样,每一组合物实现V0的阻燃等级。

[0255] 表4:二酐、多元醇类型或二胺类型的复合材料的性能

[0256]

实验#->	47	48	49	50	51	52	53
PEG 400	X	X					
PEG 1000			X	X	X		
NPEG1500						X	X
PMDA		X		X			
EDTA 二酐					X		X
酸酐:OH 或酸酐:NH	0:1	1:1	0:1	1:1	1:1	0:1	1:1
熔融峰 (第二)	8.5	1.2	44.2	32.7	34.2	52.2	40.6
熔融 J/g (第二)	110	2	139	25	89	159	61
结晶峰	-18.7	-25.6	23.7	5.4	18.8	21.2	17.6
结晶 J/g	113	4	150	23	31	155	11

[0257] 表4示出了在本发明公开内容的备选实施方案中复合材料的性能;即胺或羟基官能的多元醇(第1-3行;PEG 400,PEG 1000,和NPEG 1500;NPEG 1500是二胺)可用二酐(第5-6行,PDMA,EDTA二酐)交联和/或扩链。如所示的,与它们各自单独的多元醇相比,交联的复合材料的熔点和潜热值全部更低。该结果还表明可通过使用不同的二酐反应物来实现PCM

复合材料略微不同的物理性能。

[0258] 表5:二异氰酸酯、多元醇的类型和导热添加剂的复合材料的性能

[0259]

实验#->	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65
PEG 6000	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
MDI	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
石墨薄片		X	X	X									
纳米石墨					X	X	X						
石墨烯								X	X				
SEFG										X	X		
氮化硼												X	X
NCO:OH	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
Wt. % 添加剂	0	10	20	30	5	10	20	10	20	20	30	30	40
熔融峰 (第二)	56.9	55.8	55.5	55.4	56.4	56.1	55.2	55.4	52.4	54.5	54.3	55.1	54.2
熔融 J/g (第二)	133	121	105	85	135	126	95	125	101	107	91	89	78
结晶峰	31.1	29.8	29.9	30.5	31.0	30.9	30.8	30.1	29.5	29.1	28.9	29.5	29.5
结晶 J/g	129	122	104	90	133	126	91	122	105	107	92	92	75
导热率 (W/m·K)	0.22	0.52	0.88	1.12	0.65	1.31	2.94	1.66	3.21	0.91	1.45	1.96	2.87

[0260] 表5示出了与各种类型和浓度的导热添加剂结合的根据本发明公开内容的实施方案的交联的聚醚多元醇的所得物理性能。在这些实验中,结合PEG 6000与MDI二异氰酸酯和若干类型的导热添加剂(第5-10行;石墨薄片,纳米石墨,石墨烯,表面强化的石墨,和氮化硼)。导热添加剂通常增加导热率,这通过W/m·K测量,且一般地,与较低浓度的相同材料相比,在复合材料内较高浓度的特定添加剂增加导热率。与单独的PEG/二异氰酸酯组合相比,在若干情况下(例如,实验编号56、59、60、61、64和65),实施方案的复合材料得到大于1.5x改进的导热率。

[0261] 表6:二异氰酸酯、多元醇类型和FR添加剂的复合材料的性能



[0262]

实验#->	66	67	68	69	70	71	72	73	74
PEG 2000	X		X		X		X		X
PEG 6000		X		X		X		X	
BDO			X	X	X	X	X	X	
MDI			X	X	X	X	X	X	X
Desmodur DN	X	X							
可膨胀石墨薄片	X	X							
AP760							X	X	
Firemaster2100R :ATO					X	X			
NCO: BDO: PEG 比	1, 2: 0: 1	1, 2: 0: 1	2: 1: 1	2: 1: 1	2: 1: 1	2: 1: 1	2: 1: 1	2: 1: 1	0, 6: 0: 1
Wt. % 添加剂	5	5	0	0	20	20	15	15	0
熔融峰 (第二)	37.5	48.9	39.9	55.1	33.6	52.6	37.4	54.9	38.9
熔融 J/g (第二)	71	85	69	131	54	99	59	105	146
结晶峰	13.4	28.3	9.3	26.1	5.2	25.2	8.8	26.8	18.5
结晶 J/g	71	88	71	119	55	105	59	108	152
UL94 FR	V1	V1	未通过	未通过	V0	V0	V1	V1	V0

[0263] 表6示出了其中一种或多种多元醇(第1-3行;PEG 2000,PEG 6000,BDO)与各种多官能交联剂(第5-9行;MDI,Desmodur®DN)反应的实验。进一步结合所得复合材料中的一些与阻燃剂添加剂(第11-13行;可膨胀石墨薄片,Exolit®AP760聚磷酸铵,Firemaster®2100R十溴二苯乙烷:ATO(三氧化二锑))。这些材料可获自于诸如Clariant Inc.,Chemtura Corp等之类的公司。如所示的,在没有任何阻燃剂添加剂的情况下,一些交联的多元醇复合材料未通过可燃性试验(实验编号68和69),但在添加阻燃剂添加剂的情况下,相同的复合材料实现V0的阻燃等级(实验编号70和71)。该结果表明,有时可通过交联的聚醚多元醇复合材料的某些实施方案实现各种水平的阻燃性,但这些性能可通过添加阻燃剂添加剂来进一步加强。

[0264] 图21-24阐述了测量包含本发明公开内容的交联的聚醚多元醇的电化学单元壳体的热管理性能而进行的实验,以及通过使用这种用于热管理的材料实现的电化学单元的性能优势。

[0265] 图21是在外壳2100内设置的标记为1、2、3和4的四种电化学单元的示意图,该外壳包含根据本发明公开内容的复合聚合物交联聚醚多元醇。为了本发明公开内容的目的,术语“外壳”和“壳体”可互换使用。左侧视图2100A描绘了每一电化学单元的正极端子的俯视图,且相应地每一单元被标记为1+、2+、3+和4+。右侧视图2100B是在左侧视图中所示的相同电化学单元的底视图,且描绘了电化学单元的负极端子。相应地每一单元被标记为1-、2-、3-和4-。在测试壳体的性能性质的实验中,并联连接4个电化学单元(它们为1.5Ah锂离子18650单元)并且连接到蓄电池测试仪上。测试程序包括下述步骤:将单元静置1分钟,然后在6A下将其充电,直到电压达到4.2V,然后将单元涓流充电,直到电流下降到0.25A。然后,允许单元静置30秒,之后在80A下将单元放电直到电压达到2.5V。之后,允许将该单元静置10分钟,之后重新开始循环的充电步骤。这一充电和放电循环重复1000次。为了测试单元表面的温度,将热电偶置于图21中所示的位置处。热电偶位置2103靠近单元1,热电偶位置2107靠近单元2,且热电偶位置2108靠近单元3。尽管热电偶的放置深度在图中并不明朗,但将热电偶置于单元的正极端子和负极端子之间的中间。

[0266] 除了测试在外壳内含有的电化学单元以外,还对完全未由任何壳体覆盖的对照单元实施相同测试。下列图表比较了从对照单元和在壳体2100内容纳的一个或多个单元(它可称为“实验单元”)获取的测量值。

[0267] 图22示出了通过对照单元(线2201)、实验单元1(线2203)、实验单元2(线2207)和实验单元3(线2208)的每一个达到的外表面温度。如所示的,对照单元的单元表面温度达到最高65℃,而实验单元达到仅仅最高约52℃。

[0268] 类似地,图23示出了对照单元和每一实验单元的温度随时间的变化。表2301示出了对照单元最初达到约65℃的温度且随着时间流逝上升到接近70℃。相反,在表2303和2307中所示的实验单元1和2最初仅仅达到约50℃的温度且没有超过57℃。

[0269] 如前面参考上表6所讨论的,本发明公开内容的复合聚合物壳体的许多实施方案可具有增加壳体导热性能的导热添加剂。图24示出了为测量含有本发明公开内容中描述的一种或多种导热添加剂的一个这样的实施方案的导热率而进行的热建模模拟结果。为了便于引用,在描述图24中的试验中,这一实施方案将被称为“导热外壳”。比较该导热外壳与本发明公开内容的不具有导热添加剂的不同PCM-TMM实施方案(“PCM-TMM外壳”),和具有可忽略的热管理性能的塑料对照外壳。在这些试验中,计算机模拟产生三种不同外壳在外壳内的三个不同位置处的温度。第一图表2401示出了外壳中心的温度,其中塑料对照外壳达到超过380K的温度,而不具有导热添加剂的PCM-TMM外壳达到仅仅360K的温度,且导热外壳达到小于355K。考虑在任何外壳的中心处的材料可能达到壳体中任何其他位置的最高温度,因为它被来自多个方向的单元围绕。

[0270] 图24中的第二图表2402示出了当测量蓄电池外壳的边缘处的温度时,与塑料对照外壳和PCM-TMM外壳二者的边缘的较大的逐渐的温度增加相比时,导热外壳的边缘的温度快速且急剧增加。第二图表2402阐述了由于导热外壳的导热性能,因此可耗散较多的热量并分布在较大量相变材料当中。导热外壳边缘处的温度较高这一事实表明,在导热外壳的其他位置处的温度有可能低于在热量尚未朝向外壳边缘如此有效转移时它们的温度。

[0271] 图24的第三图表2403示出了导热外壳允许高效利用PCM的转变温度(甚至在蓄电池壳体的角落中)。如所示的,与PCM-TMM外壳相比,导热外壳更加快速地达到其转变温度并

保持较长时间段。

[0272] 图25示出了单独的实验,其测试与不具有壳体的电化学单元相比在800个循环过程中在根据本发明公开内容的壳体内包含的电化学单元蓄电池的放电容量保持率。如所示的,对照单元(其放电容量用线2505描绘),与在外壳内包含的实验单元(用线2510描绘)相比,损失更多的放电容量。在约400个循环之后,随时间流逝,对照单元甚至更加显著地损失放电容量。

[0273] 可以以所需的比例结合在上表中描述的多元醇、交联剂、扩链剂、支化剂、催化剂和或添加剂的任何组合,以便调节特定应用所要求的转变温度、熔点、潜热、导热率和耐火性的性能。

[0274] 鉴于上述表格、图表和说明,本发明公开内容的实施方案提供用于电化学单元管理的复合聚合物材料,该复合聚合物材料包括交联的聚醚多元醇相变材料。在许多实施方案中,可构造该材料与电化学单元的至少一部分物理接触。该复合聚合物材料也可形成为用于电化学单元的壳体,该壳体包括包含基本上均匀的交联聚醚多元醇相变材料的整体结构,该整体结构具有构造成容纳与交联的聚醚多元醇相变材料热接触的一个或多个电化学单元的一个或多个开口。

[0275] 在一些实施方案中,该复合聚合物材料可包括比例为约0.5:1至1.5:1的交联剂或扩链剂之一和多元醇。在一些实施方案中,多元醇可包括线性或者支化的多元醇。进一步地,在一些实施方案中,交联剂或扩链剂可以是支化或线性的。该复合聚合物材料的许多实施方案的转变温度可以是25°C至140°C,且在一些实施方案中,具体地为45°C至60°C。该材料的潜热可以是2焦耳/克,且在许多实施方案中,具体地为70至100焦耳/克。各种实施方案可包括固体-固体PCM,且可以是可机加工、可模塑和/或耐火的。当在一个或多个电化学单元的多次充电和放电循环过程中,与一个或多个电化学单元结合使用时,与一个或多个电化学单元的起始放电容量寿命相比,含该复合聚合物材料的壳体可延长一个或多个电化学单元的放电容量寿命。

[0276] 在某些实施方案中,壳体可包括导热添加剂。在这样的实施方案中,含导热添加剂的交联的聚醚多元醇的导热率可以是大于单独的交联的聚醚多元醇导热率的1.5倍。在一些实施方案中,为了生成交联的聚醚多元醇,可使用催化剂使多元醇和交联剂或支化剂反应。一些实施方案可进一步包括一种或多种水清除剂添加剂,抗氧化剂添加剂或阻燃剂,其实例在本发明公开内容通篇中描述。

[0277] fpPCM结构的实例

[0278] 图7-10D是根据本发明公开内容的各方面使用的fpPCM的示意图。二者均由主链和侧链组成。在图7中的fpPCM代表长链烷基聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯,并且在7A-7C中,7A是长链烷基乙烯酯,7B是长链乙烯基醚且7C是长链烷基烯烃。

[0279] 图8A和8B代表长链二醇聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯,其中8A是长链二醇乙烯酯且8B是长链二醇乙烯基醚。

[0280] 在图7和图8中,R代表以上描述的一个或多个反应性官能团。在这些附图中,沿着主链画出官能团,但这仅仅是一种选择。如上所述,该官能团也可位于主链的一个(或多个)末端,侧链上,和这些的任何组合。每一fpPCM可具有单一或多个反应性官能团。fpPCM也可携带类似化学属性的多个反应性官能团或者不同化学属性的反应性官能团的组合。如可变

链长 $n$ 所显示的,侧链的长度在不同实施方案中可以变化。

[0281] 参考图9A-9F,图9A绘图描绘了与碱性或高pH氨基官能的基底以离子方式相互作用的酸性或低pH羧基官能的FP-PCM。图9B描绘了与酸性或低pH羧基官能的基底以离子方式相互作用的碱性或高pH氨基官能的fpPCM。图9C描绘了使用诸如胺之类的阴离子中和且以离子方式键合或“交联”的碱性或高pH氨基官能的fpPCM和碱性或高pH氨基官能的基底。图9D描绘了用诸如金属盐之类的阳离子中和且以离子方式键合或“交联”的酸性或低pH羧基官能的fpPCM和酸性或低pH羧基官能的基底。图9E描绘了用诸如二羧基官能聚合物或二羧基官能fpPCM之类的荷负电的有机化合物中和且以离子方式键合或“交联”的碱性或高pH氨基官能的fpPCM和碱性或高pH氨基官能的基底。图9F描绘了用诸如二胺官能的聚合物或二胺官能的fpPCM之类的荷正电的有机化合物中和且以离子方式键合或“交联”的酸性或低pH羧基官能的fpPCM和酸性或低pH羧基官能的基底。

[0282] 参考图10A-10D,图10A描绘了来自纤维素基底上的羟基和fpPCM环氧基反应的共价醚键。图10B描绘了来自fpPCM异氰酸酯和来自另一材料的胺反应的共价脲键。图10C描绘了来自在侧链的末端上的fpPCM异氰酸酯和来自纤维素基底的羟基反应的共价氨基甲酸酯键。图10D描绘了来自胺官能团、fpPCM、多官能异氰酸酯交联剂/胶黏剂和来自纤维素基底的羟基反应的共价脲和氨基甲酸酯键。

[0283] 精确支化的fpPCM的使用

[0284] 除了关于官能聚合物相变材料应用和与各种基底一起使用的上述公开内容以外,以下的公开内容聚焦在使用更加精确支化的聚合物如何可更加精确和可重复地控制共聚物的添加。考虑可改变在图7-10中所示的每一实施方案以利用以下公开并讨论的精确支化的聚合物。本领域技术人员容易地意识到如何将精确支化的聚合物掺入到上述实例中和掺入到上述实例的变体中。

[0285] 标准聚合没有精确和可重复地控制共聚单体的添加,因为催化剂通常以无规方式添加共聚单体。如以上所讨论的,商业上目前可获得的许多聚合物具有无规单体的掺入。目前的催化剂和聚合技术产生具有“漂移(drifting)聚合物”结构的聚合物,其中在该产品内的聚合物链具有宽范围的共聚单体组成。由于这一共聚单体添加的随机性,可对共聚物的热性能,例如熔融/结晶温度和结晶量产生较小的控制。结晶量可表达为百分比结晶度、潜热、熔融热或焦耳/克。

[0286] 与需要更多共聚单体以得到给定熔融温度从而导致较低百分比结晶度和较低潜热的随机共聚单体掺入相比,以下讨论的精确支化控制提供在相同的熔融温度下更大的潜热含量。

[0287] 一般地参考图11-13,示出了阐述熔融温度和潜热二者的差异的各种图表。在图11-13中,精确地支化的聚合物被标记为ADMET。在各种实施方案、图和实施例,ADMET代表无环二烯烃易位聚合且一般地代表具有精确放置的甲基支链的聚合物。

[0288] 工业上公知,对于聚烯烃聚合物来说,通过聚烯烃主链内最长的碳链段来控制熔融温度和潜热。例如在聚乙烯无规共聚物中,乙烯序列的分布变化。在聚乙烯共聚物情况下,可由较长的乙烯序列形成厚的晶体薄层,这将导致较高的熔融温度。较短的乙烯序列和/或支链没有被掺入到这些微晶或薄层内,从而导致较低的熔融热或焦耳/克。

[0289] 根据一个实施方案和实例,具有相同乙烯序列的精确支化的聚乙烯材料得到下述

特征:在较低支链含量下熔融温度比较快速下降;熔融温度较好的控制;和掺入到薄层或微晶内的总体较高量的乙烯序列,从而得到较高的潜热。使用这些精确控制的共聚物得到的相变材料显示出增强的温度调节,热吸收和热释放性能的材料。为了获得熔融温度适合于在电化学装置应用中使用的PCM的实施方案并且如下所述,许多实施方案具有潜熔融热 $>10\text{J/g}$ 和其他具体地 $>60\text{J/g}$ 的PCM。在一个实施方案中,PCM的潜熔融热 $>25\text{J/g}$ ,在另一实施方案中, $>5\text{J/g}$ ,且在又一实施方案中,为5至 $150\text{J/g}$ ,在一个实例中,PCM具有一种或多种下述特征的结构:

[0290] -在各种实施方案中,总的聚合物分子量(n)为 $100-10,000,000,1000-1,000,000$ ,或 $10,000-500,000$ 。

[0291] -在各种实施方案中,以多分散性或 $Pd=Mn/Mw$ 表达分子量分布,其为 $1-100,1-10$ ,或 $1-5$ 。

[0292] -在各种实施方案中,支链间的乙烯长度为 $5-500,000,10-400,000$ ,或 $10-20$ 。

[0293] 可以以许多方式表达以上所述的长度,例如在以下的示意图1中m单元的数量,每1000个碳的支链数(支链数/1000C), $\text{mol}\%$ 支链或 $\text{wt}\%$ 支链。在一个或多个实施方案中,PCM结构还具有下述特征:

[0294] -在不同的实施方案中,m单元的数量为 $0-500,000,0-200,000$ ,或 $5-15,000$ 。

[0295] -在不同的实施方案中,每1000个碳存在 $200-0,100-5$ 或 $100-0$ 条支链(支链数/1000C)。

[0296] -在不同的实施方案中,支链的 $\text{mol}\%$ 为 $0-50\%$ 或 $10-30\%$ 。

[0297] -在不同的实施方案中,支链的 $\text{wt}\%$ 为 $0-50\%$ 或 $10-30\%$ 。

[0298] 在一些实施方案中,支链可以是来自作为共聚单体的丙烯中的甲基支链,且丙烯可以是聚合物的 $0-30$ 摩尔%。在另一实施方案中,丙烯可以是聚合物的 $0-39$ 重量%。

[0299]

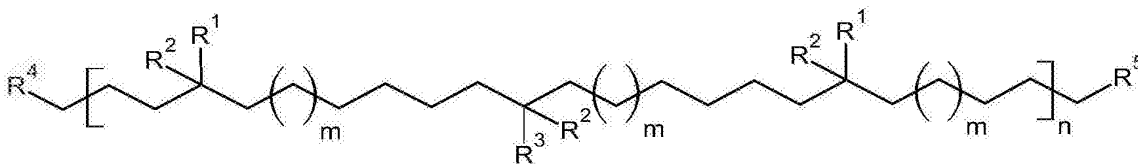


示意图 1

[0300] 在阐述一个实施方案的以上的示意图1中, $R^1$ 可以是 $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_n\text{H}_{2n+1}, \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5$ 或任何官能团,极性基团,卤素基团,它们的正常、支化或混合基团中的任何一种。在某些实施方案中, $R^2$ 选自 $\text{CH}_3$ 或者 $\text{OCH}_3$ 。在示意图1中, $R^2=\text{H}, \text{CH}_3$ ,且在某些具体的实施方案中, $R^2$ 被限制为 $\text{H}$ 。

[0301] 在示意图1中, $R^3=\text{H}, \text{CH}_3$ 或一些浓度的所选择的官能团、极性基团或卤素基团。在某些实施方案中, $R^3$ 被限制为 $\text{CH}_3$ ,或者被限制为一种或多种浓度的官能团。

[0302] 在示意图1中, $R^4$ 和 $R^5$ 是聚合物端基,且可以是 $\text{H}, \text{CH}_3$ 或任何官能团、极性基团或卤素基团,盐,金属,催化剂端基,交联基团,形成共聚物(嵌段,接枝等)的另一聚合物链。在一些实施方案中, $R^4, R^5$ 可以相同或不同。在某些实施方案中, $R^4$ 和 $R^5$ 被限制为 $\text{H}, \text{CH}_3$ 或任何官能团。

[0303] 根据其他方面, $R^1, R^2, R^3, R^4$ 和 $R^5$ 可具有与它们有关的一定程度的立体控制或者立

体化学。例如：

[0304]  $-R^1, R^2, R^3$  可以是无规立构、全同立构或间同立构的。

[0305]  $-$ 也可针对手性,控制 $R^1, R^2, R^3$ 以得到L-和D-手性的均聚物和共聚物(或另一种说明方式为R-和S-聚合物)。

[0306] 基于聚合物链的立体化学的不同聚合物结构可导致各种结晶络合物。例如,间同立构均聚物和共聚物可与全同立构的均聚物和共聚物络合。相反手性的聚合物可混合以形成外消旋立体络合物。在一个实施方案中,一定量的全同立构L-聚合物可与一些量的全同立构D-聚合物混合以得到热和物理性能与L-或D-手性均聚物不同的外消旋立体络合物。(聚合物立体络合物定义为两种互补有规立构的聚合物之间的立体选择性相互作用,其将互锁并形成新的复合材料,从而证明与母体聚合物不同的改变的物理和热性能。)

[0307] 这些间同立构、全同立构或L-和D-手性链段可以在不同的聚合物链(均聚物链段)内或者在相同的聚合物(立构嵌段共聚物链段)内。间同立构、全同立构或L-和D-手性链段可以构成聚合物或共聚物的1-100%之间的任何数值,以及各种中间百分比范围。

[0308] 可按照9:1至1:9的比例混合间同立构,全同立构或L-和D-手性链段,以完全或部分形成立体络合物和随后调节热与物理性能。也可使用其他结晶络合物,例如不同聚合物之间(如聚酰胺和聚酯,阳离子/阴离子,聚醚/聚酸,和三重螺旋物(triple helix))的络合物。

[0309]  $R^3, R^4, R^5$ 可以是任何官能团、极性基团或卤素基团,盐,金属,催化剂端基,交联基团,或任何下述官能团:酸酐基团,氨基,N-取代的氨基及其盐,酰胺基,亚胺基,酰亚胺基,叠氨基,偶氨基,胺-甲醛基团,羰基,羧基及其盐,环己基环氧基,环氧基,缩水甘油基,羟基,异氰酸酯基,氰酸酯基,脲基,醛基,酮基,酯基,醚基,烯基,炔基,硫醇基,二硫化物基,甲硅烷基或硅烷基,卤化离去基,过氧化物基,盐基,基于乙二醛的基团,基于氮丙啶的基团,基于活性亚甲基化合物或其他 $\beta$ -二羰基化合物(例如,2,4-戊二酮,丙二酸,乙酰丙酮,乙基丙酮乙酸酯,丙二酰胺,乙酰基乙酰胺及其甲基类似物,乙酰乙酸乙酯,和乙酰乙酸异丙酯)的基团,卤代基团,氢化物,或其他极性或H键合基团及其组合。

[0310] 以上讨论的交联基团也可包括通过热、音波、光子、压力或化学(水、溶剂、离子等)能量可逆地或不可逆地改变交联的能力。

[0311] 如下述参考文献中所示,描述了官能化的各种其他方法,其细节通过引用并入本申请:Synthesis of Functional Polyolefins using Metallocenes: A Comprehensive Review; Atiqullah M. 等人; Polymer Reviews, 50:178-230, 2010; Comprehensive Organometallic Chemistry III: 11.20-Polymerization of Alkenes; Elsevier Ltd.; Fujita T., Makio H.; Vol. 11, 691-734, 2007; Functionalized Ethylene Copolymers and Materials via Olefin Metathesis Polymerization; Baughman, T., Univ. of Florida Dissertation, 2006。

[0312] 根据另一方面,该聚合物可具有一定的不饱和度或者在聚合物内包括双键和三键原子,例如,烯烃或炔键。可通过在聚合中所使用的单体(异戊二烯,丁二烯, $\alpha$ -烯烃等),氢化物消除( $\beta$ -氢化物消除等),各种聚合机理(开环易位聚合(ROMP),无环二烯烃易位(本文中描述的ADMET等),或者受控氢化/脱氢,掺入并控制这一不饱和度(并不所有价电子是“饱和的”或者反应到其他原子上)。例如,如示意图2和图14中所示的,示出了通过ADMET聚

合和随后氢化来制造本发明公开内容的实例。图14示出了不饱和度对热性能的影响。

[0313]

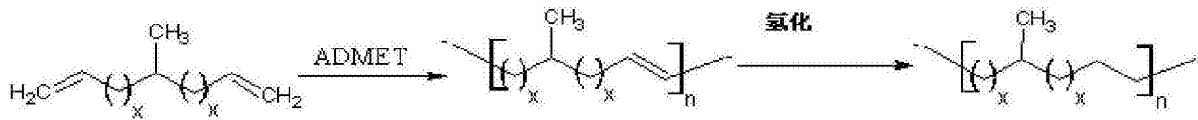


示意图 2

[0314] 可看出,不饱和度引起较低的熔融温度且还略微较低的潜熔融热,但通过控制不饱和度水平,也可控制热性能。在一些实施方案中,不饱和度为0-99摩尔%。在其他实施方案中,不饱和度为0-15摩尔%。在各种其他实施方案中,使用各种中间范围的摩尔%。

[0315] 双键的异构体取向也可影响不饱和聚合物的性能。也可通过氢化催化剂或氢化工艺条件(例如时间,温度,压力等)来控制双键的顺式/反式取向。

[0316] 异构体比例、不饱和度和双键取向将随共聚单体组成、共聚单体分布和聚合条件而变化。根据本发明公开内容的一个方面的组合物的一个目标是在优选的温度范围内使潜热最大化。

[0317] 结合本发明公开内容的各方面使用的共聚物链段可以是共聚物或与本文公开的任何其他聚合物/共聚物共混。另外,结合本发明公开内容的各方面使用的共聚物链段可以具有高熔点或低熔点。

[0318] 使用成核剂

[0319] 为了改进PCM、pPCM和/或fpPCM的结晶度和因此改进这些材料的潜热与导热率,也可添加成核剂。成核剂可影响改进的晶体生长,结晶速度、晶体形状与尺寸、结晶量和材料中微晶的数量。

[0320] 此外,成核剂的粒度和这些的混合是确保添加剂的优化性能的重要因素。良好的熔融不敏感的成核剂的特征可选自下述中的一种或多种:

- [0321] • 它含有有机基团和极性基团二者。
- [0322] • 它很好地分散。
- [0323] • 它是不可溶的或者在聚合物中可以变得不可溶。
- [0324] • 它具有与PCM晶体的外延匹配。
- [0325] • 成核剂的物理或化学属性可以多样化。成核剂可以是:
  - [0326] ○ 杂质,即催化剂残渣
  - [0327] ○ 有机化合物,例如苯甲酸,烃或脂肪酸基材料
  - [0328] ○ 无机化合物,例如矿物或颜料
  - [0329] ○ 外来聚合物晶体,即用于十八烷的聚乙烯,等
  - [0330] ○ 稀释剂,即降低T<sub>g</sub>或改进链迁移率,从而导致改进的链堆积的材料。

[0331] 可使用的另外的成核剂包括在Chemtura Corp.的美国专利No.7569630,β-Crystalline Polypropylene,Milliken&Company的美国专利No.7879933Blending Nucleating Agents Composition and Methods中描述的那些,和获自Milliken&Company的Hyperform®产品。其他实例是脂族烃,芳族烃,醇,脂肪酸,脂肪酸盐,脂肪酸酯,脂肪酰胺,脂肪胺,脂肪醇,N-苯基-N'-硬脂基脲(stearylurea),甘油酸锌,苯甲酸,苯甲酸的盐

和酯,苯甲酸衍生物,苯甲酸钠,苯甲酸锂,羟基-4-叔丁基苯甲酸铝,磷酸酯,磷酸酯盐,2,2'-亚甲基-双-(4,6-二-叔丁基苯基)磷酸钠,二亚苄基山梨醇,二亚苄基山梨醇的衍生物,直链或支链聚苯类,邻苯二甲酸氢盐,1,2-环己烷二羧酸和单或二中和盐(即Na,K,Al,B,Ti,Zn,Ca,Li,Mg等),鲸蜡基醇,硬脂基醇,二十烷醇,肉豆蔻酸,棕榈酸,二十二酸,硬脂酸酰胺,乙烯双油酸酰胺,羟甲基二十二酸酰胺,1-二十八醇,1-二十七醇,1-二十六醇,1-二十五醇,1-二十四醇,1-二十三醇,1-二十二醇,1-二十一醇,1-二十醇,1-十九醇,1-十八醇,1-十七醇,1-十六醇,1-十五醇,1-十四醇,1-十三醇,十三胺,十四胺,十五胺,十六胺,十七胺,十八胺,十九胺,二十胺,二十一胺,二十二胺,二十三胺,二十四胺,二十五胺,二十六胺,二十七胺,和二十八胺等。矿物,例如滑石,高岭土,碳酸钙,TiO<sub>2</sub>,盐,NaCl,和碳酸钠也可用作成核剂。这些化合物可单独或者以其中的两种或更多种的组合使用。

#### [0332] 微囊和用于相变材料的其他容纳和/或吸收结构

[0333] 可在微囊或者一些其他容纳结构或微粒中包含PCM。除了微囊以外的容纳结构能携带官能团,其作为它们结构的天然部分或者来自它们的改性制造。例如,PCM可被吸收到任何数量的颗粒内并在其内稳定,所述颗粒包括氧化硅(热解或沉淀的),石墨,石墨烯,碳纳米颗粒,碳或活性炭,沸石,有机粘土,蒙脱土,膨润土,粘土,滑石,和蛭石。烷属烃或疏水PCM也可被吸收到任何数量的聚合物、特别是交联的聚合物内,这类似于增塑剂如何吸收到塑料内。例如,PCM可被吸收到任何聚烯烃和聚烯烃共聚物(例如聚乙烯,聚丙烯,聚烯烃的盐和它们的共聚物,聚(甲基)丙烯酸酯类,聚(甲基)丙烯酸酯的盐,聚乙烯基类,脂族聚酯,橡胶,共聚物(即,Kraton®共聚物,Elvaloy®)和混合物等)内。基于二元醇的PCM也可被吸收到任何亲水聚合物,例如聚乙烯醇,取代纤维素(CMC、HMC等)等内。

[0334] PCM、pPCM、fpPCM也可被容纳、吸收或注入到任何颗粒或纤维上,所述颗粒或纤维包括以下描述的导热填料,增强材料,阻燃剂添加剂等。这些容纳或吸收的颗粒可以是任何形状,例如圆形,球形,圆柱形,纤维,片材,薄片,粉末,晶须,管状,小片,泡沫,网状,这些形状的聚集体或任何其他不规则形状。取决于应用,单个形状或者形状的混合可以有利地提供优化的堆积和排列用于颗粒接触。这些容纳或吸收颗粒可以是任何尺寸,但在本发明公开内容的某些实施方案中,可以是0.1nm至100mm。

[0335] 可吸收或包含PCM的其他材料,例如基于交联的聚丙烯酸钠的标准高吸水性聚合物。还使用其他材料制造高吸水性聚合物,举几个例子来说,例如聚丙烯酰胺共聚物,乙烯马来酸酐共聚物、交联的羧甲基纤维素,聚乙烯醇共聚物,交联的聚环氧乙烷,和聚丙烯腈的淀粉接枝的共聚物。

[0336] 实施微囊以包含相变材料,所述相变材料起到吸收或释放热量,以减少或消除热量转移的作用。特别地,微囊形成为壳,该壳限定内部隔室(相变材料位于其内)。可由任何合适的材料形成壳,所述材料起到包含相变材料的作用,进而提供相变材料一定的保护抵抗环境或加工条件或者抵抗在使用过程中的损失或泄露。例如,壳可由聚合物或任何其他合适的囊化材料形成。

[0337] 形成微囊壳的材料选择可以取决于各种考虑因素,例如它对TMM内其他材料的亲和性,对蓄电池的亲和性或附着性,它对相变材料、TMM材料或蓄电池的反应性或者缺少反应性,在环境或加工条件下它的抗劣化性,和它的机械强度。特别地,对于某些实施方式来说,可以选择形成壳的材料,以便包括一组官能团,酸酐基团,氨基,N-取代的氨基及其盐,



酰胺基,亚胺基,酰亚胺基,叠氮基,偶氮基,胺-甲醛基团,羰基,羧基及其盐,环己基环氧基,环氧基,缩水甘油基,羟基,异氰酸酯基,氰酸酯基,脲基,醛基,酮基,酯基,醚基,烯基,炔基,硫醇基,二硫化物基,甲硅烷基或硅烷基,卤化离去基,过氧化物基,盐基,基于乙二醛的基团,基于氮丙啶的基团,基于活性亚甲基化合物或其他 $\beta$ -二羰基化合物(例如,2,4-戊二酮,丙二酸,乙酰丙酮,乙基丙酮乙酸酯,丙二酰胺,乙酰基乙酰胺及其甲基类似物,乙酰乙酸乙酯,和乙酰乙酸异丙酯)的基团,卤代基团,氢化物,或其他极性或非键合基团及其组合。可将这些官能团中的至少一些暴露于壳的外表面上,且可允许化学键合到在基底或其他TMM材料任何一个或二者内包括的一组互补的官能团上,进而提高耐久性 or 附着性。在这一方式中,微囊中的至少一些可以化学键合到其他PCM、pPCM、fpPCM或填料上。因此,例如形成壳的材料可包括一组羧基,所述一组羧基可化学键合到一组羟基上。作为另一实例,在壳内包括的那些羧基可化学键合到一组氨基上。

[0338] 形成壳可使用的聚合物的实例包括在“聚合物”定义下列举的那些,其中包括具有羧基的那些,例如含基于丙烯酸或甲基丙烯酸的单体单元的聚合物。对于某些实施方式来说,可由包括约1至约100mol%的含羧基的单体单元,例如约20至约80mol%、约25至约60mol%或约40至约50mol%的单体单元的聚合物形成壳。在一些情况下,可期望基于微囊的尺寸调节单体单元的摩尔百分比。例如,当单个微囊的尺寸下降时,该微囊的外表面积典型地也下降。因此,为了维持所需量的暴露官能团以供化学键合,可期望当该微囊的尺寸下降时,增加单体单元的摩尔百分比。作为另一实例,当单个微囊的尺寸增加时,该微囊的重量典型地也增加。因此,为了补偿(account for)增加的重量,当该微囊的尺寸增加时,可需要增加单体单元的摩尔百分比。表1提供了作为微囊尺寸的函数的摩尔百分比范围的实例。参考表1,为了容易展示,假定微囊是球形。类似的考虑因素和摩尔百分比也可应用到具有其他类型官能团的聚合物上。

[0339] 表1

[0340]

半径-r ( $\mu\text{m}$ )	表面积 $-4\pi r^2$ ( $\mu\text{m}^2$ )	具有羧基的单体单元的 摩尔百分比
0.5	3	50-60
1	13	45-55
2	50	40-50
3	113	40-50
4	201	35-45
5	314	35-45
6	452	30-40
7	616	30-40
8	804	25-35

[0341] 形成壳可使用的聚合物的其他实例包括使用任何合适的聚合技术由单体形成的那些。下表2列出了含不同类型官能团的这种单体的实例。

[0342] 表2

官能团	单体
羧基	丙烯酸, 甲基丙烯酸, 马来酸, 衣康酸, 柠康酸, 乙烯基乙酸, 对乙烯基苯甲酸, 酸式磷酸 2-丙烯酰氧基乙酯, $\beta$ -丙烯酰氧基乙基琥珀酸氢酯(或任何其他酸酐反应或改性的含羟基单体)和任何其他不饱和可聚合羧酸
异氰酸酯基团	甲基丙烯酸异氰酸酯, 以 TMI 形式由 Cytec Industries 供应的单体, 2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯, 丙烯酰氧基乙基异氰酸酯, 封端异氰酸酯(例如, 甲基丙烯酸 2-(0-[1'-甲基亚丙基氨基]羧基氨基)乙酯)和任何其他不饱和的可聚合异氰酸酯
酸酐基	马来酸酐, 衣康酸酐, 柠康酸酐, 和任何其他不饱和的可聚合酸酐
羟基	$\text{CH}_2=\text{CR}'\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ , 其中 $\text{R}'=\text{CH}_3$ 或 $\text{H}$ , $n=2-4$ (例如, 甲基丙烯酸羟乙酯, 丙烯酸羟乙酯, 甲基丙烯酸羟丙酯, 丙烯酸羟丙酯, 甲基丙烯酸羟丁酯和丙烯酸羟丁酯) $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{COO}((\text{CH}_2)_z\text{O})_z\text{OH}$ , 其中 $\text{R}'=\text{CH}_3$ 或 $\text{H}$ , $n=1-10$ , $z=1-1,000$ (例如, 基于二醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯, 例如乙二醇甲基丙烯酸酯, 乙二醇丙烯酸酯, 聚乙二醇甲基丙烯酸酯和聚乙二醇丙烯酸酯); 烯丙基醇; $\alpha$ -乙基烯丙基醇; 烯丙基甲醇; $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-((\text{CH}_2)_n\text{O})_z\text{OH}$ , 其中 $m=0-4$ , $n=1-10$ , $z=1-1,000$ (例如, 基于二醇的乙烯基醚, 例如乙二醇单乙烯基醚和聚乙二醇单乙烯基醚); $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-((\text{CH}_2)_n\text{O})_z\text{OH}$ , 其中 $n=1-10$ , $z=1-1,000$ (例如, 基于二醇的乙烯酯, 例如乙二醇单乙烯酯和聚乙二醇单乙烯酯); 和任何其他不饱和的可聚合的含羟基单体
环氧基	甲基丙烯酸缩水甘油酯, 丙烯酸缩水甘油酯, 烯丙基缩水甘油醚, 2-乙烯基乙氧基缩水甘油醚和任何其他不饱和的可聚合的含环氧基的单体
氨基	丙烯酰胺; 甲基丙烯酰胺;
N-取代氨基	$\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CONHCH}_2\text{OX}$ , 其中 $\text{R}'=\text{CH}_3$ 或 $\text{H}$ , $\text{X}=\text{H}$ , 甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 异丙氧基, 丁氧基或异丁氧基; 和 乙烯基胺; 和任何其他不饱和的可聚合的含氨基的单体
甲硅烷基	甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷, 甲基丙烯酰氧基丙基三丁氧基硅烷, 三乙氧基乙烯基硅烷, 三甲氧基乙烯基硅烷, 三乙氧基乙烯基硅烷, 三异丙氧基乙烯基硅烷, 三(甲氧基乙氧基)乙烯基硅烷和任何其他不饱和的可聚合的硅烷

[0345] 微囊也可以是多壁的或者具有多个壳层。内层应当提供所要求的强度、耐久性和包容性,而外层提供相容性或粘合性能。微囊的外壁可以是热塑性聚合物,它可在所需的温度下熔融或者软化从而流动,充当粘稠液体或者将微囊融合到基底、其他微囊或其他TMM材料。热塑性外壁的熔融温度或玻璃化转变温度( $T_g$ )应当低于将损坏电化学单元壁的温度,但高于正常的使用温度。外壁可由熔融、软化或流动的任何聚合物制造,例如聚烯烃,橡胶,聚乙烯基类,聚(甲基)丙烯酸酯,聚氨酯等,或共聚物。

[0346] 微囊可具有相同的形状或不同的形状,且可具有相同的尺寸或者不同的尺寸。在一些情况下,微囊可以基本上是球体或球形,且尺寸范围可以是约0.1nm至约1,000微米,例如约0.1nm至约500微米,约0.1nm至约100微米,约1至约15微米。对于某些实施方式来说,可期望显著部分,例如至少50%,或至少80%的微囊的尺寸在规定范围内,例如约1至约15微米。也可期望相对于它们的形状和尺寸中的任意一个或者这二者,微囊是单分散的。

[0347] 微囊可以是耐久、可断裂或受控释放的类型。有利的是可永久性容纳微囊芯材料,以防止芯材料在使用或加工过程中泄露或损失。也可有利的是,使芯材料通过快速(可断裂)或者缓慢(受控释放)的方式释放。例如,当将微囊加入到复合材料中且使该复合材料在较高温度下固化时,可在复合材料和微囊壳壁之间形成小的孔隙,这是因为诸如微囊和复合材料之间的膨胀差之类的变量,微囊和复合材料之间的不相容性或者形状变形等导致的。释放芯材料并允许它流入到这些孔隙内和填充这些孔隙提供极大地改进的导热率。这示于图15A-15B中。

#### [0348] PCM转变温度的选择

[0349] PCM的选择典型地取决于转变温度,转变温度对于将要包括PCM的特定应用来说是所需的。转变温度是PCM经历从固体到液体或者液体到固体的相变时所处的温度或温度范围。例如,对于蓄电池应用来说,可期望PCM具有的转变温度接近于蓄电池在多次充电放电循环过程中达到的正常温度范围,以防止过热、热失控和火灾。根据本发明公开内容的一些实施方案的相变材料的转变温度范围可以是约5°C至约120°C。在一个实施方案中,转变温度是约10°C至约80°C。在另一实施方案中,转变温度是约30°C至约70°C。在另一实施方案中,PCM的转变温度为约40°C至约60°C。在另一实施方案中,PCM的转变温度为25°C至140°C。在某些实施方案中,例如其中在一个壳体中使用多层PCM的实施方案中,对于保护单元免于极冷和对于吸收工作过程中的过量热量的双重目的来说,一种或多种PCM的转变温度范围可以是-60°C至60°C。

[0350] 可通过改性PCM的纯度、分子结构、PCM的共混、mPCM的共混、聚合物PCM的共混、及其任何混合来扩大或者缩小转变温度。

[0351] 另外,温度控制依赖于通过相变吸收和释放能量,优选通过吸收能量和熔融或通过凝固或结晶来释放/耗散热量。在本发明公开内容的实施方案中,针对单个PCM材料的这些熔融( $T_m$ )和结晶( $T_p$ )温度并没有广泛扩展(“超级冷却”)。这一差别可以定义为峰值熔融温度和峰值结晶温度之差,这通过DSC来测量,即 $\Delta T(^{\circ}\text{C}) = T_m - T_c$ 。在一些实施方案中,这一 $\Delta T$ 是 $<30^{\circ}\text{C}$ ,在其他实施方案中 $<15^{\circ}\text{C}$ ,在其他实施方案中 $<10^{\circ}\text{C}$ ,且在又一其他实施方案中 $<5^{\circ}\text{C}$ 。

#### [0352] PCM转变温度的混合和分层

[0353] 在一些实施方案中,有利的是可具有多个或宽的转变温度。若使用单个窄的转变

温度,则在达到转变温度之前,这可引起热/能量累积。一旦达到转变温度,则吸收能量,直到潜能被消耗,并且随后温度将继续升高。一旦温度开始增加,宽的或多个转变温度提供温度调节和热量吸收,进而减少任何热/能量累积。通过重叠或交错热吸收,多个或宽的转变温度也可更加有效地辅助“排放(bleed-off)”或传导热量离开蓄电池。例如,TMM含有在35-40℃下吸收的PCM1和在38-45℃下吸收的PCM2。PCM1开始吸收并控制温度,直到大多数潜热被利用,此刻PCM2开始吸收并从PCM1中传导能量,进而使PCM1复原和允许它保持功能化。或者,多个PCM的分层可用于实现热量从工作单元中耗散和保护单元免受极冷环境温度两者。每一功能所要求的转变温度可以极大地不同。可如各种附图中所描绘的,通过结合所有材料或将它们分层来进行转变温度的这种宽化或混合。

#### [0354] 潜热值的选择

[0355] 相变材料的选择可以取决于相变材料的潜热。相变材料的潜热典型地与它吸收和释放能量/热量或者改变制品的热量转移性能的能力有关。在一些情况下,相变材料的潜热可以是至少约10J/g,例如至少20J/g,如至少约40J/g,至少约50J/g,至少约70J/g,至少约80J/g,至少约90J/g,或至少约100J/g。因此,例如相变材料的潜热范围可以是约10J/g至约60J/g,约20J/g至约400J/g,例如约60J/g至约400J/g,约80J/g至约400J/g,或约100J/g至约400J/g。

#### [0356] PCM的TMM流变性,粘度,弹性,交联和物理性能

[0357] TMM的流变性(即粘度或流动性能)对于施加到电化学单元和组的许多不同方法来说是重要的。通过流变性来控制诸如下述变量:通过将单元插入到套管或壳体内,用带或膜缠绕单元,或者在其他情况下利用喷洒,流动,涂覆,压力胶黏剂或者挤出的施加,从而一般施加TMM到单元或组上。施加必须平衡流变性(实现用于良好导热率的充分的间隙填充和空气空间的减少)与维持在单元或组上TMM的结构与稳定性。也就是说,该材料不应当允许管道、套管、壳体、膜、带或其他周围材料滑动离开单元。

[0358] 具有相变和/或聚合物性能的TMM有利地解决了上述问题,因为它们可被配制在低温下为固体和在相变或更高温度下可变形或可流动。相变温度可以低于、等于或高于蓄电池单元或蓄电池组的正常工作温度。与单独的油脂或蜡相比,管道、套管和缠绕膜与带的这些TMM实施方案也是有利的,因为物理性能例如拉伸强度、伸长率、挠性、韧度可得到改进。

[0359] 可通过许多不同的变量来控制TMM的流变性、粘度、弹性和流动。这些可包括pPCM/fpPCM的特征,例如聚合物类型,聚合物结构,聚合物的分子量,聚合物支化(即,支链数量,支链长度,支链类型等),聚合物官能度(即类型和量),共聚物,与其他聚合物的相容性,聚合物的交联,交联类型,聚合物的缠结,与添加剂的相容性等。

[0360] TMM的弹性可以得到控制的一种方式是通过具有弹性体性能的聚合物材料部分。这种弹性体材料包括聚烯烃共聚物,例如聚乙烯与如下物质的共聚物:任何C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>α-烯烃或乙酸乙烯酯,其他乙烯基单体例如苯乙烯或其类似物,丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体,乙烯基醚单体,乙烯酯单体,丙烯腈,由异戊二烯、丁基等制成的共聚物和橡胶,或其组合、共混物、混合物。另外,TMM可由聚合物弹性体例如聚酯、硅橡胶或聚氨酯制造。这些的非包括性实例是来自DuPont®的Hytrel®聚酯,Spandex®-型聚氨酯和RTV或LTV型硅橡胶。

[0361] 弹性性能可受到影响的额外方式是通过交联。在某些实施方案中,可以交联TMM和

PCM,其具有平均0.05-1个交联/聚合物链。

[0362] 可控制聚合物的玻璃化转变温度( $T_g$ , 聚合物从玻璃态变化为橡胶态时的温度), 以便于在操作温度或低于操作温度下流动。 $T_g$ 可以是 $-20^{\circ}\text{C}$ 至 $150^{\circ}\text{C}$ , 优选 $15^{\circ}\text{C}$ 至 $90^{\circ}\text{C}$ 。

[0363] 可控制聚合物的分子量以提供低或高的粘度, 其中较高分子量的聚合物提供较低粘度或者没有流动性。在一些实施方案中, pPCM/fpPCM的分子量可以是至少500道尔顿, 且在其他实施方案中可以是至少2000道尔顿。可能的情形是, 在一些实施方案中, 分子量范围可以是500道尔顿至数百万道尔顿, 这通过使用超高分子量聚乙烯(UHMWPE)来示例。

[0364] 可控制聚合物的支化以提供链缠结和流变性控制。聚合物链可具有任何数量和长度的链。该聚合物可具有0-1000条支链。支链为至少50道尔顿。支链可以处于任何构造, 例如无规、梳形等。支链可以处于立体有择的构造。

[0365] 聚合物可以是共聚物或其中存在“硬”链段和“软”链段的嵌段共聚物。硬链段可能是由于高 $T_g$ 部分或可结晶部分导致的, 而软链段可能是由于低 $T_g$ 部分或无定形链段导致的。硬链段可以相互作用并产生交联、缠结或相互作用, 这造成一定程度的固定或高粘度。软链段因热或压力所致可以自由地流动或重排。

[0366] 在一个实施方案中, 可结晶部分的重量占pPCM/fpPCM总重量的至少20%, 在其他实施方案中占至少50%, 且在又一其他实施方案中占至少70%。

[0367] 官能团的类型和量也可影响TMM的流变性、流动性能和凝固。例如, 可施加TMM到电化学单元或电池组上, 然后通过任何前面描述的官能团、反应或交联机理来充分固化和交联。

[0368] 也可混合官能团以得到不同的交联反应和不同的交联反应动力学。作为实例, 环氧基和胺可在室温下快速地固化以提供快速凝固、消黏时间和使用。随着时间流逝或者当TMM从蓄电池单元充电和放电循环中加热时, 这一部分固化允许轻微流动或间隙填充, 此刻第二组交联反应可发生, 以完全交联并完全凝固TMM。可通过氧化, 热, UV等, 例如氧自由基交联不饱和基团, 与羟基或羧基的N-羟甲基醚交联, 或者UV引发的与不饱和部分的自由基反应, 引发第二组交联反应。

[0369] 可通过使用在不同温度下反应的不同催化剂或引发剂, 控制不同的交联反应和动力学。例如, 可结合具有不同分解温度的两种不同的自由基(FR)引发剂(过氧化物, 偶氮等)与含各种不饱和基团的聚合物。第一FR引发剂可在施加温度下分解, 从而产生部分固化、交联或凝固, 同时允许一些流动和间隙填充。第二FR引发剂然后可分解并反应以进一步在较高温度下反应。

[0370] 也可通过外部环境控制反应、施加或使用的这些各种温度。例如, 可通过在比室温低的温度下或者在冷冻温度下制备、运输/储存和施加TMM, 然后当将蓄电池安装在它们的装置内时或者当组装蓄电池组时, 允许反应进行, 从而控制室温交联反应。同样, 可通过添加热、光或者其他形式的能量来控制交联反应。

[0371] 也可通过使用可逆反应或交联来控制流变性、粘度、流动和间隙填充。这些有时称为“自愈合”系统。例如, TMM可含有基于 $\text{Zn}^{+2}$ 羧基盐的离子交联或S-S二硫化物键, 它们可容易断裂、允许流动并再组合。

[0372] 可逆反应的实例是酯键的水解, 氨基甲酸酯键断裂和重组成羟基和异氰酸酯, 脲键断裂和重组成胺和异氰酸酯, 基于Diels-Alder反应的交联, 基于金属、金属配位或有机

盐的离子键合,氢键合,金属配位,疏水力,范德华力, $\pi$ - $\pi$ 相互作用,和静电效应。

[0373] 以上描述的相变或化学缔合也可用作可逆交联,即聚合物晶体链段的熔融和重结晶。共聚物或嵌段共聚物的疏水/亲水部分的缔合。具有不同 $T_g$ 链段、硬/软链段的共聚物或嵌段共聚物等。

[0374] 也可通过使用或添加流变性控制剂、增稠剂等来控制流变性、粘度、流动性和间隙填充。这些材料是诸如下述之类的材料:氧化硅,碳颗粒,滑石,ZnO,碳酸钙,部分交联或胶凝的聚合物等。以下描述的颗粒和填料也可用作流变性控制剂或粘度剂。

[0375] 填料和添加剂-导热填料

[0376] 本发明公开内容的各方面涉及与本文描述的各种相变材料结合使用导热填料。如上所述,导热率 $k$ (也表示为 $\lambda$ 或 $\kappa$ )是材料导热能力的性能,以 $W/m \cdot K$ 测量。

[0377] 导热率定义为:由于在稳态条件下的单位温度梯度( $\Delta T$ )并且当热量转移仅仅依赖于温度梯度时,在与单位面积( $A$ )的表面垂直的方向上通过单位厚度( $L$ )传输的热量( $Q$ )的量。

[0378] 本文中描述的TMM也可具有各种传导性添加剂和填料,以改进各种性能。可添加提高导热率的材料,例如碳的各种形式(石墨烯,石墨(合成或天然,膨胀或剥落等)),石墨氧化物,金刚石(合成或天然),金刚石气凝胶,碳纤维,碳纳米管(CNT或单壁(SWCNT)),多壁(MWCNT)),富勒烯(巴克球),郎士德碳(loonsdaleite),碳炔(carbine),玻璃状碳,和它们的各种氧化物形式或其他官能化形式。其他导热颗粒可包括高度结晶或者高度取向的有机材料和聚合物,例如高密度聚乙烯(低分子量或UHMWPE,例如**Dyneema®**纤维或**Spectra®**纤维),聚苯并双噁唑(PBO或**Zylon®**),聚(对亚苯基苯并双噁唑)(PBT),和任何其他液体结晶聚合物(LCP),金属,金属盐,金属碳化物,金属氧化物,金属氮化物,金属硫酸盐衍生物,金属磷酸盐衍生物,氮化硼(立方和六方),碳化硼,氧化硼,氧化铝,Al,Al氧化物,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Al氮化物,Ag,Au,金属化玻璃,Sn,Zn,ZnO,Cu,Mg,MgO,硅灰石,氧化硅(熔融,热解,沉淀,涂覆,胶态,聚结的),碳化硅(SiC),硅酮,氧化硅涂覆的颗粒和合金(氧化硅涂覆的Al氮化物),蓝宝石,石英,多面体低聚倍半硅氧烷(POSS),Fe,Fe氧化物,Pt,Pb,Ni,Ti,Ti氧化物,Cr,Bi,In,Ga,Ge,Ce,La,W,Wc,Li,Be,Be氧化物,Ca,Rb,Sr,Cs,Ba,Fr,Ra,Sc,V,Mn,Co,As,Se,Y,Zr,Zr氧化物,Nb,Mo,Tc,Ru,Rh,Cd,In,Sb,Te,Hf,Ta,Re,Os,Ir,Hg,Tl,Po,Rf,Db,Sg,Bh,Hs,Mt,Ds,Rg,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu,Ac,Th,Pa,U,Np,Pu,Am,Cm,Bk,Cf,Es,Fm,Md,No,Lr等,和它们的共混物,焊料,低共熔混合物和合金。

[0379] 为了提高流变性、间隙填充、传导率(电和热),也可包括低熔融或可熔材料和填料。这些可包括Ga,In,Sn,或其任何合金和氧化物。低熔金属可任选地进一步包括Ag,Bi,Cd,Cu,Pb,Zn或其组合。合适的低熔金属、合金及其氧化物的实例包括Ga,In-Ga合金,In-Ag合金,In-Bi合金,In-Sn合金,Bi-Sn合金,Pb-Sn合金,In-Pb合金,In-Pb-Ag合金,In-Bi-Sn合金,Sn-In-Zn合金,Sn-Bi-Zn合金,Sn-In-Ag合金,Sn-Ag-Bi合金,Sn-Bi-Cu-Ag合金,Sn-Ag-Cu-Sb合金,Sn-Ag-Cu合金,Sn-Ag合金,Sn-Ag-Cu-Zn合金,及其组合。低熔金属的熔点可以是最多250°C,或者最多225°C。低熔金属的熔点可以是至少50°C,或者至少150°C。低熔金属可以是低共熔合金,非-低共熔合金,氧化物,或纯金属。低熔金属是可商购的。低熔金属可包括至少约0.1到最多约20%的TMM重量。这些合金、氧化物或金属也可以是单独的层或者TMM的隔离部分。

[0380] 导热填料最有效地起作用,若它们与其他导热或者结晶材料紧密接触或触及,以便促进直接的传导路径的话。因此,填料和其他热材料的浓度、杂质、结晶度、形状、尺寸、相容性和分布是重要的。

[0381] 填料可以是TMM的2-95%。填料量取决于许多因素,例如相容性,对流变性的影响等。颗粒可以是任何形状,例如圆形,球形,圆柱形,纤维,片材,薄片,粉末,晶须,管状,小片,泡沫,网状,这些形状的聚集体或任何其他不规则形状。取决于应用,单一形状或者形状的混合可以有利地提供优化的堆积和排列以用于颗粒接触。

[0382] 颗粒可具有任何的长径比,从对于完美球形颗粒来说的1,到对于纳米材料的无限长径比。粒度可以是0.1纳米至1mm。颗粒的尺寸和分布将取决于应用,例如纳米尺寸的颗粒提供良好分散,与良好的间隙填充的相容性,而大的颗粒提供较低的浓度,但提供颗粒之间较高的接触出现以用于良好的导热率。取决于应用,对于流变性优化来说,单一粒度或者窄粒度分布可以是有利的,而粒度的混合提供最有效的堆积分布曲线。例如,较小的平均颗粒可填充较大平均颗粒之间的间隙空间,以产生提供有效热转移的优化堆积理论分布曲线。

[0383] 颗粒可具有单分子厚度,层或尺寸,例如构成较大颗粒的单独的小片或层。作为一个实例,石墨烯是 $sp^2$ -键合碳原子的单原子厚的平面片材,所述 $sp^2$ -键合碳原子致密地堆积在蜂窝晶体晶格内。石墨烯片材堆叠形成石墨。

[0384] 可通过使用自身对齐或取向以连接并提供从电化学单元或组到较冷表面的路径的材料来改进导热率。例如,可使用纤维,晶须,薄片,泡沫或片材,使得当施加时,材料将相对于每一圆柱形单元径向对齐。进一步的实例是使用长度等于或大于TMM厚度的纤维,薄片,泡沫或片材,以便纤维,薄片,泡沫或片材的一端触及单元且另一端到达表面并接触较冷表面,散热器或散热片,从而提供恒定的未被破坏的单一颗粒路径。或者,纤维,薄片,泡沫或片材可与组内的多个单元纵向对齐以将热量移动离开多个单元之间的区域。这些类型的填料也可提供TMM强度和增强,以改进拉伸、胶黏或内聚性能。

[0385] 为了提供优化导热率,填料应当具有最大的纯度和降低包括的元素材料。大于95%,优选>99%,且最优选>99.99999%的纯度。较高纯度还导致结晶度>50%的较高材料结晶度,优选>90%且最优选>99%结晶。降低的元素杂质还意味着较低的放射性发射,其中放射性颗粒发射低于 $0.001$ 计数/ $cm^2 \cdot hr$ (即,荷正电的 $\alpha$ 颗粒,荷正电或者荷负电的 $\beta$ 颗粒,声子或 $\gamma$ 颗粒,或中子和中微子)。

[0386] 为了改进填料或颗粒与TMM、电化学单元或基质材料的相容性,有利的是可表面处理颗粒。这也可改进TMM的流变性、粘度和流动特征。表面处理的颗粒可具有与TMM中的胶黏剂,聚合物或基质材料改进的相容性,这提供颗粒的完全覆盖或者表面润湿和因此在颗粒周围较少的空气空间或孔隙,从而提供改进的导热率。颗粒的表面处理可以通过与偶联剂反应,氧化,酸,碱,火焰,官能化等,等离子体氧化,等离子体磺化,在紫外光存在或不存在下的臭氧处理,碱表面水解,硅烷化(silanation),硅烷化(silanization)和等离子体氮处理。

[0387] 偶联剂或表面处理剂可以是任何官能材料,例如fpPCM,具有盐官能团的fpPCM,具有亲水或疏水部分的非离子分子(即脂族乙氧基化合物,烷基乙氧基化合物,烷基苯氧基乙氧基化合物和它们的支化类似物),阴离子或阳离子分子或聚合物,例如含有羧基的那些,含有胺中和的羧基的那些,含有胺基的那些,酸中和的胺基的那些等,酸酐和不饱和聚合物

酸或其盐和类似物(即马来化聚丁二烯,马来化或酸官能的聚烯烃,马来化或酸官能的聚(甲基)丙烯酸酯,马来化或酸官能的聚酯,其中包括金属或胺盐),烷氧基硅烷,烷氧基官能的低聚硅氧烷,烷基硫醇,脂肪酸,脂肪酸金属盐,脂肪酸胺盐,脂肪胺,脂肪胺盐,钛酸酯,钛酸酯偶联剂,锆酸酯,锆酸酯偶联剂,铝酸酯,铝酸酯偶联剂或其混合物。偶联剂,例如由 Kenrich Petrochemicals, Inc., Capaute Chemical 供应的那些,或者获自 Dupont Inc. 的 Tyzor™ 产品,获自 Evonik Degussa GmbH, 德国的 Dynasylan® 硅烷和有机基官能硅烷,获自 Dow Corning Corp. 的 Dow Corning® “Z” 硅烷或 Xiameter® “OFS” 硅烷。

[0388] 处理剂和处理方法是本领域已知的,参见例如美国专利 No. 6,169,142 (第4栏第42行至第5栏第2行)。TMM 可包括至少约 0.05% 的处理剂。TMM 可包括最多约 10%, 或者最多约 5%, 或者最多约 0.5% 的处理剂。处理剂可以是化学式为  $R^5_xSi(OR^6)_{(4-x)}$  的烷氧基硅烷,其中  $x$  为 1, 2 或 3; 或者  $x$  为 3。 $R^5$  是具有至少约 1 个碳原子或者至少约 8 个碳原子的取代或未取代的单价烃基。 $R^5$  具有最多约 50 个碳原子,或者最多约 30 个碳原子,或者最多约 18 个碳原子。 $R^5$  示例为烷基,例如己基,辛基,十二烷基,十四烷基,十六烷基,和十八烷基;和芳基,例如苄基和苯乙基。 $R^5$  可以是饱和或不饱和的,支化或未支化的,和未取代的。 $R^5$  可以是饱和、未支化和未取代的。

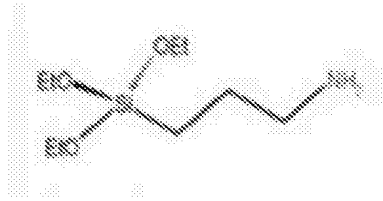
[0389]  $R^6$  是具有至少约 1 个碳原子的未取代的饱和烃基。 $R^6$  可具有最多约 4 个碳原子,或者最多约 2 个碳原子。处理剂示例为己基三甲氧基硅烷,辛基三乙氧基硅烷,癸基三甲氧基硅烷,十二烷基三甲氧基硅烷,十四烷基三甲氧基硅烷,苯基乙基三甲氧基硅烷,十八烷基三甲氧基硅烷,十八烷基三乙氧基硅烷,它们的组合和其他。

[0390] 烷氧基-官能的低聚硅氧烷也可用作处理剂。烷氧基-官能的低聚硅氧烷及其制备方法是本领域已知的,参见例如 EP 1,101,167 A2。例如,合适的烷氧基-官能的低聚硅氧烷包括化学式为  $(R^6O)_aSi(OSiR^7_2R^8)_{4-a}$  的那些。在这一化学式中, $a$  为 1, 2 或 3, 或者  $a$  为 3。每一  $R^6$  可以是烷基。每一  $R^7$  可以独立地选自具有约 1 至约 10 个碳原子的不饱和单价烃基。每一  $R^8$  可以是具有至少约 11 个碳原子的不饱和单价烃基。

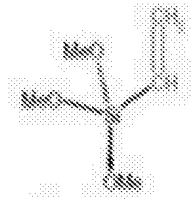
[0391] 用于氧化铝或钝化氮化铝的处理剂可包括烷氧基甲硅烷基官能的烷基甲基聚硅氧烷(例如,  $R^9_bR^{10}_cSi(O^{11})_{(4-b-c)}$  的部分水解缩合物,或共水解缩合物或混合物),其中可水解基团将是硅氮烷,酰氧基或肟基(oximo)的类似材料。在所有这些中,连接(tether)到 Si 上的基团,例如上式中的  $R^9$  是长链不饱和单价烃或单价芳族官能烃。 $R^{10}$  是单价烃基,和  $R^{11}$  是约 1 至约 4 个碳原子的单价烃基。在上式中, $b$  为 1, 2 或 3, 和  $c$  为 0, 1 或 2, 条件是  $b+c$  为 1, 2 或 3。本领域技术人员可在没有过度实验情况下,优化特定的处理以辅助填料分散。

[0392] 处理剂的其他具体实例,例如有机-官能的硅烷具有下述典型的分子结构: $X-CH_2CH_2CH_2Si(OR)_{3-n}R^n$ , 其中  $n=0, 1, 2$ 。许多组合是可能的,但它们的特征在于下述事实:它们含有两类不同的反应性基团。OR 基是可水解基团,例如甲氧基,乙氧基或乙酰氧基。基团 X 是有机官能团,例如环氧基,氨基,甲基丙烯酰氧基(以下所示),或硫离子基(sulfido)。存在一些 Si-烷基将确保低的表面张力和良好的润湿性能。硫离子基-硅烷的典型实例: $(OR)_3Si-(CH_2)_3-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$ , 其中  $x=2$  至 8





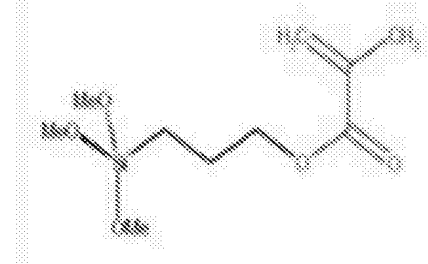
氨基硅烷

 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷

乙烯基硅烷

乙烯基三甲氧基硅烷

[0393]



甲基丙烯酰氧基-硅烷



环氧基-硅烷

[0394]  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷  $\gamma$ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷

[0395] 使用阻燃剂或耐火添加剂

[0396] 为了减少火灾从电化学单元扩散到它所供电的装置的组件的可能性,或者防止火灾在电化学组内扩散,或者防止外部火灾点燃电化学组,可添加阻燃剂或耐火添加剂以防止燃烧。诸如氢氧化镁,氢氧化铝,膨胀石墨,多磷酸铵,磷酸盐,多磷酸盐(其中多磷酸盐可以具有任何分子量或者聚合度),季戊四醇,处理过的蒙脱土,卤化化合物,溴化铵,氯化或溴化分子,烷烃和聚合物,氧化锑,三氧化二锑,红磷,镁氧水泥,氧硫酸镁(magnesium oxysulphate),磷酸镁,硫酸镁,硼化合物,硼酸盐,硼酸,硅和氧化硅化合物,三聚氰胺和三聚氰胺化合物,溶胶-凝胶,碳酸钠,硅酸钠,四(羟甲基)磷酸盐,卤代碳,其中包括氯菌酸衍生物,卤化磷化合物,其中包括磷酸三(邻甲苯酯),三(2,3-二溴丙基)磷酸酯(TRIS),双(2,3-二溴丙基)磷酸酯,三(1-氮杂环丙基)-氧化磷(TEPA),磷酰胺,磷酸三苯酯(TPP),间苯二酚二磷酸酯(RDP),双酚A-二磷酸酯(BPA-DP),有机氧化磷,卤化环氧树脂(四溴双酚A),等,其中包括它们的共混物或混合物。

[0397] 另外,阻燃剂添加剂可包括陶瓷类型的处理剂和基于氧化硅、石英或其他陶瓷的涂层,如Evans的美国专利No.6,921,431,“Thermal Protective Coating for Ceramic Surfaces”,Simmons的美国专利No.7,105047,“Thermal Protective Coating”,和Rakotomalala 等人的标题为“Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications,” Materials 2010,3,4300-4327的非专利出版物,标题为“Innovative Flame Retardants in E&E Applications”,2009年6月,Phosphorous,Inorganic and Nitrogen Flame Retardants Association的非专利出版物,和Feldman的标题为“Polymer Nanocomposites:Flammability”Journal of Macromolecular Science,Part A:Pure and Applied Chemistry,2013中公开的,通过引用将其并入本文。它们也可包括在Xu的两个

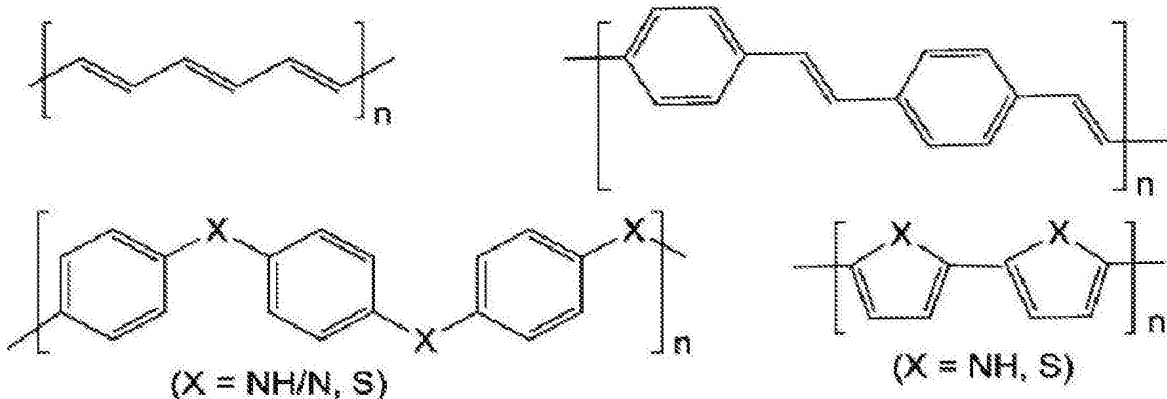
“Ionic Liquid Flame Retardants”的美国专利申请No.12/947,377和12/806,267中公开的离子材料,通过引用将其并入本文。

[0398] 另一实例是具有阻燃剂材料作为微囊壳的一部分。例如,三聚氰胺或三聚氰胺化合物提供优良的微囊壳,且还提供良好的阻燃性能。溶胶-凝胶也可用作mPCM壳或者第二壳,以得到额外的阻燃保护。任何壳材料、壳聚合物或第二壳也可掺入任何上述阻燃剂添加剂,以赋予TMM改进的阻燃性能。

[0399] 导电和静电充电/放电材料和聚合物的使用

[0400] 在本发明公开内容的某些实施方案中,同样可有利的是包括为控制电能或静电能而设计的材料。这一电能可以被传导、放电、耗散、储存或者以其他方式将这一能量移动。如本发明公开内容前面所讨论的,电短路可损坏蓄电池单元的各种部件,和在一些情况下,需要保持电能远离单元壁。金属性材料,例如以上前面描述的,可包括任何金属、合金、氧化物等。这些也可以处于前面概述的任何形状或尺寸。许多前面描述的导热体也可用作导电体。有机材料或有机掺杂材料也可包括在TMM封装内。这些材料可包括以下所示的一般聚合物结构:

[0401]



[0402] 一些传导性聚合物的化学结构。

[0403] 从顶端左侧顺时针:聚乙炔;聚对苯撑乙炔;

[0404] 聚吡咯 (X = NH) 和聚噻吩 (X = S);

[0405] 和聚苯胺 (X = NH/N) 和聚苯硫醚 (X = S)

[0406] 传导聚合物的这些和其他种类可以如下表分解:

[0407]

	没有杂原子	含氮	含硫
芳族主链	聚(芴) 聚亚苯基 聚茈 聚萘 聚蒽	聚(吡咯) (PPY) 聚( <i>o</i> -氨基苯 酚)(POAP) 聚吡唑 聚吡啶 聚氮杂萘 聚吡啶 聚苯胺 (PANI)	聚(噻吩)(PT) 聚(3,4-亚乙基二氧 噻吩)(PEDOT) 聚(对苯硫醚)(PPS)
主链内双键	聚(乙炔)		

[0408]

	(PAC)		
芳族和双键	聚(对苯撑乙 炔)(PPV)		

[0409] 更具体地,各种材料,聚合物和单体可进一步分成更具体的电荷或辐射传导材料。使用下述实例材料的材料的各种组合和混合物是无限的,且下述实例并非全部或者包括性的。无限的组合可产生可具有导电和静电耗散性能的各种聚合物、共聚物、混合物等。这些聚合物可以用无限数量的盐或金属盐的任何组合掺杂以提高传导率。

[0410] 光敏和电荷传输化合物,例如1,1,4,4-四苯基-1,3丁二烯,4-[2-[5-[4-(二乙基氨基)苯基]-4,5-二氢-1-苯基-1H-吡唑-3-基]乙炔基]-N,N-二乙基苯胺,5,12-双(苯基乙炔基)萘并萘,9,10-双(苯基乙炔基)蒽,9,10-二-对-甲苯基蒽,9,10-菲醌,苯并[ghi]二萘嵌苯,晕苯,久洛里定,二苯并菲-78,茈-66,菲,菲啶,吩噻,吩噻啉,吡啶-72,喹氮丙啶酮醌,喹啉-65,噻吨酮-64,苯并菲,蒽酮紫-79,[4-[双(2-羟乙基)氨基]苯基]-1,1,2-亚乙基三甲腈。

[0411] 发光剂,掺杂剂,电子和空穴传输材料,例如:5,12-二氢-5,12-二甲基喹啉并[2,3-b]氮丙啶-7,14-二酮,8-羟基喹啉锌,蒽,苯并[b]蒽,香豆素6,水合二氯三(1,10-菲咯啉)钇(II),四(2-甲基-8-羟基喹啉根合)硼锂,茈,八乙基卟啉铂,红萤烯,六水合三(2,2'-联吡啶)二氯钇(II),六氟磷酸三(2,2'-联吡啶-d8)钇(II),三(苯甲酰基丙酮根合)单(菲咯啉)钼(III),三(二苯甲酰基甲烷)单(1,10-菲咯啉)钼(III),三(二苯甲酰基甲烷)单(5-氨基-1,10-菲咯啉)钼(III),三-(8-羟基喹啉)铝,三[1-苯基异喹啉-C2,N]铱(III),三[2-(4,6-二氟苯基)吡啶根合-C2,N]铱(III),三[2-(苯并[b]噻吩-2-基)吡啶根合-C3,N]铱(III),三[2-苯基吡啶根合-C2,N]铱(III),金属和盐掺杂剂。

[0412] 发光聚合物,例如氰基-聚对苯撑乙炔(CN-PPV)聚合物,其中包括:聚(2,5-二(己氧基)氰基对苯二亚甲基),聚(2,5-二(辛基氧基)氰基对苯二亚甲基),聚(2,5-二(3,7-二甲基辛氧基)氰基对苯二亚甲基),聚(5-(2-乙基己氧基)-2-甲氧基-氰基对苯二亚甲基),聚(5-(3,7-二甲基辛氧基)-2-甲氧基-氰基对苯二亚甲基)。

[0413] 含氮聚合物,其中包括聚(2,5吡啶)和聚(3,5吡啶)。

[0414] 聚(亚苈基亚乙炔基)(PFE)聚合物,其中包括:聚(9,9-二辛基苈-2,7-亚基亚乙炔基),聚[9,9-二(3',7'-二甲基辛基)苈-2,7-亚基亚乙炔基],聚[9,9-二(2'-乙基己基)苈-2,7-亚基亚乙炔基],聚[9,9-双十二烷基苈-2,7-亚基亚乙炔基]。

[0415] 聚(亚苯基亚乙炔基)(PPE)聚合物,其中包括:聚(2,5-二(3',7'-二甲基辛基)亚苯基-1,4-亚乙炔基),聚(2,5-二环己基亚苯基-1,4-亚乙炔基),聚(2,5-二(2'-乙基己基)-1,4-亚乙炔基),聚(2,5-双十二烷基亚苯基-1,4-亚乙炔基),和聚(2,5-二辛基亚苯基-1,4-亚乙炔基)。

[0416] 聚苈(PFO)聚合物和共聚物,其中包括:聚(9,9-二-正十二烷基苈-2,7-二基),聚(9,9-二-正己基苈-2,7-二基),聚(9,9-二-正辛基苈-2,7-二基),聚(9,9-正二己基-2,7-苈-交替-9-苯基-3,6-咪唑),聚[(9,9-二-正辛基苈-2,7-二基)-交替-(苯并[2,1,3]噻二唑-4,8-二基)],聚[(9,9-二己基苈-2,7-二基)-交替-(2,5-二甲基-1,4-亚苯基)],聚[(9,9-二己基苈-2,7-二基)-共聚-(9-乙基咪唑-2,7-二基)],聚[(9,9-二己基苈-2,7-二基)-共聚-(蒽-9,10-二基)],聚[(9,9-二辛基苈-2,7-二基)-共聚-并噻吩],聚[9,9-双-(2-乙基己基)-9H-苈-2,7-二基]。

[0417] 聚苈-亚乙烯基(PFV)共聚物,其中包括:聚((9,9-二己基-9H-苈-2,7-亚乙烯基)-共聚-(1-甲氧基-4-(2-乙基己氧基)-2,5-亚苯基亚乙烯基)),聚(9,9-二-(2-乙基己基)-9H-苈-2,7-亚乙烯基),聚(9,9-二-正己基苈基-2,7-亚乙烯基),聚[(9,9-二-(2-乙基己基)-9H-苈基-2,7-亚乙烯基)-共聚-(1-甲氧基-4-(2-乙基己氧基)-2,5-亚苯基亚乙烯基)],和聚[9-(2-乙基己基)-3,6-咪唑亚乙烯基-交替-2,6-萘亚乙烯基]。

[0418] 聚亚苯基亚乙烯(PPV)聚合物和共聚物,其中包括:聚(1-甲氧基-4-(3-丙氧基-七异丁基-PSS)-2,5-亚苯基亚乙烯基)-共聚-(1-甲氧基-4-(2-乙基己氧基)-2,5-亚苯基亚乙烯基)(60:40),聚(1-甲氧基-4-(0-分散红1))-2,5-亚苯基亚乙烯基,聚(2,5-双(1,4,7,10-四氧杂十一烷基)-1,4-亚苯基亚乙烯基),聚(2,5-二己氧基-1,4-亚苯基亚乙烯基),聚(2,5-二辛基-1,4-亚苯基亚乙烯基),聚(2,6-萘亚乙烯基),聚(对二甲苯四氢噻吩氯化物),聚[(间亚苯基亚乙烯基)-交替-(2,5-二丁氧基-对亚苯基亚乙烯基)],聚[(间亚苯基亚乙烯基)-交替-(2,5-二己氧基-对亚苯基亚乙烯基)],聚[(间亚苯基亚乙烯基)-交替-(2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-对亚苯基亚乙烯基)],聚[(间亚苯基亚乙烯基)-交替-(2-甲氧基-5-辛氧基-对亚苯基亚乙烯基)],聚[(间亚苯基亚乙烯基)-共聚-(2,5-二辛氧基-对亚苯基亚乙烯基)],聚[(邻亚苯基亚乙烯基)-交替-(2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-对亚苯基亚乙烯基)],聚[(p-亚苯基亚乙烯基)-交替-(2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-对亚苯基亚乙烯基)],聚[1-甲氧基-4-(3-丙氧基-七异丁基-PSS)-2,5-亚苯基亚乙烯基],聚[1-甲氧基-4-(3-丙氧基-七异丁基-PSS)-2,5-亚苯基亚乙烯基]-共聚-[1-甲氧基-4-(2-乙基己氧基)-2,5-亚苯基亚乙烯基](30:70),聚[2,5-双(3',7'-二甲基辛氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基],聚[2,5-双辛氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基],聚[2-(2',5'-双(2''-乙基己氧基)苯

基)-1,4-亚苯基亚乙烯基],聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基],聚[2-甲氧基-5-(3',7'-二甲基辛氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基],聚[5-甲氧基-2-(3-磺基丙氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基]钾盐,聚[三(2,5-双(己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基)-交替-(1,3-亚苯基亚乙烯基)],和聚{[2-[2',5'-双(2"-乙基己氧基)苯基]-1,4-亚苯基亚乙烯基]-共聚-[2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基]}。

[0419] 聚噻吩聚合物和共聚物(区域规则或区域无规的立体结构),其中包括:聚(3-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基甲基噻吩-2,5-二基),聚(3,4-亚乙基二氧噻吩),聚(3-丁基噻吩-2,5-二基),聚(3-环己基-4-甲基噻吩-2,5-二基),聚(3-环己基噻吩-2,5-二基),聚(3-癸氧基噻吩-2,5-二基),聚(3-癸基噻吩-2,5-二基),聚(3-十二烷基噻吩-2,5-二基),聚(3-己基噻吩-2,5-二基),聚(3-辛基噻吩-2,5-二基),聚(3-辛基噻吩-2,5-二基-共聚-3-癸氧基噻吩-2,5-二基),聚(噻吩-2,5-二基),溴封端的,聚[(2,5-二癸氧基-1,4-亚苯基)-交替-(2,5-亚噻吩基)]。

[0420] 水溶性发光聚合物,其中包括:聚(2,5-双(3-磺酸基丙氧基)-1,4-亚苯基,二钠盐-交替-1,4-亚苯基),聚[(2,5-双(2-(N,N-二乙基溴化铵)乙氧基)-1,4-亚苯基)-交替-1,4-亚苯基],聚[5-甲氧基-2-(3-磺基丙氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基]钾盐,聚{[2,5-双(2-(N,N-二乙基氨基)乙氧基)-1,4-亚苯基]-交替-1,4-亚苯基}。

[0421] 聚合物空穴传输和主体材料,其中包括聚乙烯基聚合物,例如:聚(1-乙炔基萘),聚(2-乙炔基咪唑),聚(2-乙炔基萘),聚(9-乙炔基咪唑),和聚(N-乙基-2-乙炔基咪唑)。

[0422] 传导聚合物、共聚物和单体,其中包括聚炔类,例如聚[1,2-双(乙硫基)乙炔],聚(苯硫醚),聚苯胺,共聚物和聚苯胺掺杂剂,其中包括樟脑-10-磺酸( $\beta$ ),二壬基萘磺酸,十二烷基苯磺酸,聚苯胺(翠绿亚胺(emeraldine)碱,翠绿亚胺盐,还原态聚苯胺碱(leucoemeraldine),苯胺黑或聚对苯亚胺(permigraniline)),邻-乙氧基苯胺,邻位和间位单-和二-取代的苯胺类,邻或间-氨基苯乙酮和间-甲苯胺。

[0423] 聚吡咯类和吡咯单体,其中包括:1H-吡咯-1-丙酸,3,4-亚乙基二氧吡咯-2,5-二羧酸,3,4-亚乙基二氧吡咯,3,4-亚丙基二氧吡咯,4-(3-吡咯基)丁酸,1-苄基-3,4-亚乙基二氧吡咯-2,5-二羧酸二乙酯,和聚吡咯(传导,掺杂或未掺杂的)。

[0424] 聚噻吩类和噻吩单体,其中包括:3,4-亚乙基二氧噻吩,聚(3,4-亚乙基二氧噻吩),双-聚(乙二醇),月桂基封端的聚(3,4-亚乙基二氧噻吩),四甲基丙烯酸酯封端的聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)-嵌段-聚(乙二醇),聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)-聚(苯乙烯磺酸酯),聚(3,4-亚乙基二氧噻吩),聚(噻吩-3-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]-2,5-二基)。

[0425] 聚芴的磺酸化形式,聚(间-氨基苯酚类)(POAP),聚四硫富瓦烯,聚萘类,聚(对-亚苯基亚乙烯基),天然或生物黑色素聚合物。

[0426] 有机光伏材料,其中包括:传导材料,例如5,5'''-二己基-2,2':5',2":5",2"'':5'''',2''':5''''-六噻吩,1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-十六氟-29H,31H-酞菁铜(II),酞菁铜(II),富勒烯-C<sub>60</sub>,富勒烯-C<sub>84</sub>,并五苯,茈-3,4,9,10-四羧酸二酐,茈,聚(3-十二烷基噻吩-2,5-二基),聚(3-己基噻吩-2,5-二基)区域规则,聚(3-辛基噻吩-2,5-二基)区域规则(regioregular),聚[2-甲氧基-5-(3',7'-二甲基辛氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基],三[4-(5-二氰基亚甲基甲基-2-噻吩基)苯基]胺,[5,6]-富勒烯-C<sub>70</sub>,[6,6]-五氘代苯基C<sub>61</sub>丁酸甲酯,[6,6]-苯基C<sub>61</sub>丁酸甲酯,[6,6]-苯基C<sub>71</sub>丁酸甲酯,[6,6]-苯基C<sub>85</sub>丁

酸甲酯, [6,6]-噻吩基C<sub>61</sub>丁酸甲酯, [6.6]二苯基C<sub>62</sub>双(丁酸甲酯), 和 $\alpha$ -六噻吩。

[0427] 染料, 其中包括1,3-双[4-(二甲基氨基)苯基]-2,4-二羟基环丁烯二~~氧~~二氢氧化物, 双(内盐), 7-甲基苯并[a]芘, 9,10-二氢苯并[a]芘-7(8H)-酮, 苯并[e]芘, 香豆素102, 香豆素153, 香豆素30, 香豆素480D, 香豆素6, 部花青素540和芘。

[0428] 颗粒和它们的掺杂、未掺杂的各种晶体形式, 和与金属的混合物, 其中包括氧化钛, 二氧化钛, 钛<sup>+4</sup>的氧化物和二氧化物, 和氧化锌。

[0429] 有机半导体, 其中包括n-型低聚物和聚合物, 例如1,4,5,8-萘四羧酸二酐, 2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰代二甲基苯醌, 5,10,15,20-四(五氟苯基)-21H,23H-磷钼(II), 7,7,8,8-四氰代二甲基苯醌, 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-十六氟-29H,31H-酞菁铜(II), 富勒烯-C<sub>60</sub>, 富勒烯-C<sub>84</sub>, N,N'-二辛基-3,4,9,10-茱二甲酰亚胺(dicarboximide), N,N'-二戊基-3,4,9,10-茱二甲酰亚胺, N,N'-二苯基-3,4,9,10-茱二甲酰亚胺, N,N'-双(2,5-二-叔丁基苯基)-3,4,9,10-茱二甲酰亚胺, 茱-3,4,9,10-四羧酸二酐, [5,6]-富勒烯-C<sub>70</sub>, [6,6]-苯基C<sub>61</sub>丁酸甲酯, [6,6]-苯基C<sub>71</sub>丁酸甲酯, [6,6]-苯基C<sub>85</sub>丁酸甲酯, [6,6]-苯基-C<sub>61</sub>丁酸丁酯, [6,6]-苯基-C<sub>61</sub>丁酸辛酯, [6,6]-噻吩基C<sub>61</sub>丁酸甲酯, [6.6]二苯基C<sub>62</sub>双(丁酸甲酯), 聚(2,5-二(己氧基)氰基对苯二亚甲基), 聚(2,5-二(辛氧基)氰基对苯二亚甲基), 聚(2,5-二(3,7-二甲基辛氧基)氰基对苯二亚甲基), 聚(5-(2-乙基己氧基)-2-甲氧基-氰基对苯二亚甲基), 聚(5-(3,7-二甲基辛氧基)-2-甲氧基-氰基对苯二亚甲基), 聚(苯并咪唑并苯并菲咯啉), 聚[(1,4-二亚乙烯基亚苯基)(2,4,6-三异丙基苯基硼烷)], 和聚[(2,5-二癸氧基-1,4-亚苯基)(2,4,6-三异丙基苯基硼烷)], 二苯基封端的。

[0430] p-型低聚物和聚合物, 其中包括: 13,6-N-亚磺酰基乙酰胺基并五苯, 2,2':5',2'':5'',2'''-四噻吩, 3,3'''-双十二烷基-2,2':5',2'':5'',2'''-四噻吩, 3,3'''-二己基-2,2':5',2'':5'',2'''-四噻吩, 5,5''''-二己基-2,2':5',2'':5'',2'''':5''''',2''''':5''''-六噻吩, 5,5'-二(4-联苯基)-2,2'-双噻吩, 5,5'-二己基-2,2'-双噻吩, 6,13-二氢-6,13-亚甲基并五苯-15-酮, 苯并[b]葱, 苯并[b]葱, 双(亚乙基二硫代)四硫富瓦烯, 酞菁铜(I I), 通过升华纯化的晕苯, 二苯并四硫富瓦烯, 并五苯, 并五苯-N-亚磺酰基-正丁基氨基甲酸酯加合物, 并五苯-N-亚磺酰基-叔丁基氨基甲酸酯, 八乙基卟啉铂, 红萤烯, 四硫富瓦烯, 三[4-(5-二氰基亚甲基甲基-2-噻吩基)苯基]胺,  $\alpha$ -六噻吩, 区域无规或区域规则的聚(3-十二烷基噻吩-2,5-二基), 区域无规或区域规则的聚(3-己基噻吩-2,5-二基), 区域无规或区域规则的聚(3-辛基噻吩-2,5-二基), 聚[(9,9-二-正辛基苄基-2,7-二基)-交替-(苯并[2,1,3]噻二唑-4,8-二基)], 聚[(9,9-二辛基苄基-2,7-二基)-共聚-双噻吩], 聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基], 聚[2-甲氧基-5-(3',7'-二甲基辛氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基]。

[0431] 使用其他添加剂

[0432] 合适的抗氧化剂是本领域已知的且可商购。合适的抗氧化剂包括酚类抗氧化剂和酚类抗氧化剂与稳定剂的组合。酚类抗氧化剂包括完全空间位阻的酚类和部分位阻的酚类。稳定剂包括有机磷衍生物, 例如三价有机磷化合物, 亚磷酸盐, 膦酸盐及其组合; 硫代协同剂, 例如有机硫化物, 包含硫化物, 二烷基二硫代氨基甲酸酯, 二硫代二丙酸酯及其组合; 和空间位阻胺, 例如四甲基哌啶衍生物。合适的抗氧化剂和稳定剂公开于Zweifel,

Hans, "Effect of Stabilization of Polypropylene During Processing and Its Influence on Long-Term Behavior under Thermal Stress," Polymer Durability, Ciba-Geigy AG, Additives Division, CH-4002, Basel, Switzerland, American Chemical Society, 第25卷, 第375-396页, 1996中。合适的抗氧化剂由BASF Corp. 以Irgafos®和Irganox®商品名供应。抗氧化剂由Chemtura Corp. 以Naugalube®和Naugard®商品名供应。稳定剂和抗氧化剂由Nanjing Union Rubber and Chemicals Co., Ltd. 供应。

[0433] 合适的酚类抗氧化剂包括维生素E, 来自BASF Corp. 的IRGANOX B225和IRGANOX 1010, IRGANOX 1010包括季戊四醇四(3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯)。

[0434] 反应催化剂抑制剂是本领域已知的且可商购, 参见例如美国专利No. 5, 929, 164 (第1栏第65行至第3栏第65行)。抑制剂可以是膦, 二膦, 胺, 二胺, 三胺, 有机硫化物, 烯基官能的化合物, 炔基官能的化合物, 羟基官能的化合物, 其组合, 或任何其他过渡金属催化剂抑制物。

[0435] 合适的膦包括三烷基膦和三芳基膦, 例如三苯基膦。合适的二膦包括四苯基亚乙基二膦。合适的胺包括正丁基胺和三乙醇胺。合适的二胺包括四亚甲基二胺。合适的有机硫化物包括乙基苯基硫化物。合适的烯基官能的化合物可以是有机物, 有机硅(organosilicone), 或有机基硅烷。合适的烯基官能的化合物包括乙烯基硅氧烷和乙烯基硅烷。合适的炔基官能的化合物可以是有机物, 例如乙炔, 丙炔, 1-丁炔, 1-戊炔, 4,4-二甲基-1-戊炔, 1-己炔, 5-甲基-1-己炔, 和1-癸炔。

[0436] PCM和TMM的制造方法-用于温度管理和热耗散的结构

[0437] 可通过任何方便的方式, 例如将所有组分在较高温度下一起混合, 来制备TMM。在许多实施方案中, 这一温度高于PCM/pPCM/fpPCM的相变温度。可通过以某一顺序添加各成分, 以促进特定反应或相互作用, 例如用偶联剂或硅烷预处理填料和颗粒, 从而制造TMM。可在低温、室温或较高温度下混合TMM。可在混合器皿、反应器、挤出机或类似物中制备TMM。

[0438] 可通过各种已知方法, 例如流动模塑, 反应模塑, 反应注射模塑, 真空模塑等, 来制造实施方案。可通过间歇混合各成分, 脱气且倾倒或注入到模具中, 来制备复合材料。也可使用2部件设备混合制剂, 其中将各成分单独储存, 然后计量到混合室或静电混合管中, 然后泵送或填充到模具中。模具可采用制品、壳体或蓄电池块的最终形状, 或者模具可以是一般形状, 然后机加工并成形为最终形状。

[0439] PCM-TMM的膜、带和涂层的配制和制造

[0440] 如前面参考图5A所讨论的, 在本发明公开内容的一些实施方案中, 可将PCM-TMM成型为管、套管或类似壳体。可使用各种方法制造管、套管或类似壳体, 其中包括注射模塑、轮廓模塑(profile molding)、管模塑或软管模塑。在模塑工艺过程中, PCM-TMM可以呈液态。

[0441] 如前面参考图5B所讨论的, 在本发明公开内容的一些实施方案中, 可将PCM-TMM配制成可缠绕蓄电池单元以实现所需厚度或量的膜或带。一般地, 可通过浇注或涂覆基底, 或者通过由削磨较大量材料来制备这一膜或带。在浇注或涂覆工艺过程中, PCM-TMM (例如, 含一种或多种pPCM的弹性体TMM) 可以呈液态。

[0442] 制造膜, 带或片材的备选方法是形成PCM-TMM材料的方坯、楔形料、柱体、锭、轴、管、轮形体、箱体或筒管, 且将该材料削磨成各种厚度的膜或片材。削磨工艺需要从圆柱体中连续切割PCM-TMM的薄层, 以形成片材或膜。

[0443] 可在其上浇注或涂覆PCM-TMM的基底可以是粘合性和/或传导性的。传导性基底可以是散热片,例如金属箔(例如,铜,铝,金,银等)或碳箔(例如,石墨,石墨烯,金刚石等)。这些基底也可包括反射性隔绝层,例如用于保护免受极端寒冷。本文中提及的任何箔可具有由传导性或者非-传导性胶黏剂制成的单独的胶黏剂背衬。或者,胶黏剂本身可以是PCM-TMM的基底。

[0444] 在本发明公开内容的某些实施方案中,涂覆基底以制造膜或带所使用的PCM-TMM制剂可具有尤其高的微粒负载,其中微粒负载最高为约80%的PCM微囊和/或传导性添加剂。本文将描述这种传导性添加剂。由于具有高的微粒负载,因此涂料制剂可以非常厚且粘稠,使得需要溶剂以供施加。非常难以涂覆厚的膜,然后通过从膜中驱除溶剂来干燥和固化它们,因为所施加的膜可能变得太厚且捕获溶剂。当试图从膜中驱除溶剂时,这一捕获产生问题,例如发泡,起泡和不平坦的表面。

[0445] 校正通过使用溶剂产生的问题的一种方式是使用可聚合或可反应的分子或单体作为溶剂。若用作溶剂的这一可聚合单体本身随后也可聚合成聚合的PCM,则会期望的。这一溶剂的一个实例是甲基丙烯酸十八烷基酯单体。它可与含微囊化或其他容纳的PCM的TMM混合物结合,以产生低粘度涂层。可将这一涂层浇注或施加到基底上,且当它固化时,甲基丙烯酸十八烷基酯单体将形成还含有其他容纳的PCM(即,微囊化PCM,吸收氧化硅的PCM等)的聚甲基丙烯酸十八烷基酯(它的熔点为 $\sim 30^{\circ}\text{C}$ 且潜热为 $\sim 81\text{J/g}$ )聚合PCM。可在这一涂覆工艺中类似地使用本发明公开内容通篇中讨论的还能用作溶剂且然后聚合成聚合PCM的任何这种单体、低聚物和其他化学品。

[0446] 本文讨论的各种膜和带实施方案,以及各种套管实施方案可通过已知的UV和辐射固化工艺来固化。这种UV和辐射涂覆的工艺公开于Reinhold Schwalm的“UV Coatings: Basics, Recent Developments, and New Applications”, Elsevier, 2007一书中,通过引用将其并入本文。这一方法和技术还公开于美国国家环境保护局公开的技术公报“Ultraviolet and Electron (UV/EB) Cured Coatings, Inks, and Adhesives”, 2001年7月中,通过引用将其并入本文。关于根据本发明公开内容的实施方案的组合物和膜的制造方法的进一步的公开内容,参考标题为“Thermal Management Films Containing Phase Change Materials”的共同拥有且共同未决的申请,在前面通过引用并入的\_\_\_\_\_提出申请的美国申请No. \_\_\_\_\_中。

#### [0447] 额外的施加形式

[0448] fpPCM, pPCM, mPCM, PCM, 添加剂和最终的TMM可实施为管, 套管, 壳体, 涂层, 层合体, 注入物, 处理物, 胶, 凝胶, 膜, 片材, 油脂, 蜡, 或者在涂层、层合体、注入物、处理物、填补物、胶、凝胶、膜、片材、带、油脂、蜡内的成分, 它与电化学单元或电化学电池组件和材料相邻, 在其上或其内, 使用任何合适的涂覆、层合、分层、注入等技术而形成。施加技术和形式可包括使用凝胶、油脂或蜡围绕蓄电池单元人工或机械滑动管、套管或壳体, 以辅助人工或机械施加, 人工或机械缠绕膜或带一次或多次, 喷涂, 空气雾化喷雾, 无空气雾化喷雾, 静电喷雾, 狭缝涂覆, 接触式狭缝涂覆, 幕涂, 刮刀式涂覆, 辊涂, 贴胶, 转移涂覆, 发泡体涂覆, 刷涂, 丝网印刷, 填充, 浸泡或浸渍, 饱和, 印刷, 压力或重力供给喷嘴/枪, 热熔融施加器, 泵枪, 人工操作的枪, 注射器, 针枪, 各种形状和尺寸的喷嘴, 模塑, 重叠注塑 (overmolding), 注塑, RIM, 预浸渍, 树脂注入工艺, 例如树脂转移模塑 (RTM), 真空注入工艺 (VIP) 和真空辅



助的RTM (VARTM), 拉挤成型, 挤出, 等离子体等。可将TMM施加到释放片材或其他临时基底表面上以供包装/运输, 随后转移到蓄电池或蓄电池组 (亦即间接转移工艺)。TMM可制造成单独的电化学-单元-尺寸管或套管, 用于包装/运输和随后由最终使用者转移。也可在如本文描述的带或膜的片材中制造TMM以供围绕单独的单元缠绕。带或膜的这种片材可以以预期片材可围绕单独的电化学单元缠绕的次数的标准尺寸制造, 且标准尺寸和形状可随预期的应用而变化。

[0449] TMM也可构造为具有用于单独电化学单元的单独贮器的整体壳体, 例如图4C中所描绘的那些。例如, 可构造某些容纳多个单元的电化学电池组, 例如用于机动车或飞机的那些, 以便TMM包括适合预定数量的单元的蜂窝状结构。可形成整体壳体, 使得用于单独电化学单元的多个贮器形成线、正方形、立方体、矩形、圆形、堆叠体或任何其他形状。壳体可包括特定蓄电池组所需的大于一个但小于所有套管的模块子组。例如, 含32个单元的电化学电池组可具有整体构造的8个套管的四个子组列。

[0450] 施加工艺可以在冷温度, 暖温度, 热温度或者在室温下, 亦即高于或低于室温, 即-100℃至400℃下进行。可通过任何一种能量来源, 实现TMM或各种层的固化, 交联, 干燥或进一步反应, 以在层间或层内引起键合, 或者促进施加额外层的施加。实例是热, 热量, 光, UV, IR, 辐射, 太阳能, 感应, 压力, 音波或声波, x射线, 无线电波,  $\gamma$ 波, 微波, 激光, 电子束, 等离子体等。

[0451] 在使用或施加过程中, 可放置PCM-TMM, 以便它与电化学单元或组和该单元或组所供电的装置之间的区域相邻, 使得该单元或组受到保护免受它自己的热, 且该装置部件本身受到保护免受电化学装置的热。另外, 可在各自产生它们自己热量的两个或更多个电化学单元之间放置PCM-TMM。还考虑可定位PCM-TMM, 以便它暴露于外部环境, 进而起到促进温度向外, 保护内部单元组免受外部环境或保护使用者免受电化学装置过热。

[0452] PCM-TMM可围绕任何给定的单独电化学单元的外侧具有均一厚度, 或者取决于其中PCM-TMM相对于单独单元定位的位置, 它可具有变化程度的厚度。例如, PCM-TMM在蓄电池的两个蓄电池之间可以厚于在蓄电池组的一个蓄电池的外侧上, 因为在两个蓄电池之间的PCM-TMM必须管理两个蓄电池而不是一个蓄电池的温度。或者, 在蓄电池组外侧上的PCM-TMM可以厚于在内部上的, 因为特定的蓄电池组可以在其中外部温度比由单元或蓄电池组本身所产生的温度高的环境内。在一些实施方案中, PCM-TMM可以并不覆盖单元的整个表面区域。例如, 可能需要暴露蓄电池端子之一或者两个, 以接触其所供电的装置的端子或组中其他蓄电池的端子。另外, 在一些实施方案中, 可以以非均一的厚度将PCM-TMM绕特定单元施加。例如, 对于某些应用来说, 可需要绕一部分单元更加致密地施加PCM-TMM, 所述的这部分单元产生比单元的另一部分更多的热量。厚度的变化可允许更加有利地使用空间。

[0453] 在一些实施方案中, 使用具有不同组成的多个PCM-TMM层。考虑任何PCM-TMM制品例如管、套管或缠绕带可包括各种实施方式所需的少或多的层。特别地, 考虑其他PCM-TMM层可在不同的取向上将单元或组覆盖至主PCM-TMM层。例如, 以整体方式构造以接收单独的圆柱形蓄电池单元的电池组可具有在顶部和底部上的开口, 以暴露蓄电池端子, 但可跨底部或顶部添加额外的PCM-TMM材料, 一旦插入蓄电池, 则覆盖端子的更多表面区域。例如, 蓄电池组可包括各自插入到套管内的多个蓄电池。然后每一单元的端子可以连接到彼此上, 连接到装置端子, 或连接到保护电路上。在构造这种连接之后, 可施加额外的PCM-TMM层。这

个层可按照类似方式实施为PCM-TMM的第一套管,或者可按照另一方式实施,以提供不同的功能,例如形状适应性、拒水性、抗污性、刚性、抗冲击性等。可施加PCM-TMM,以提供连续涂覆、囊封或完全覆盖,或者可以不连续图案使用PCM-TMM。

[0454] 应当清楚地理解,通过提供具体组合物的实例,申请人并不意欲限制权利要求的范围到任何这些具体的组合物。相反,预期可使用本文描述的官能团、聚合物相变材料和制品的任何组合,以实现本发明公开内容的新颖方面。权利要求并不意欲限制到本发明公开内容、并入本文的任何公开内容或者以上给出的实施例中描述的任何具体的化合物。

[0455] 尽管参考具体的实施方案描述了本发明的公开内容,但本领域技术人员应当理解,可作出各种变化,且可在没有脱离所附权利要求限定的本发明公开内容的真实精神和范围的情况下,取代等效物。另外,可作出许多改变,以使特定情况、材料、物质组成、方法、一种或多种工艺步骤适应本发明的目标、精神和范围。所有这种改变意欲在所附权利要求的范围内。特别地,尽管参考以特定顺序进行的特定步骤描述了本文公开的方法,但要理解,可在没有脱离本发明公开内容教导的情况下,将这些步骤组合、细分或者重新排序以形成等效方法。因此,除非本文具体地指明,步骤的顺序和分组并非对本发明公开内容的限制。

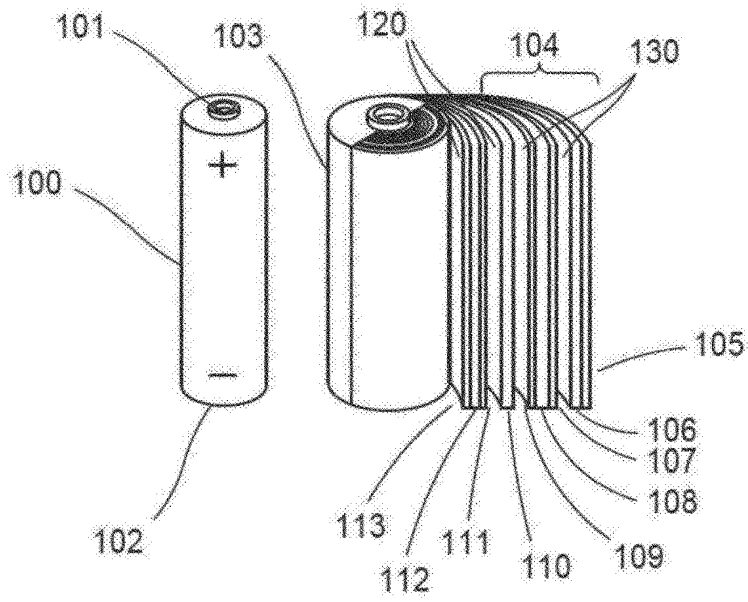


图1A

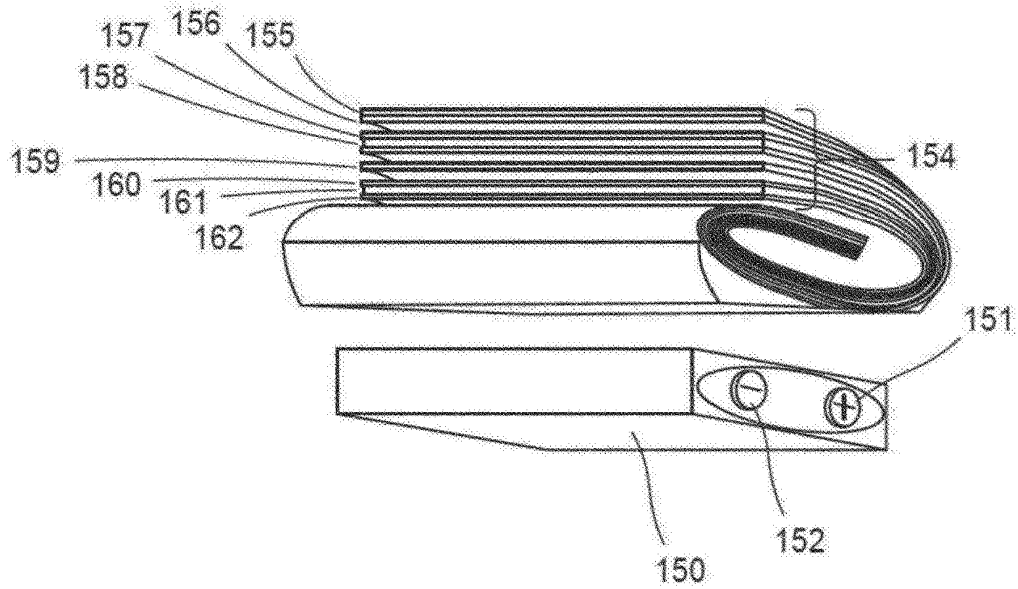


图1B

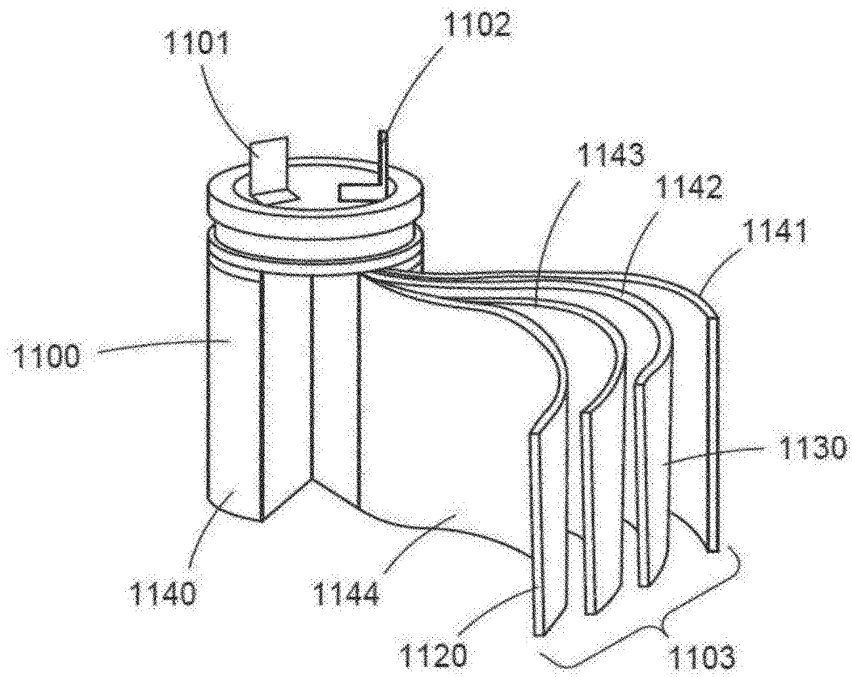


图1C

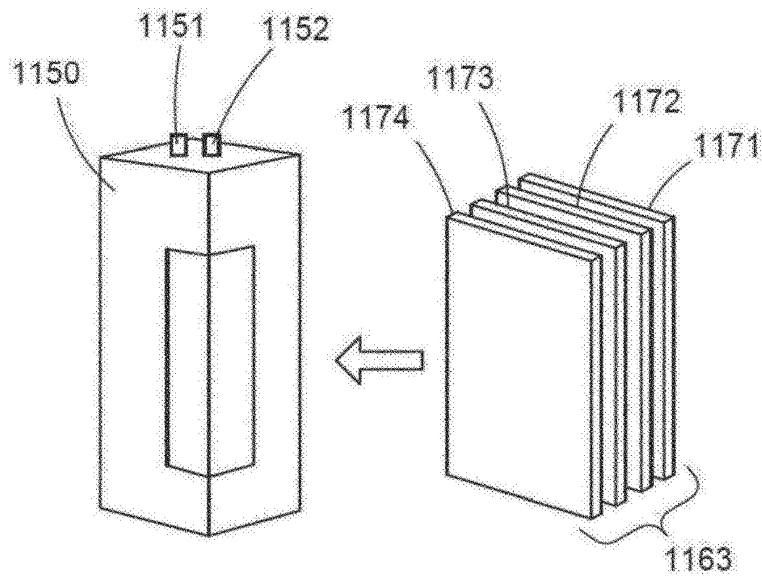


图1D

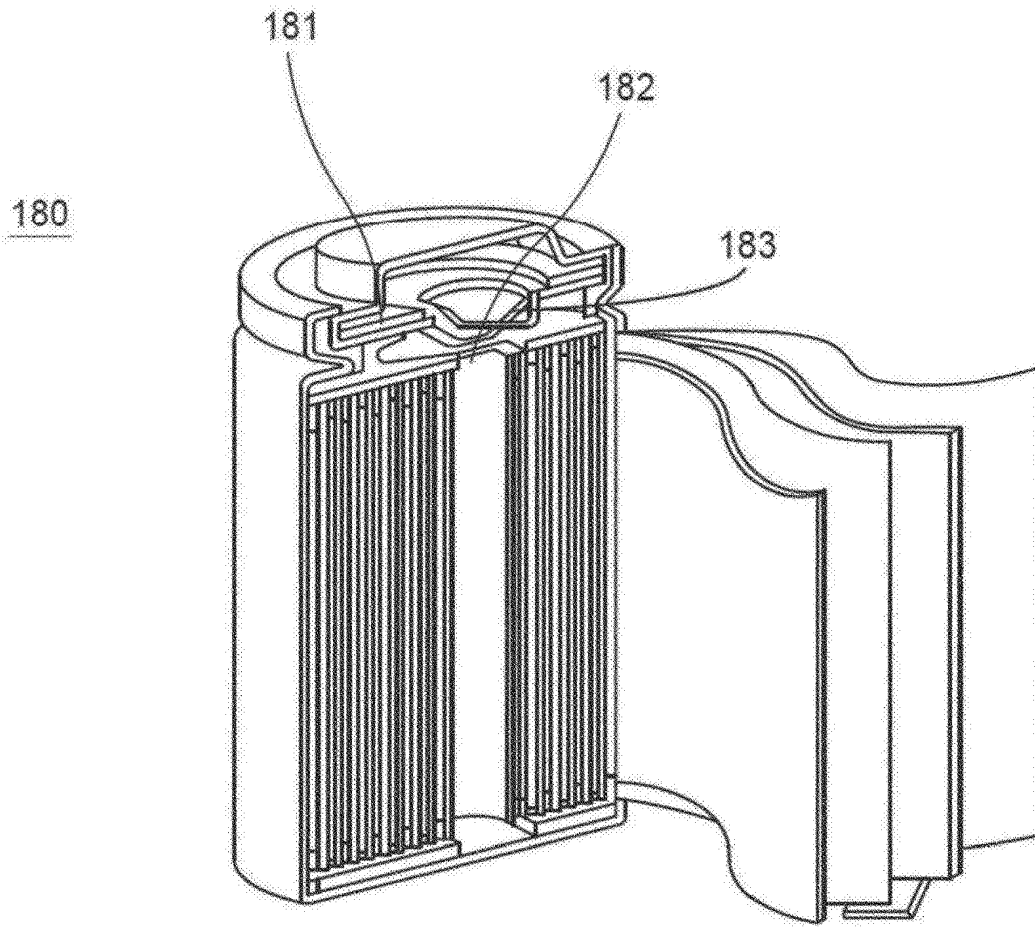


图1E

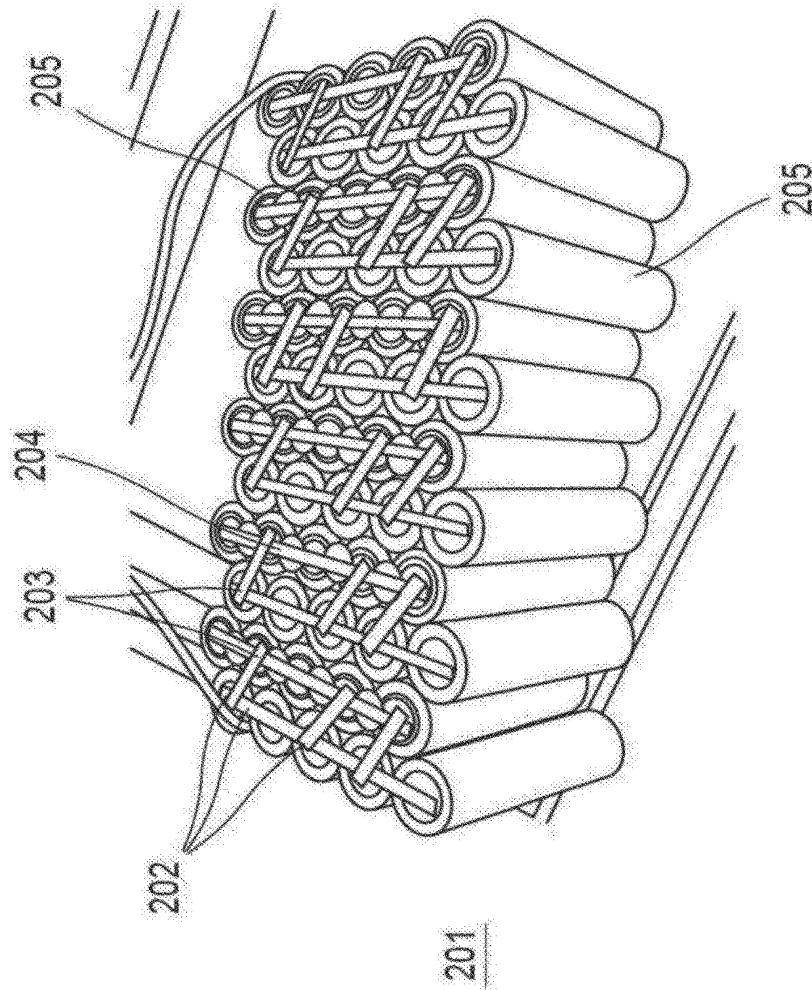


图2A(现有技术)

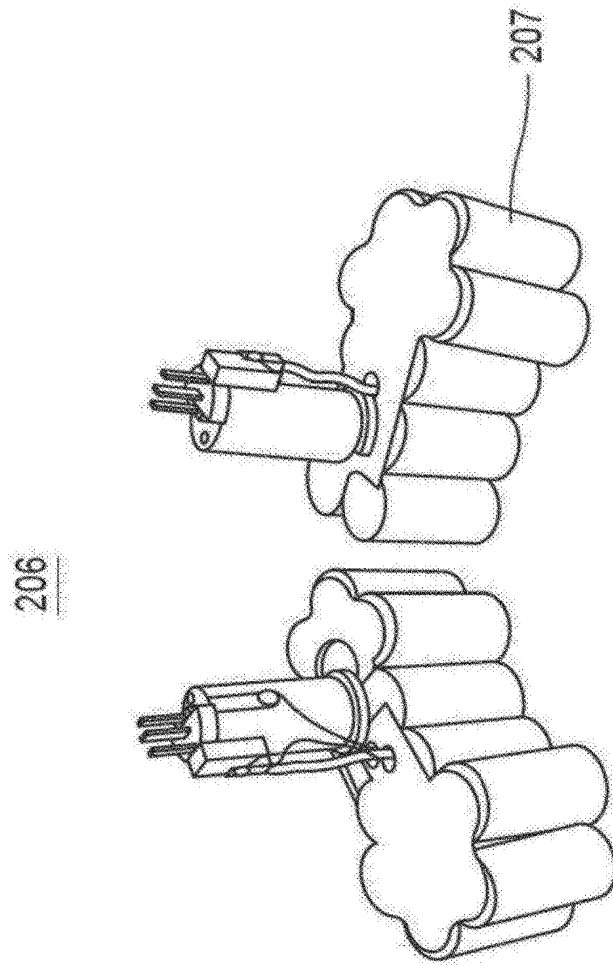


图2B(现有技术)

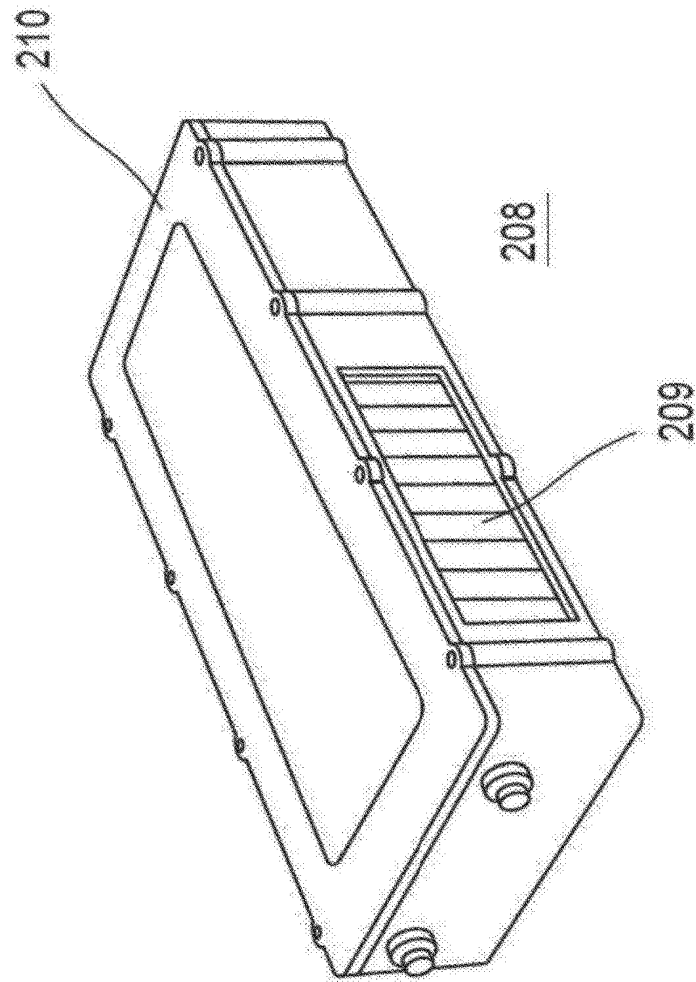


图2C (现有技术)

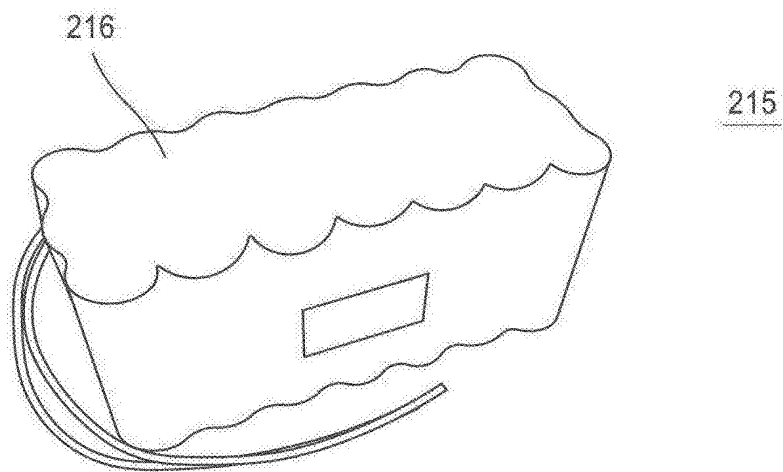


图2D (现有技术)



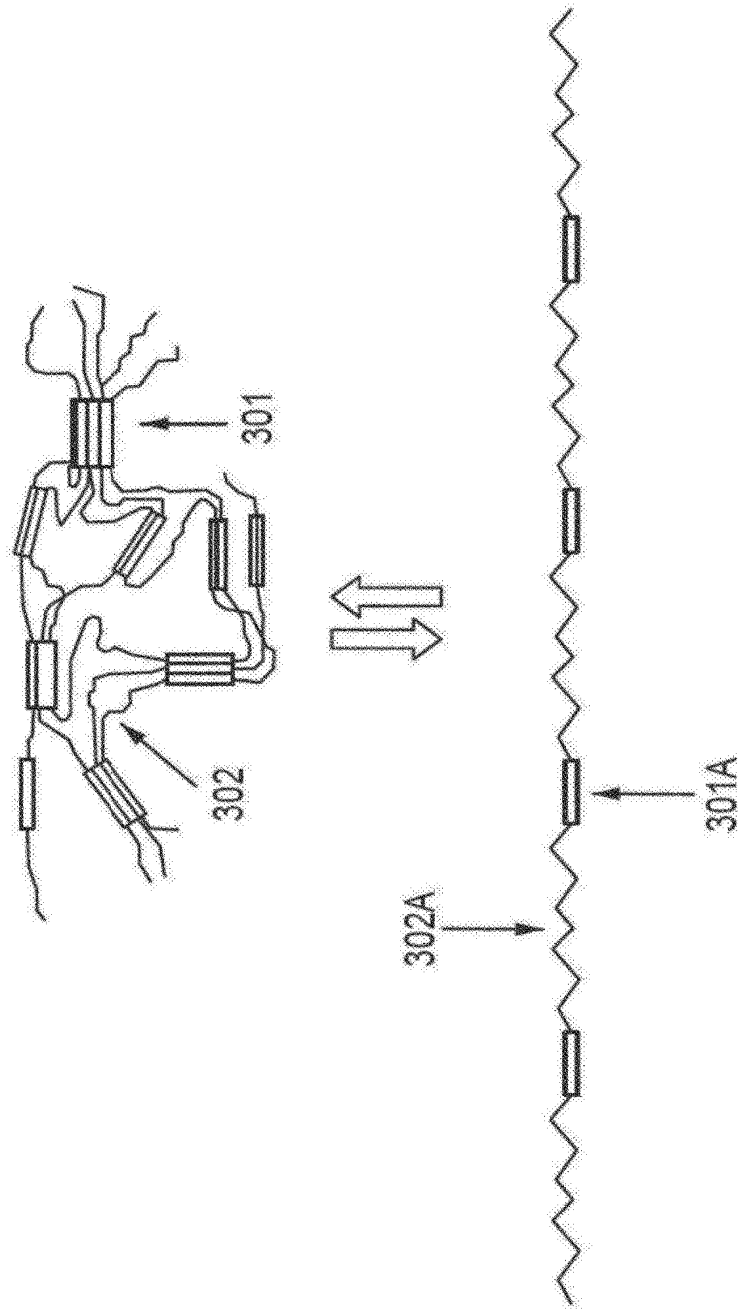


图3

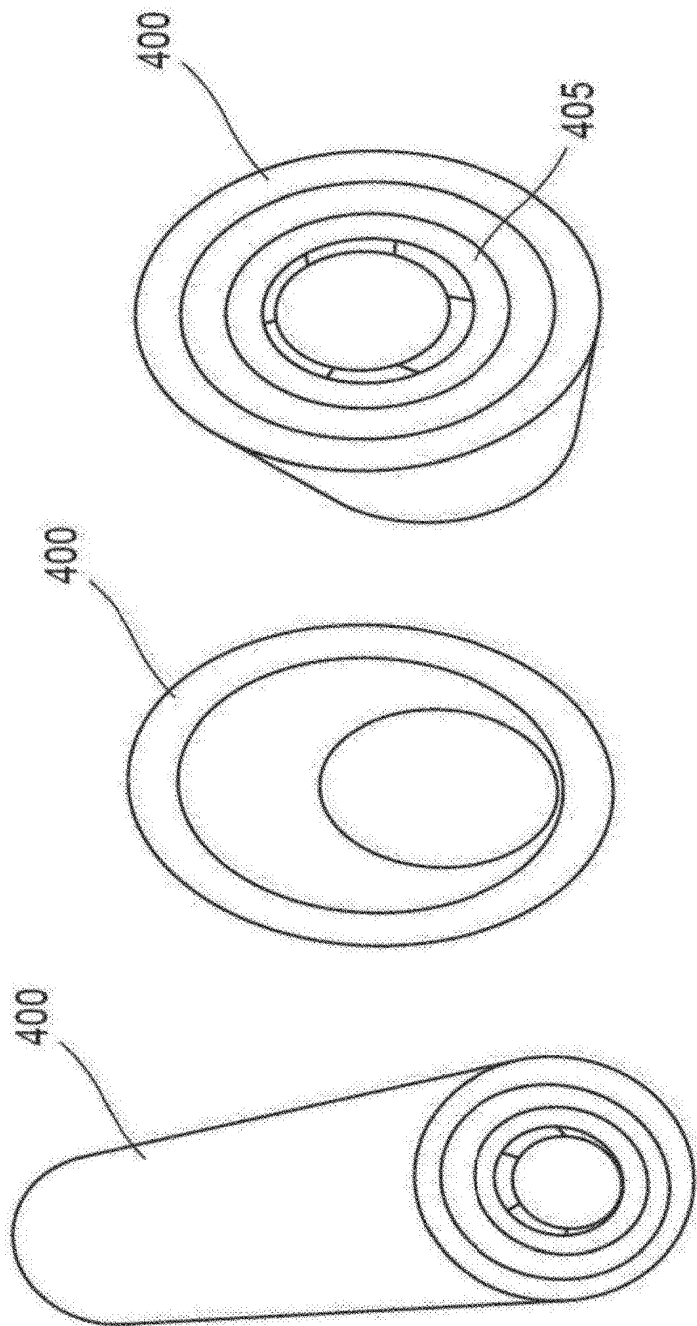


图4A

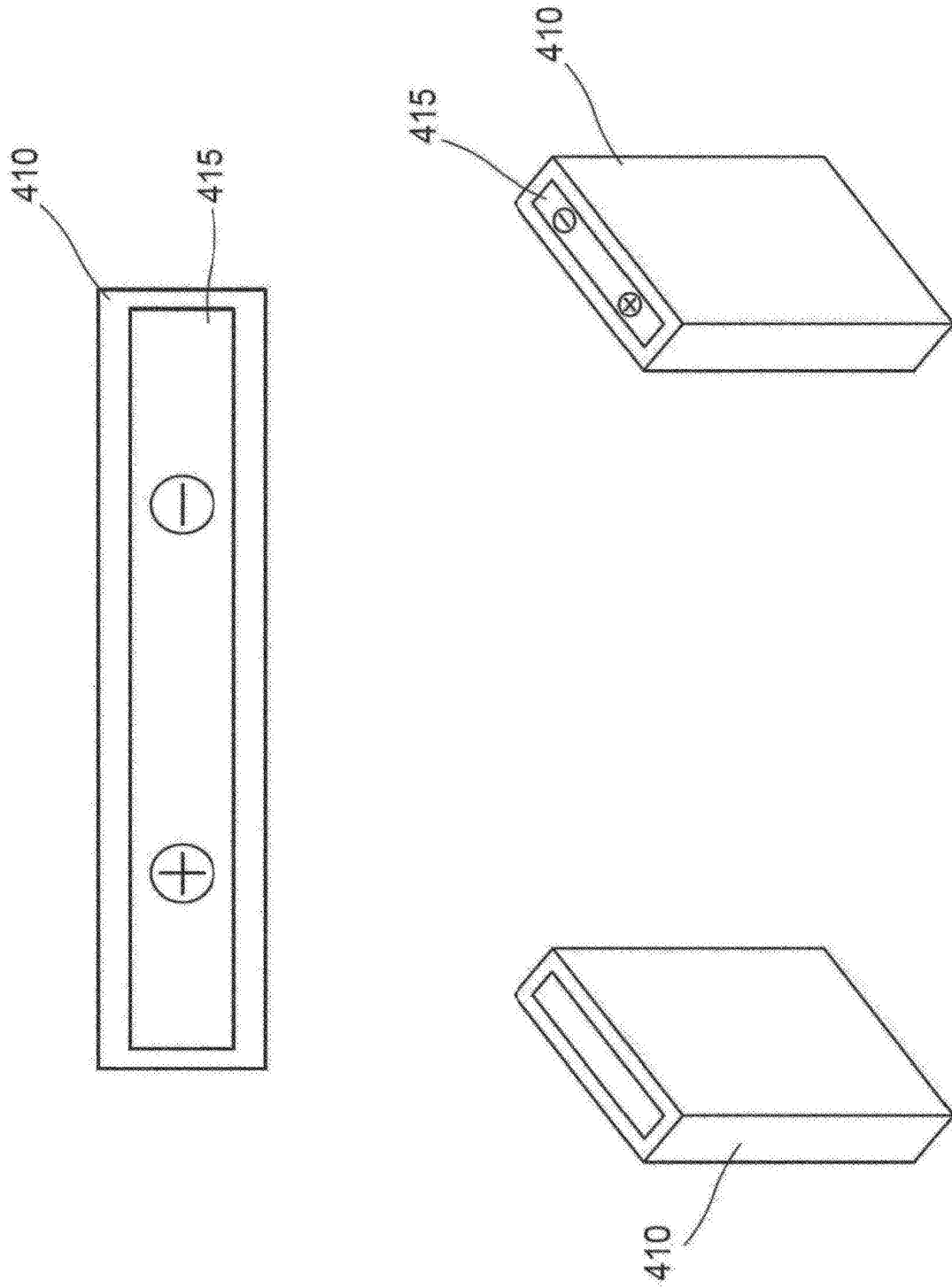


图4B

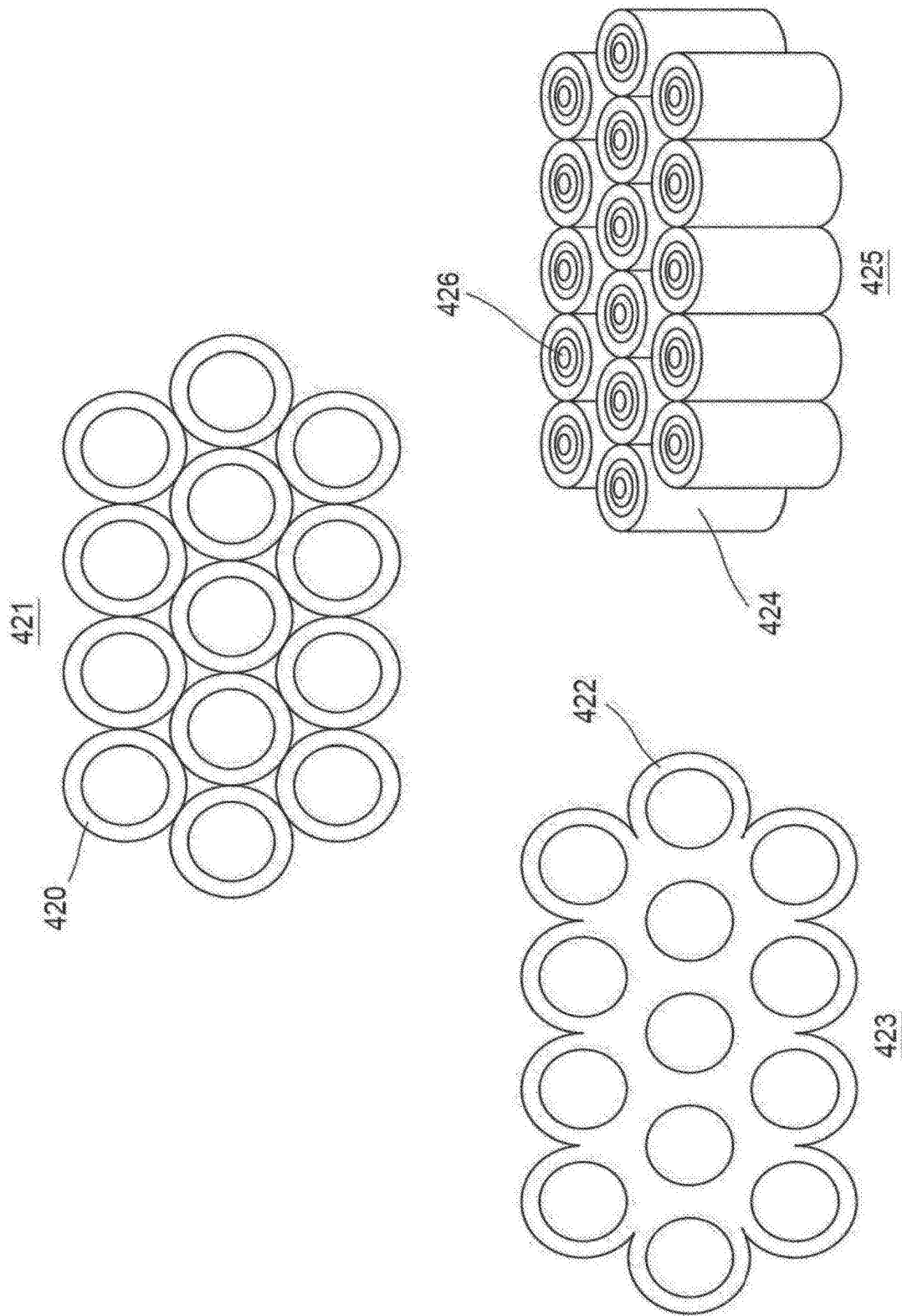
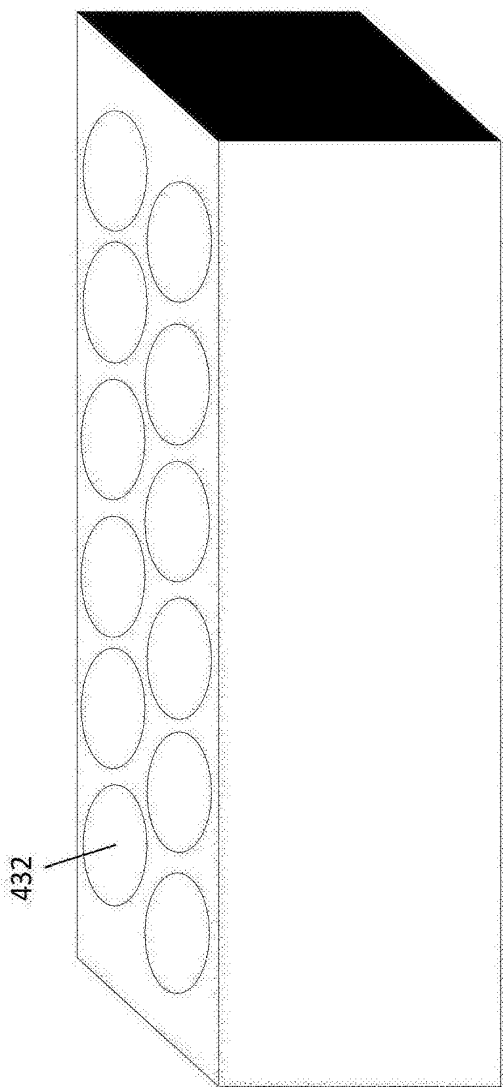
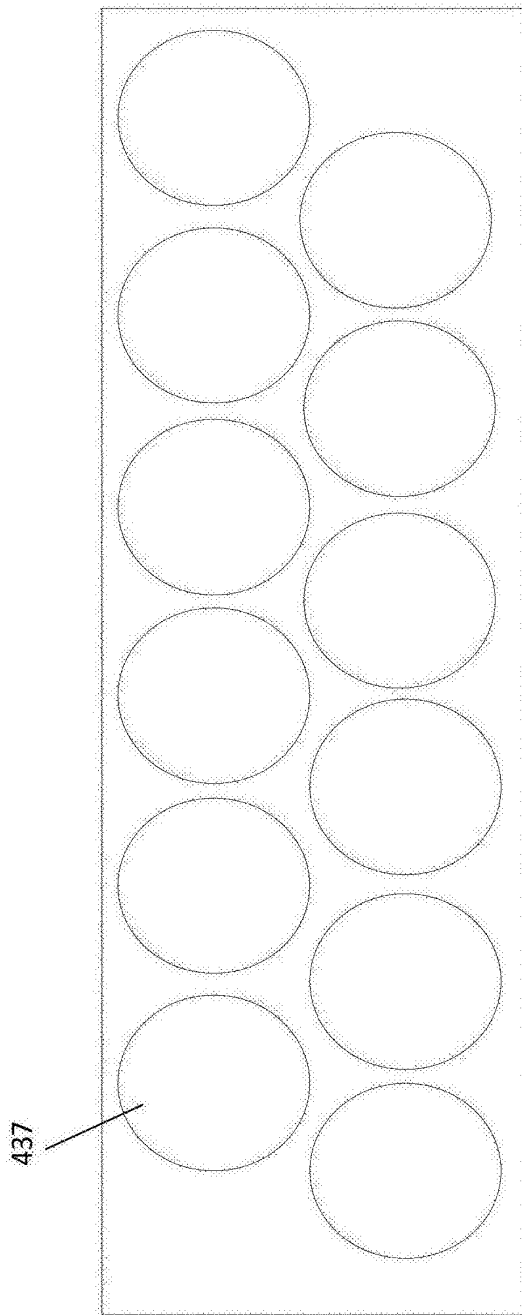


图4C



430



435

图4D

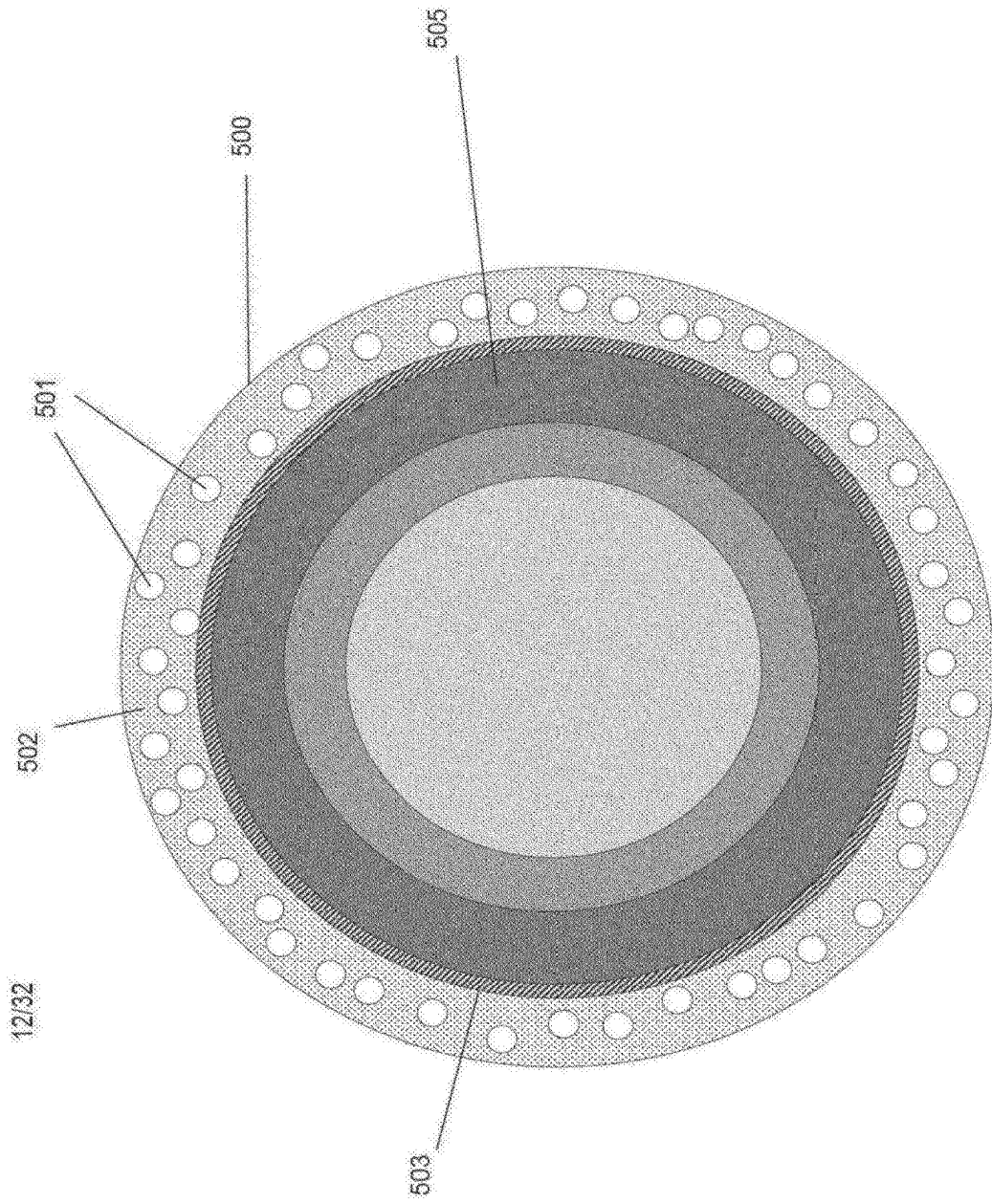


图5A

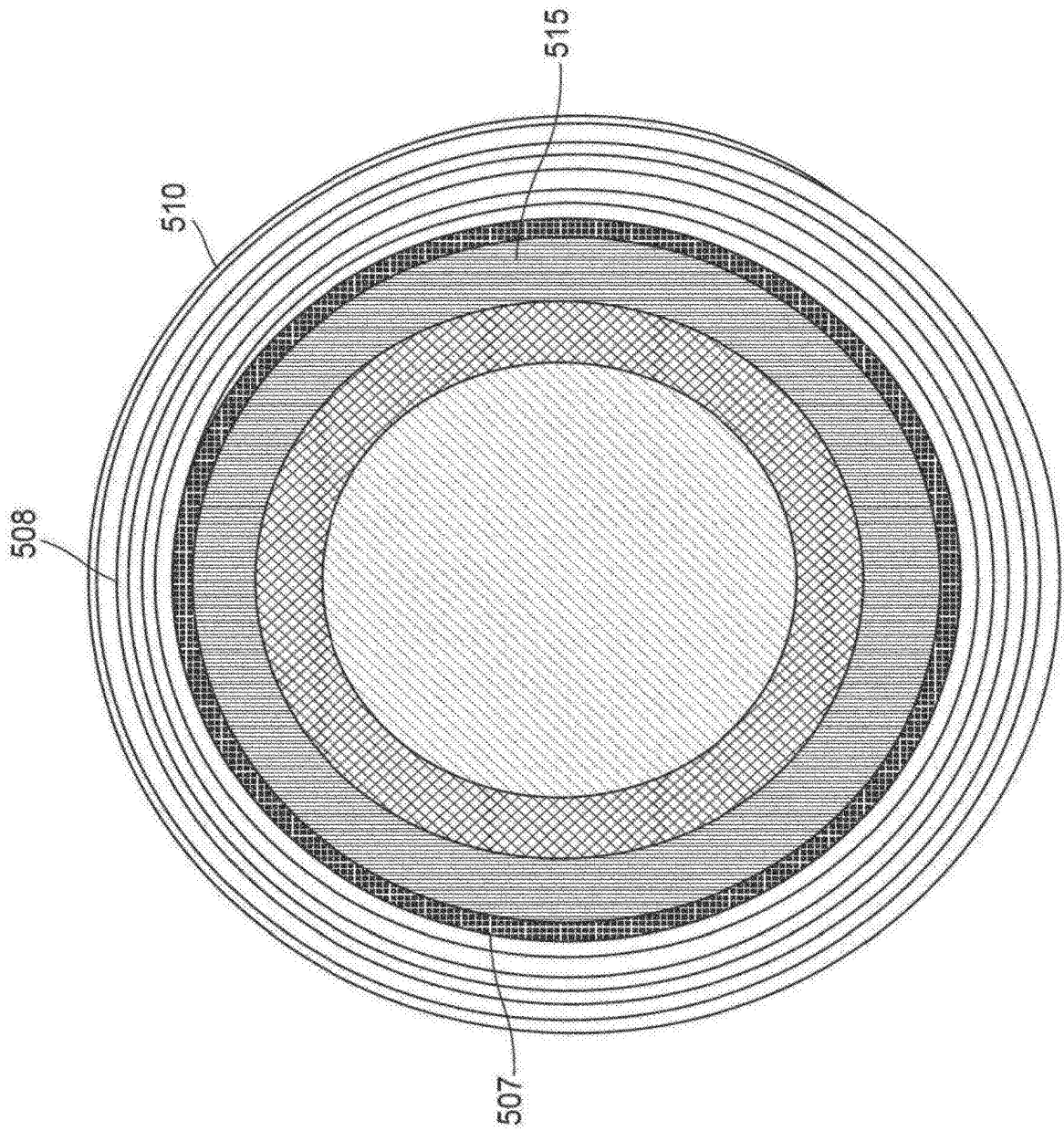


图5B

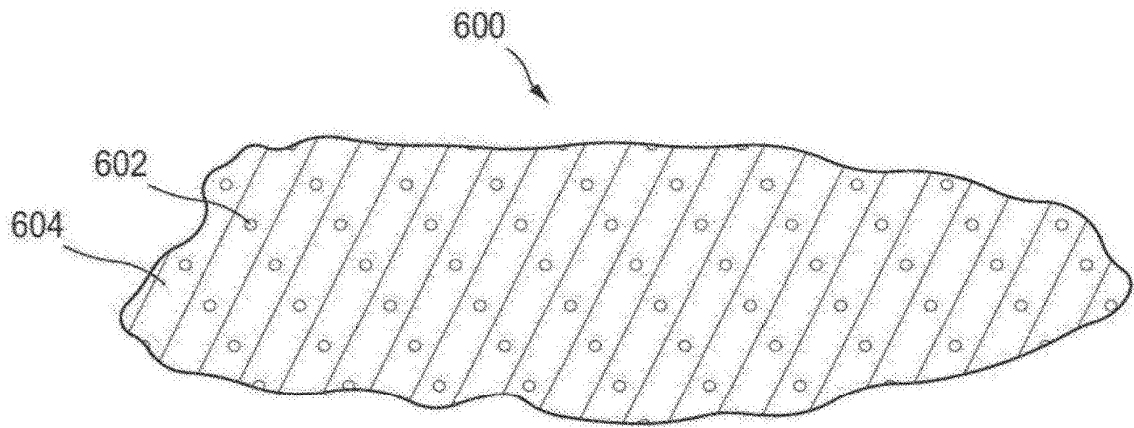


图6A

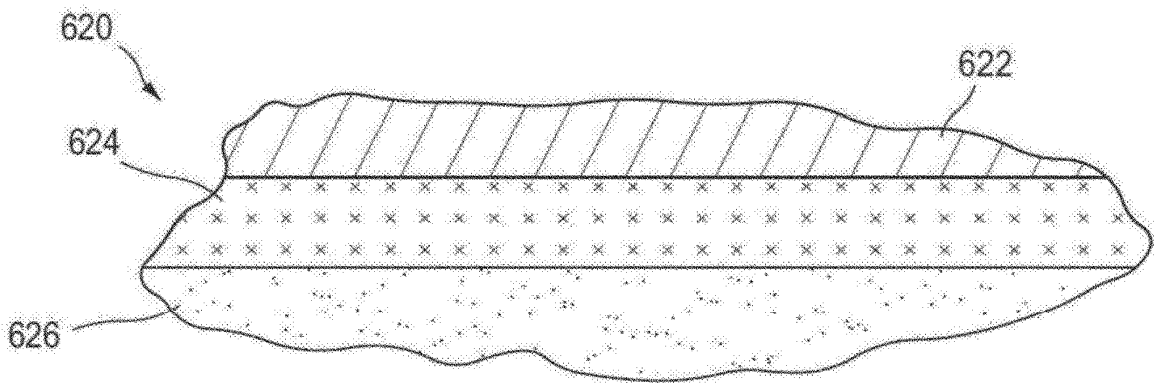


图6B

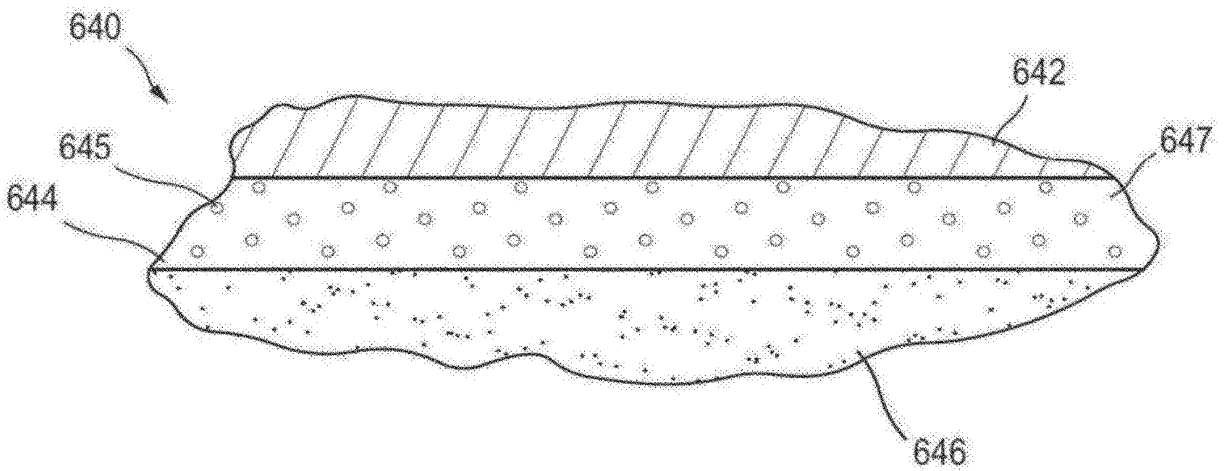


图6C



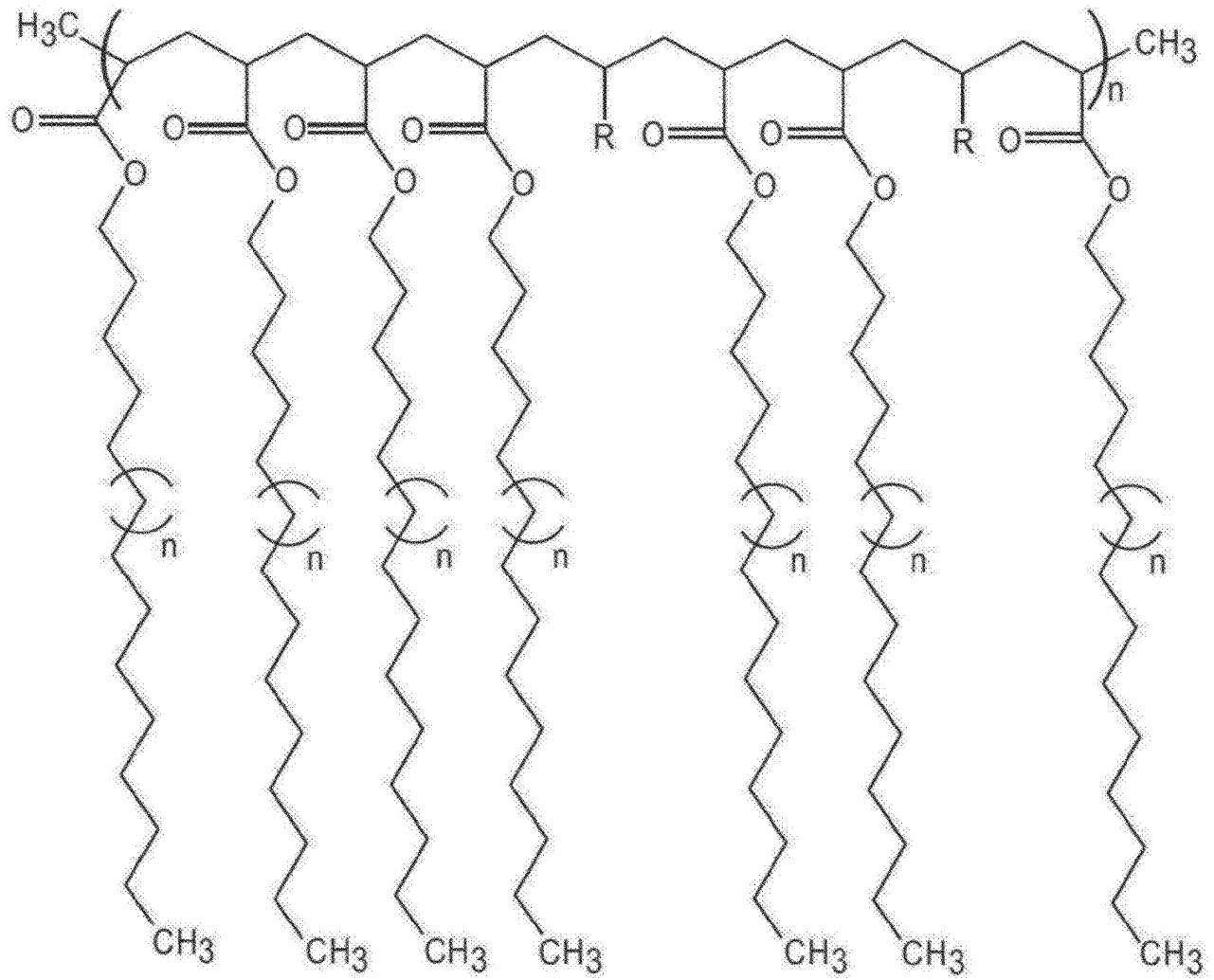


图7

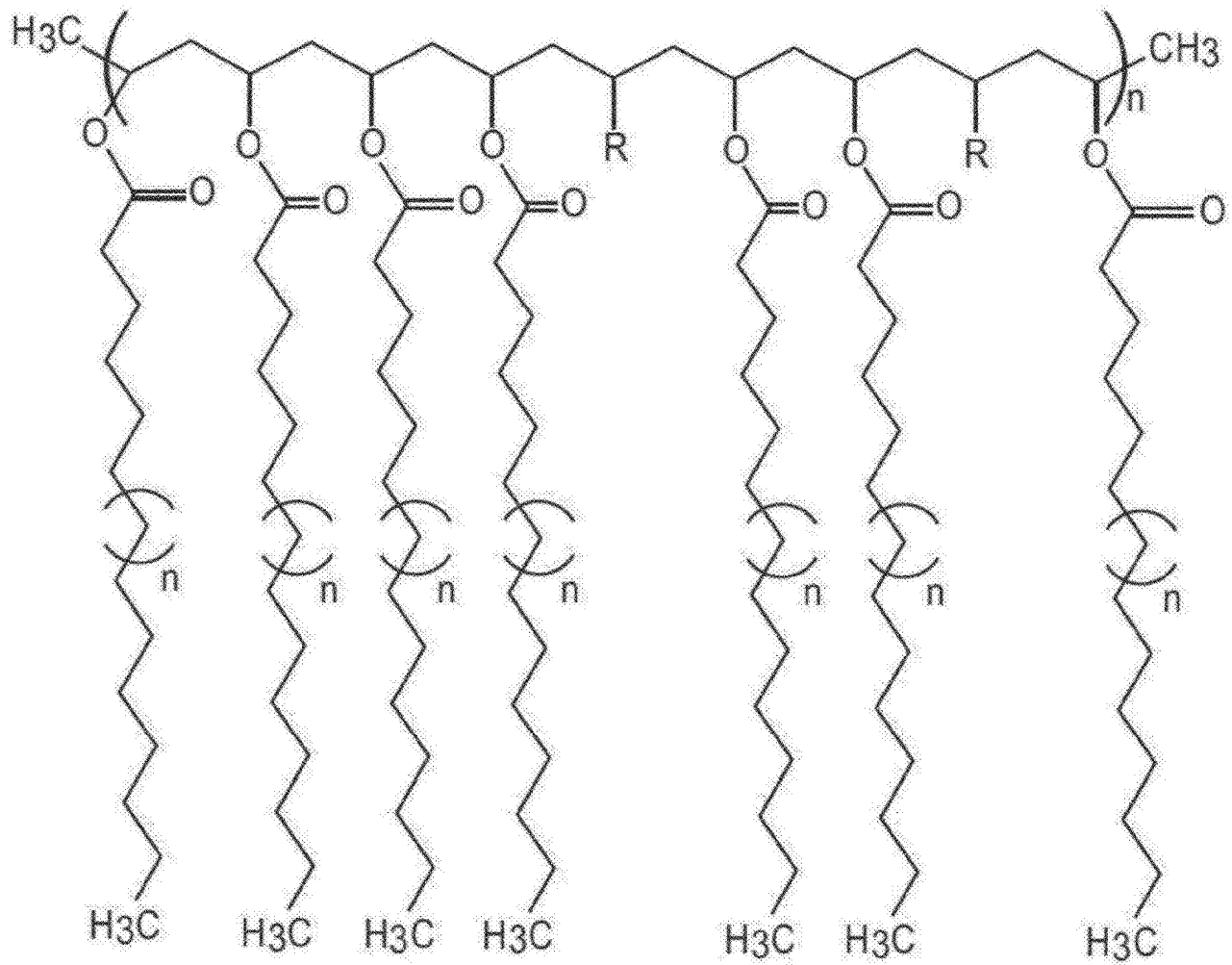


图7A

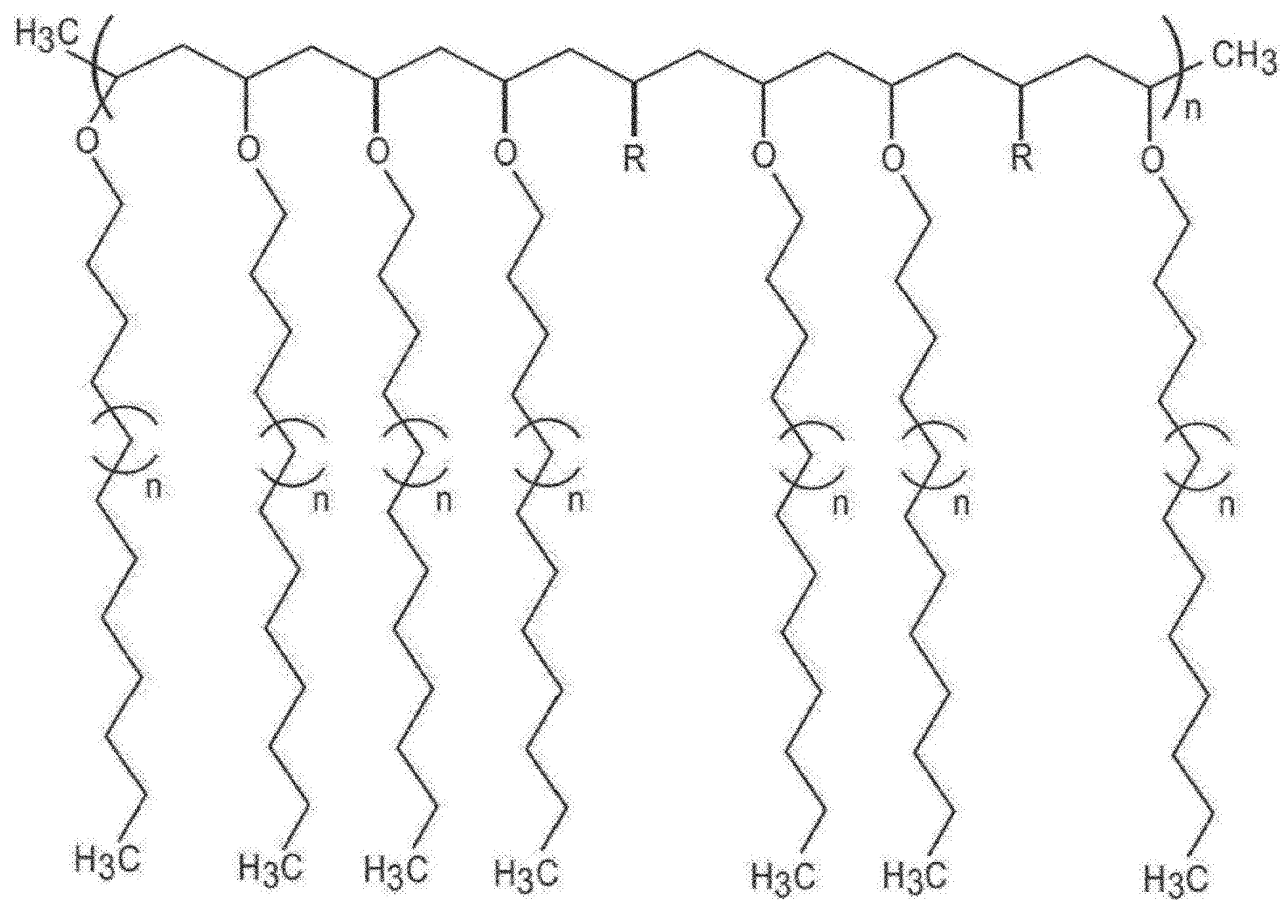


图7B

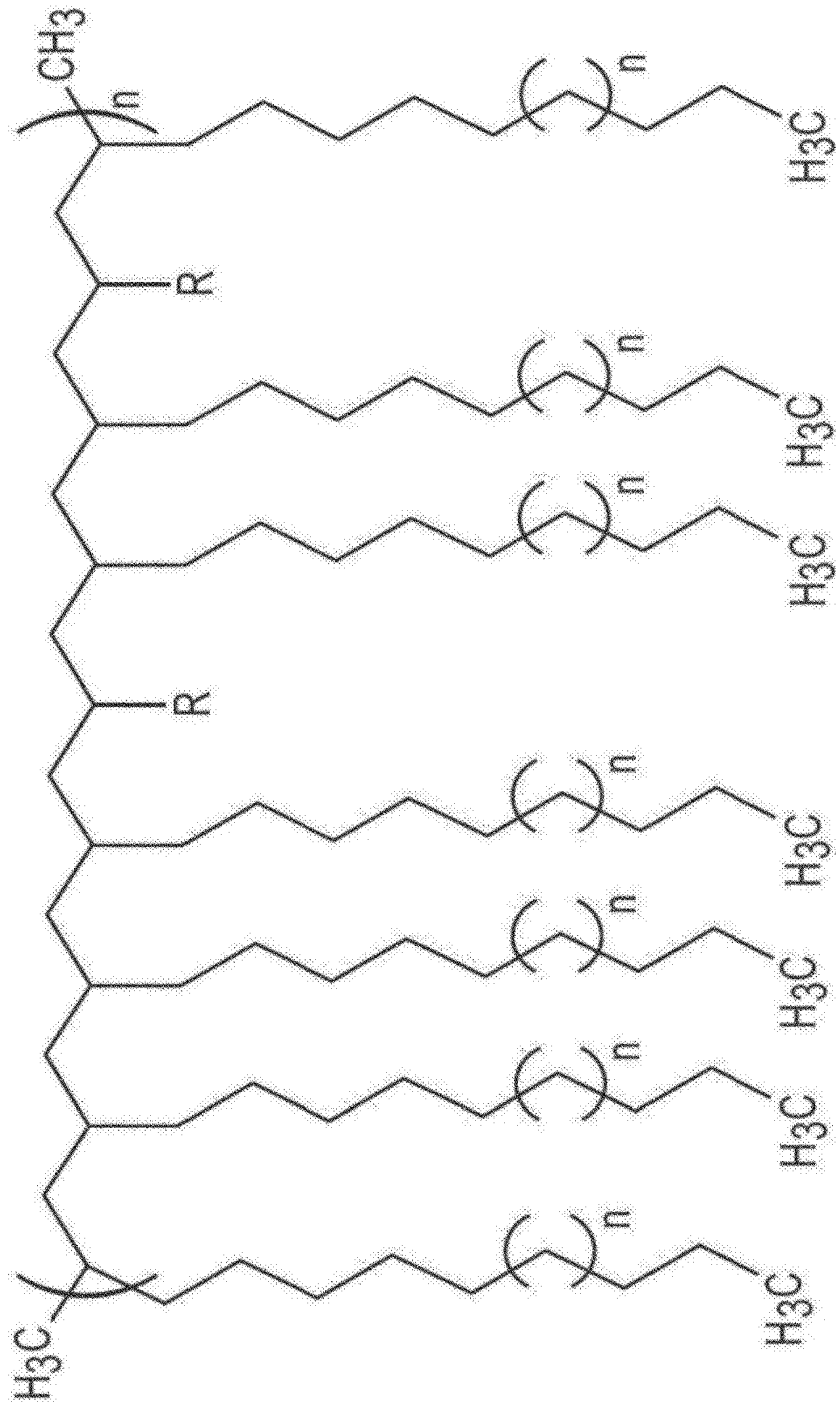


图7C

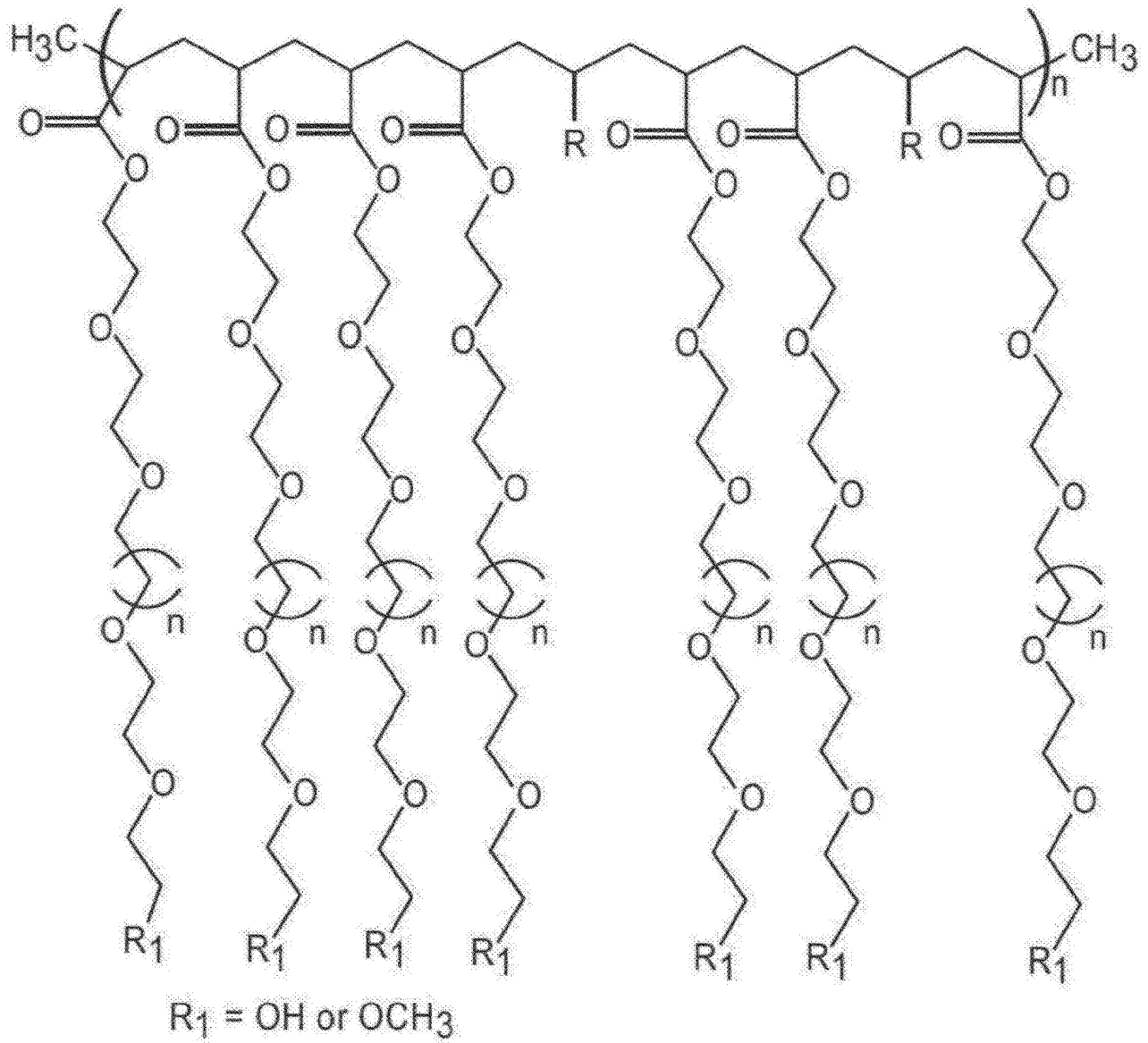


图8

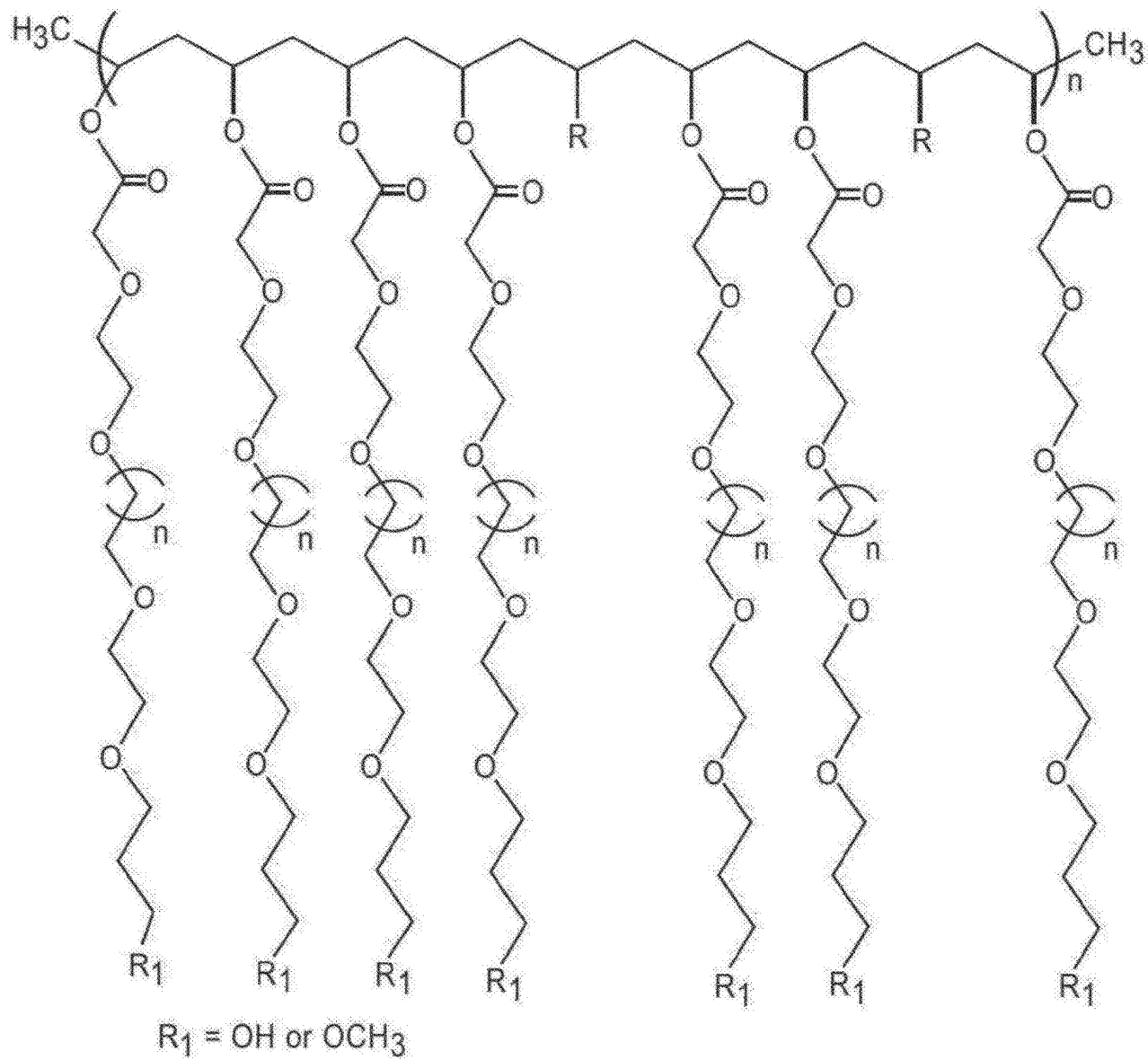


图8A

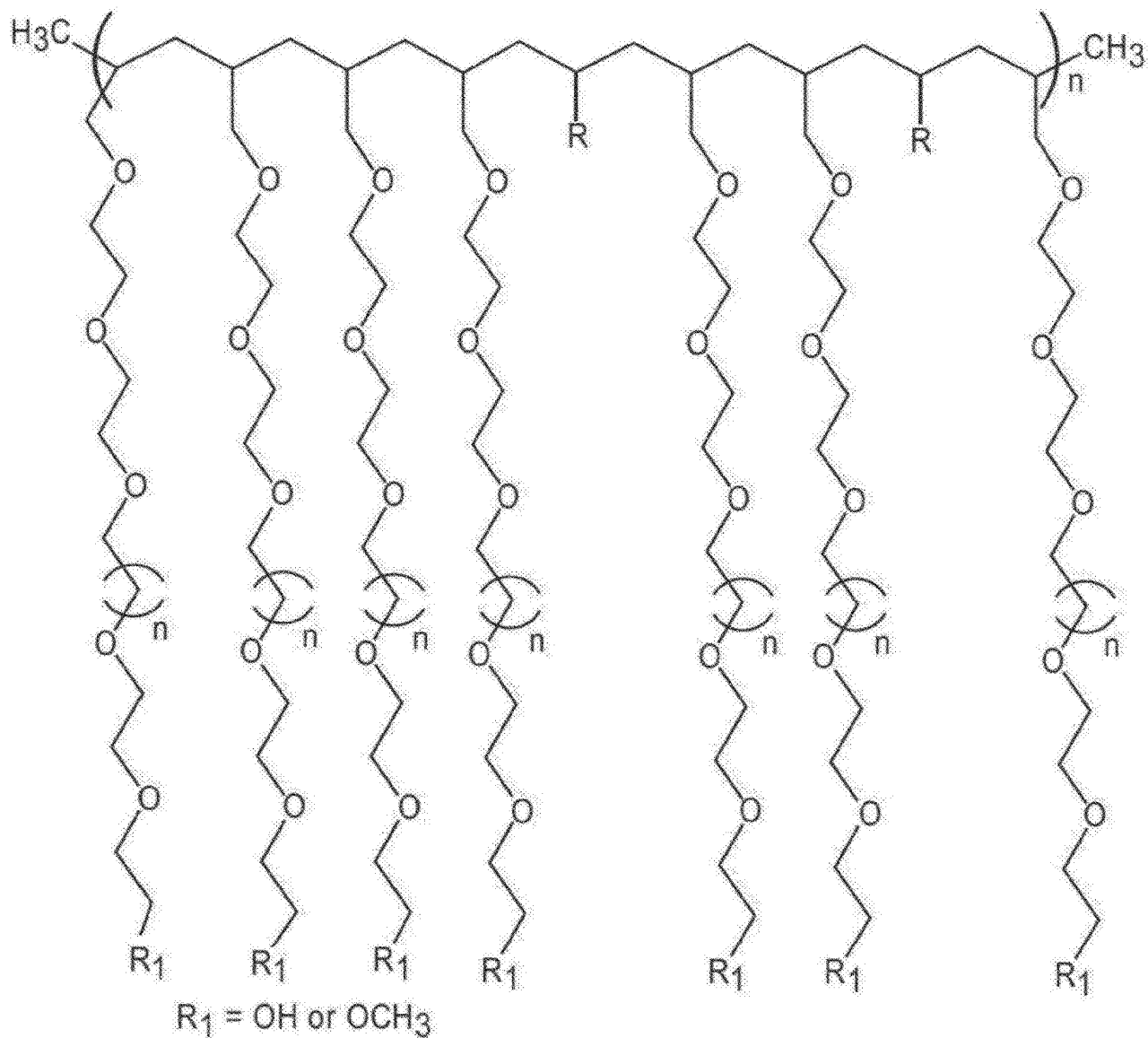


图8B

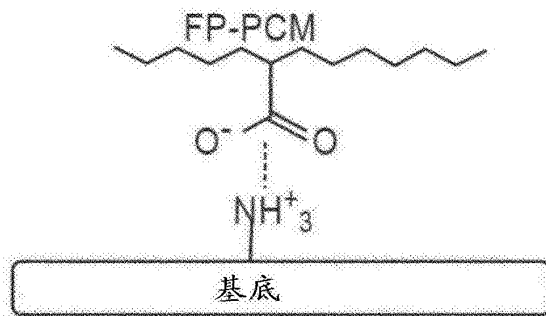


图9A

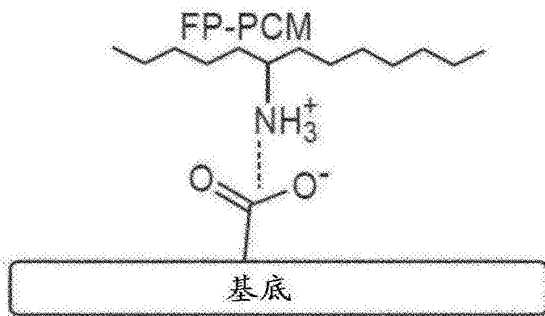


图9B

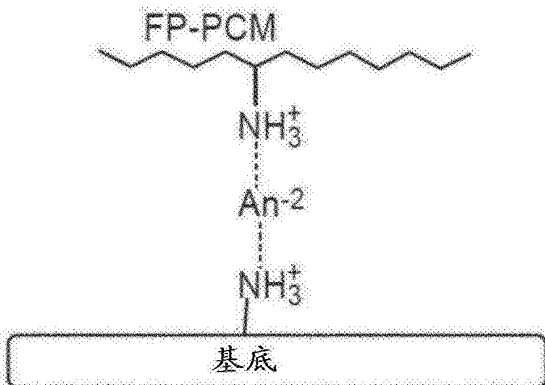


图9C

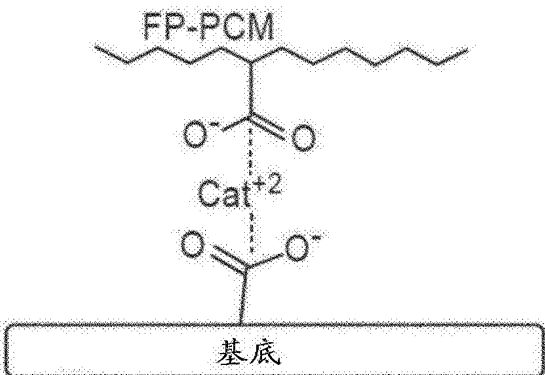


图9D



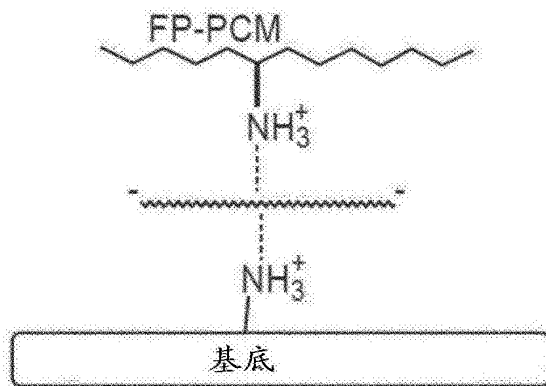


图9E

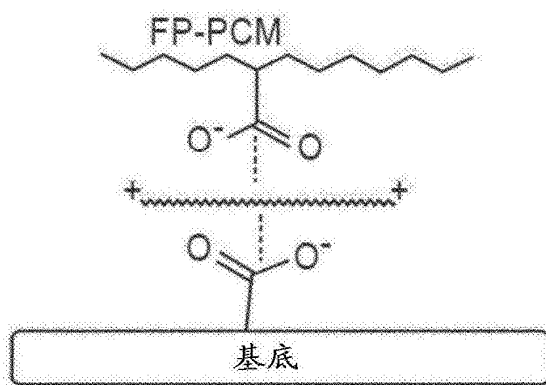


图9F

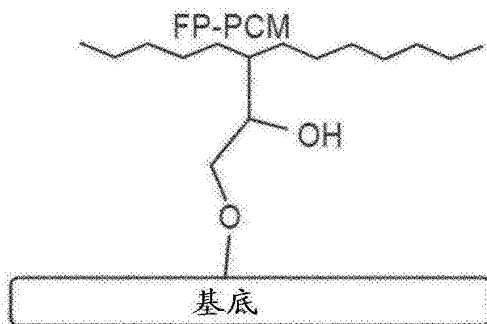


图10A

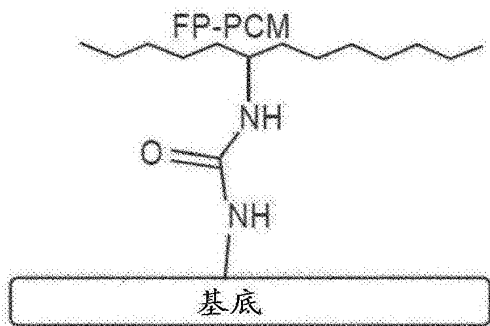


图10B

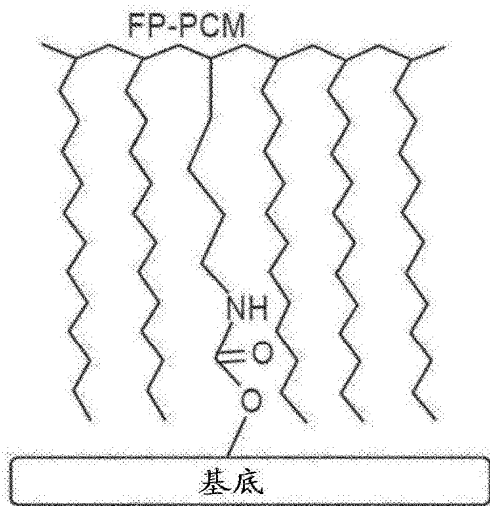


图10C

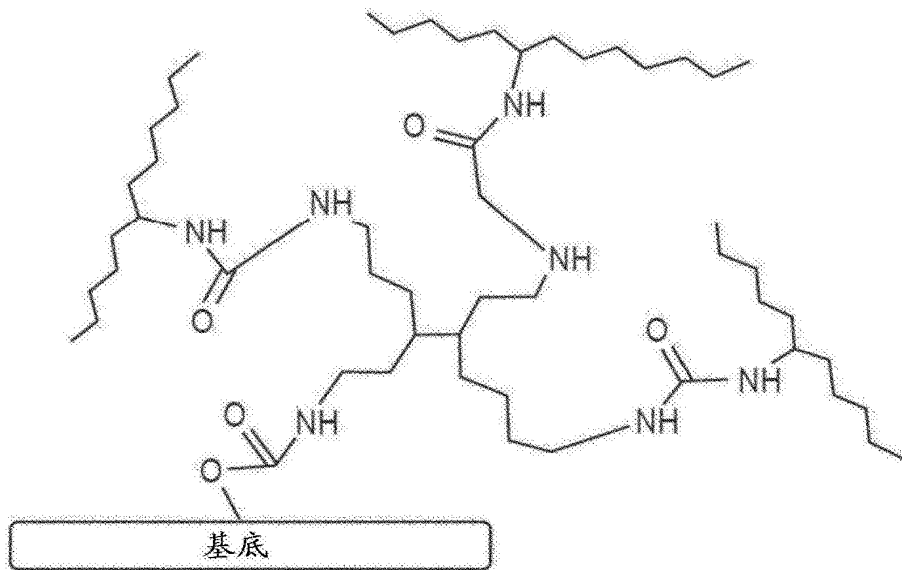


图10D

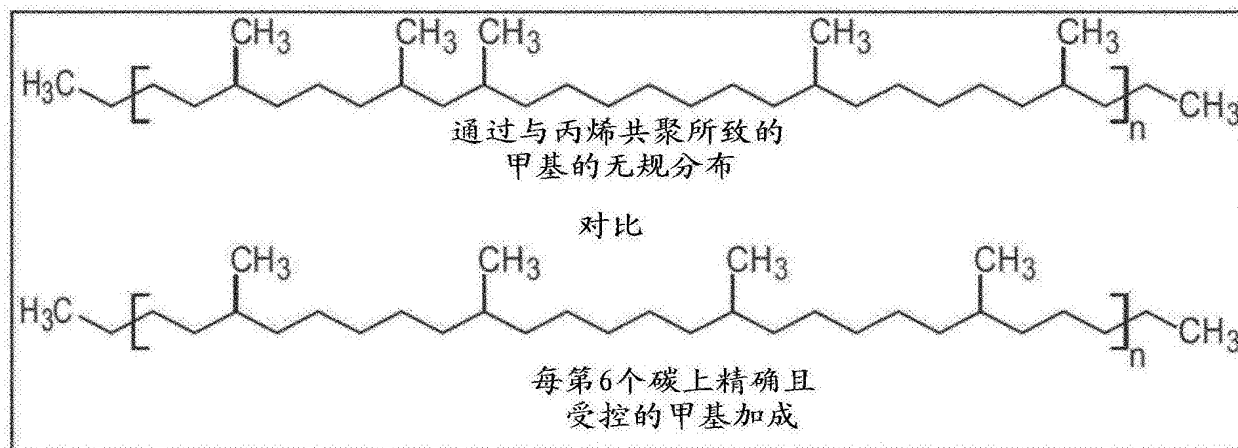


图11

乙烯共聚物的峰值熔融温度

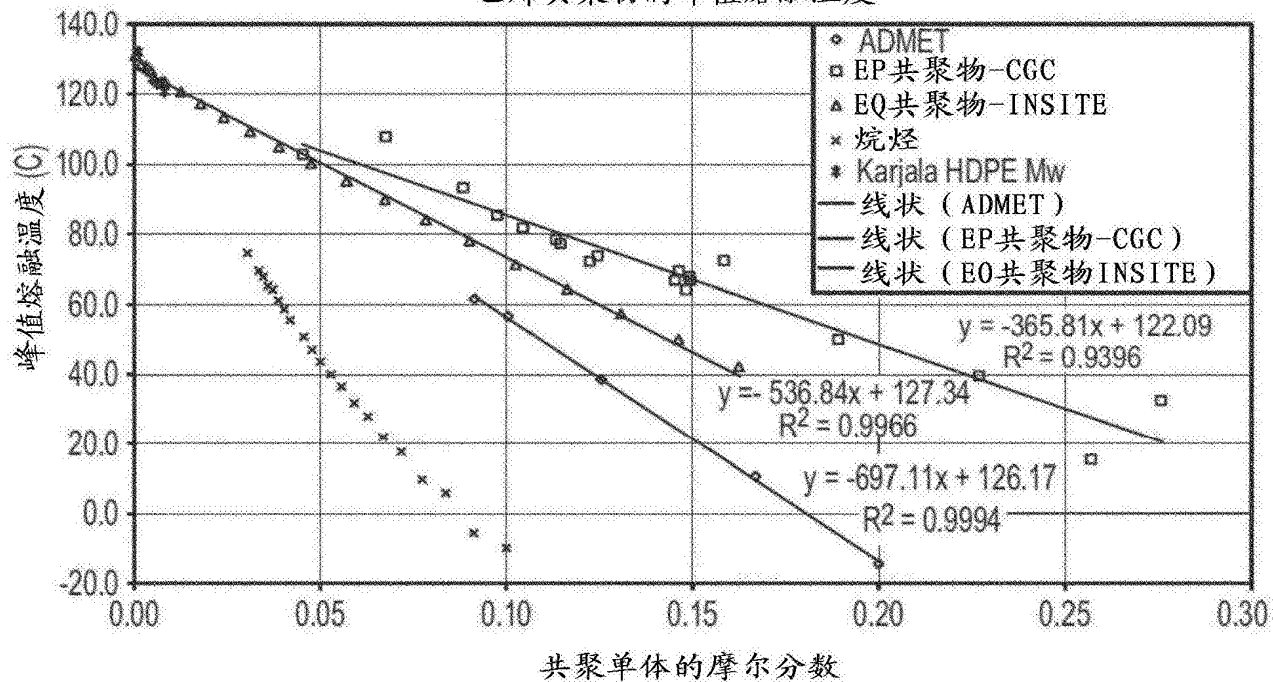


图12

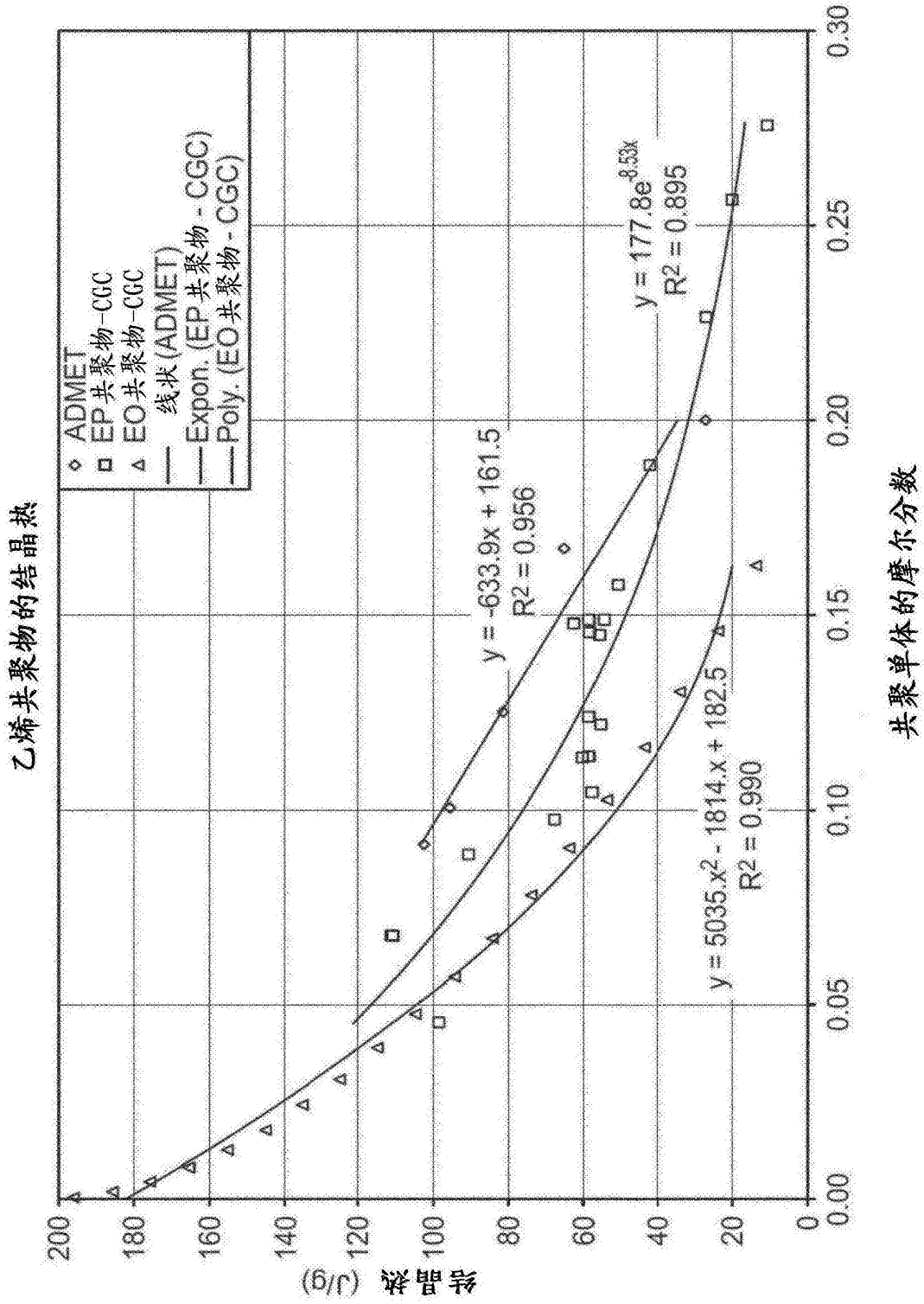


图13

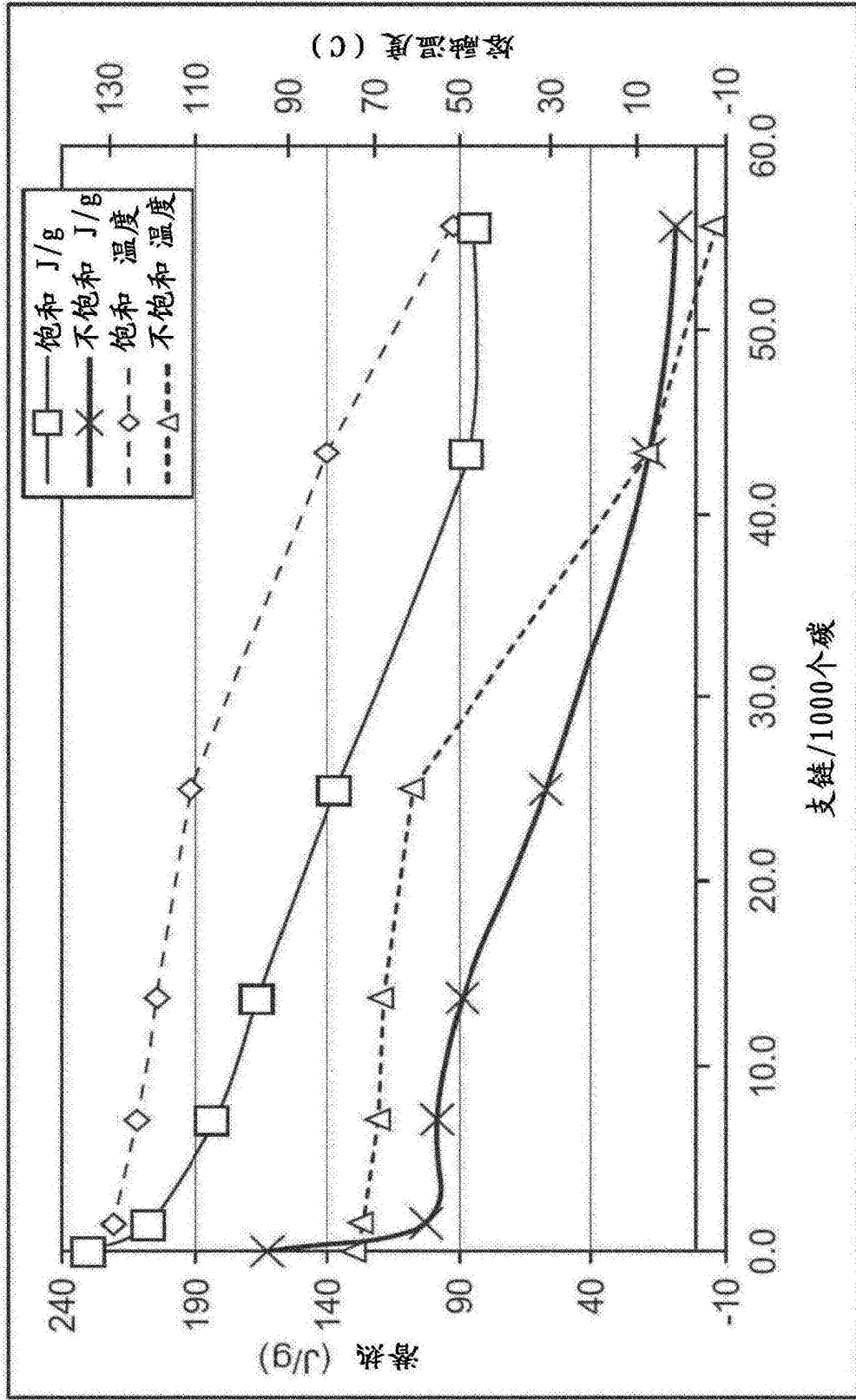


图14

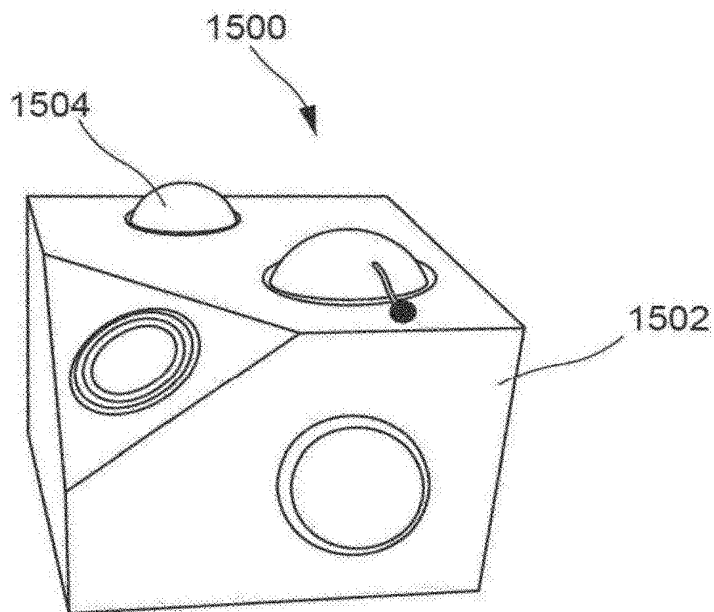


图15A

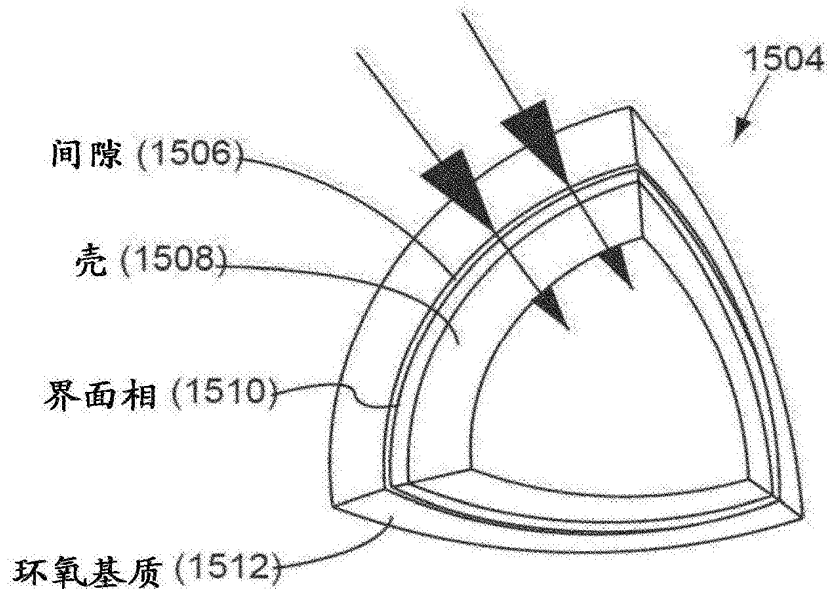


图15B

L7	L8
L5	L6
L3	L4
L1	L2

图16A

L6
L5
L4
L3
L2
L1

图16B

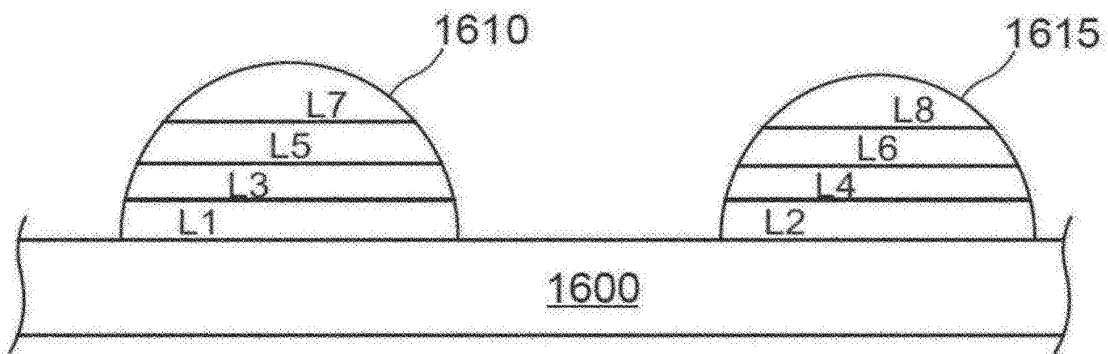


图16C



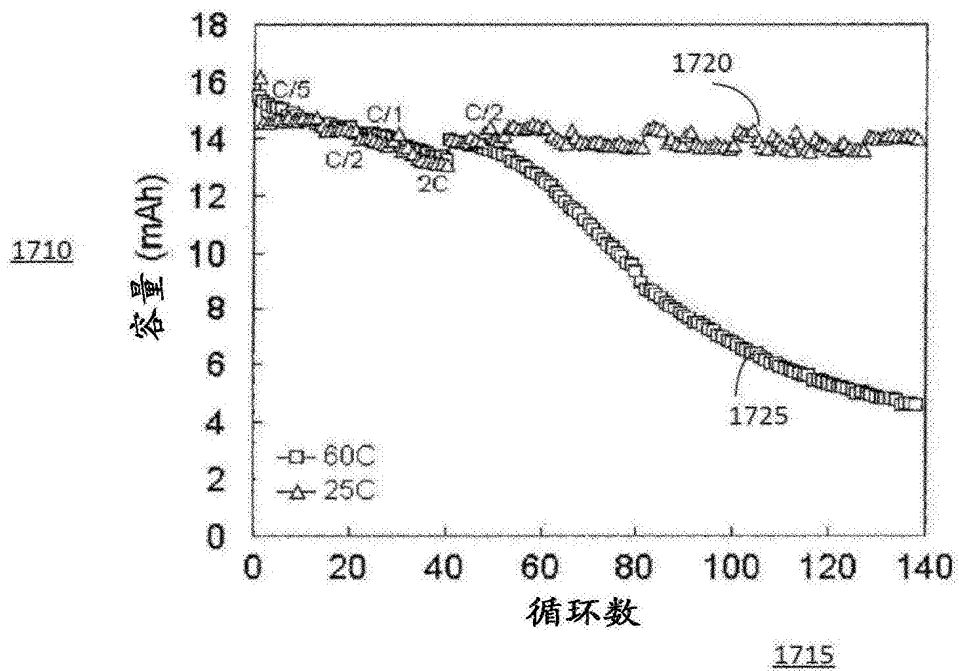


图17

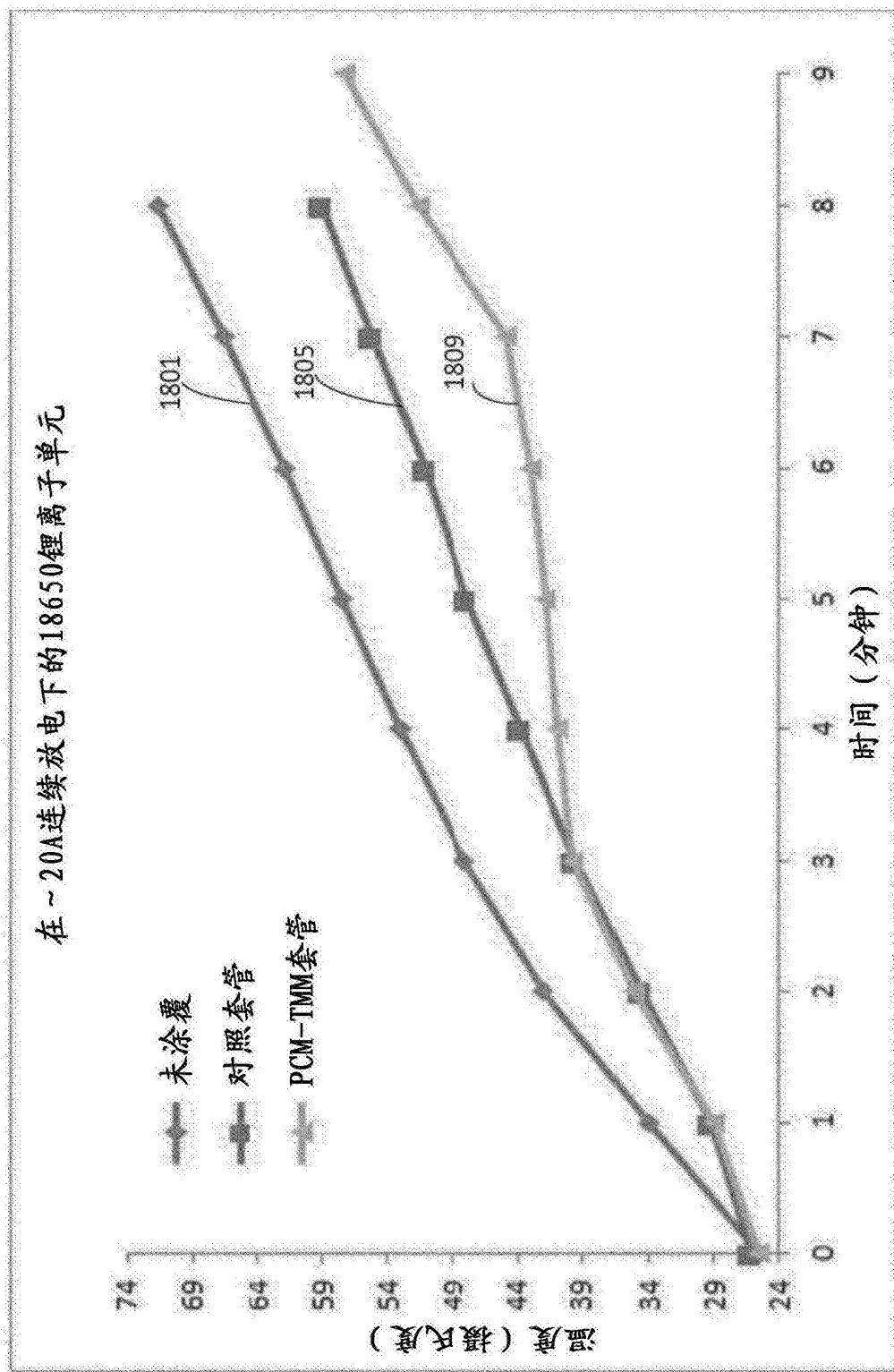


图18

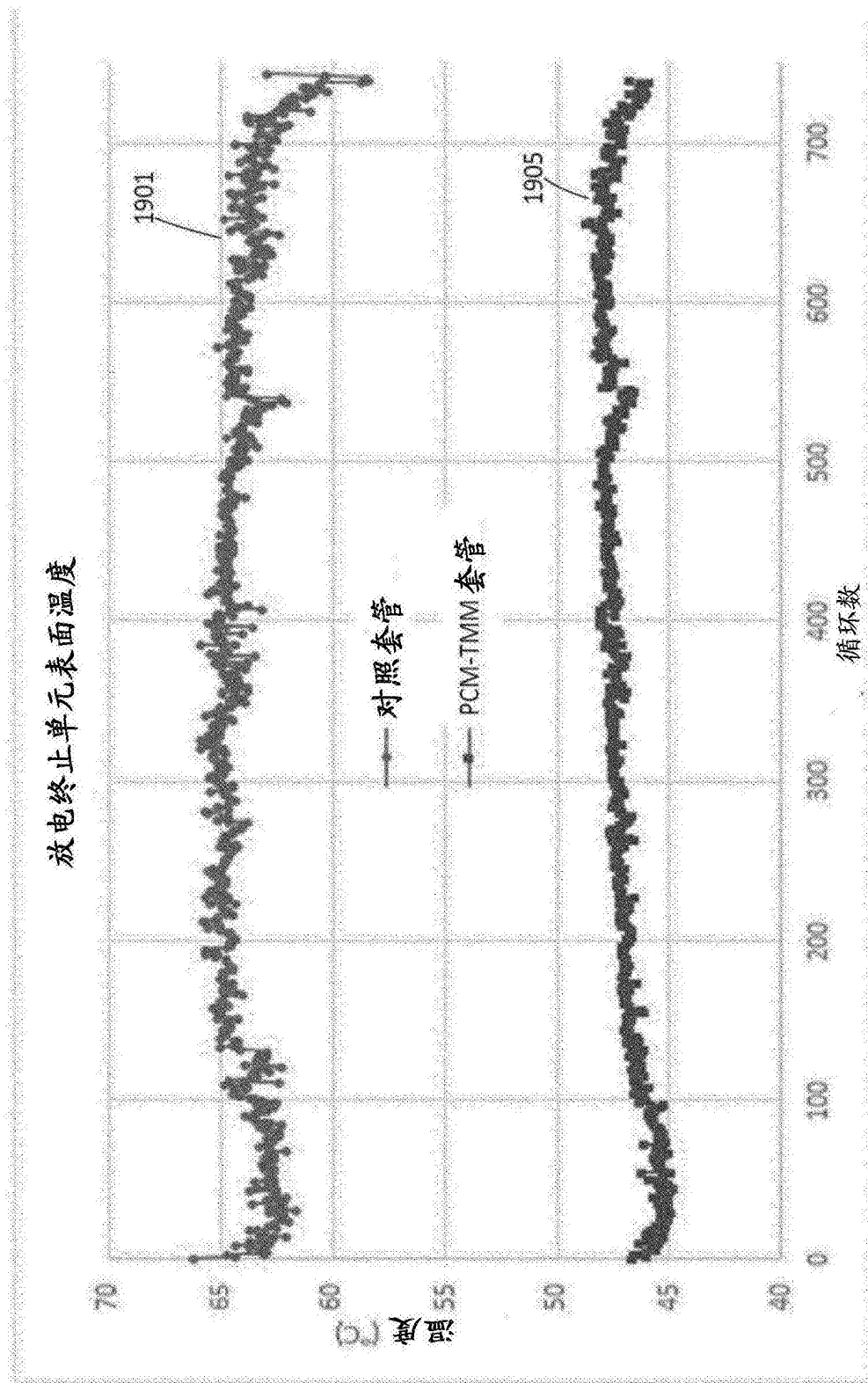


图19

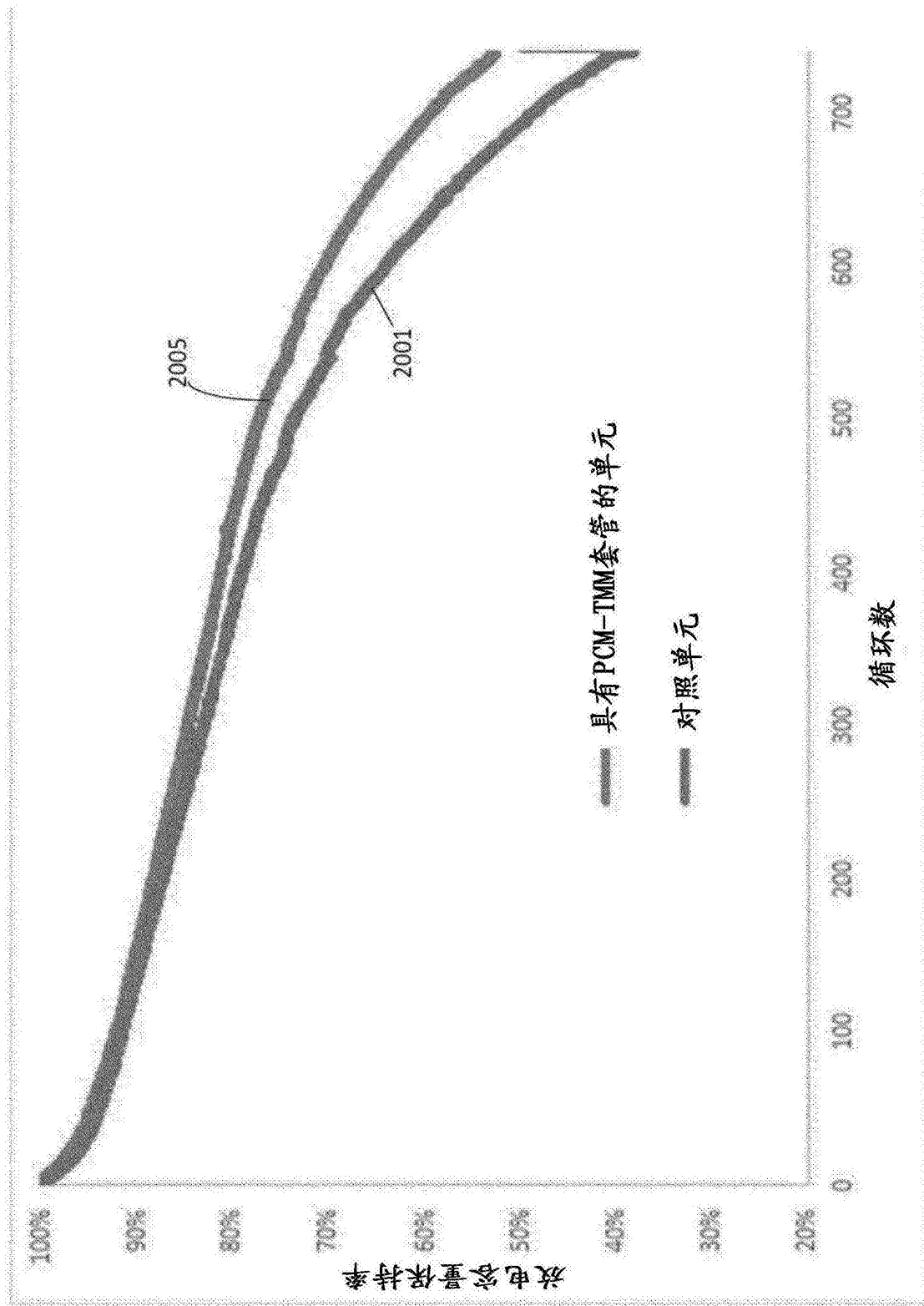


图20

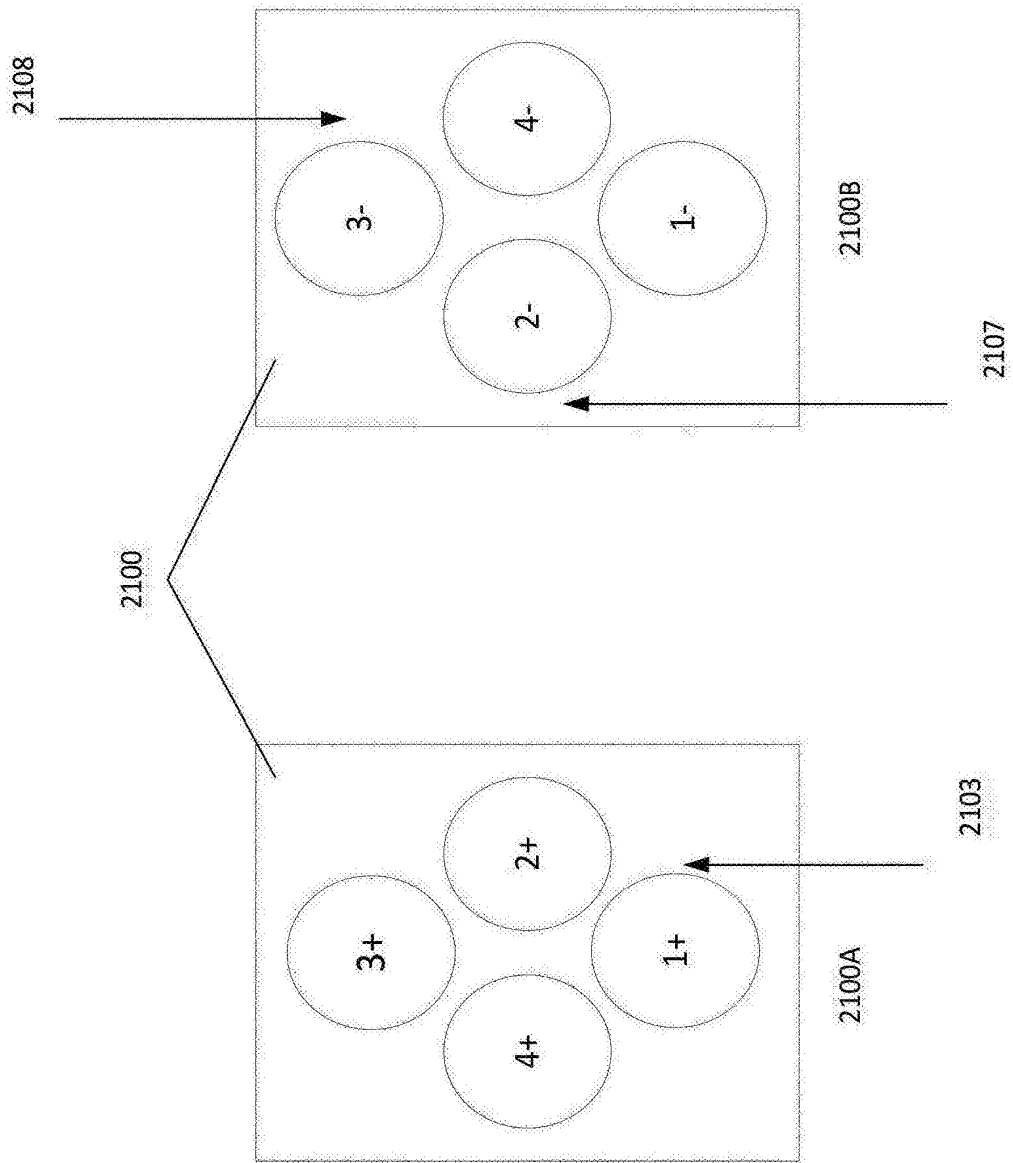


图21

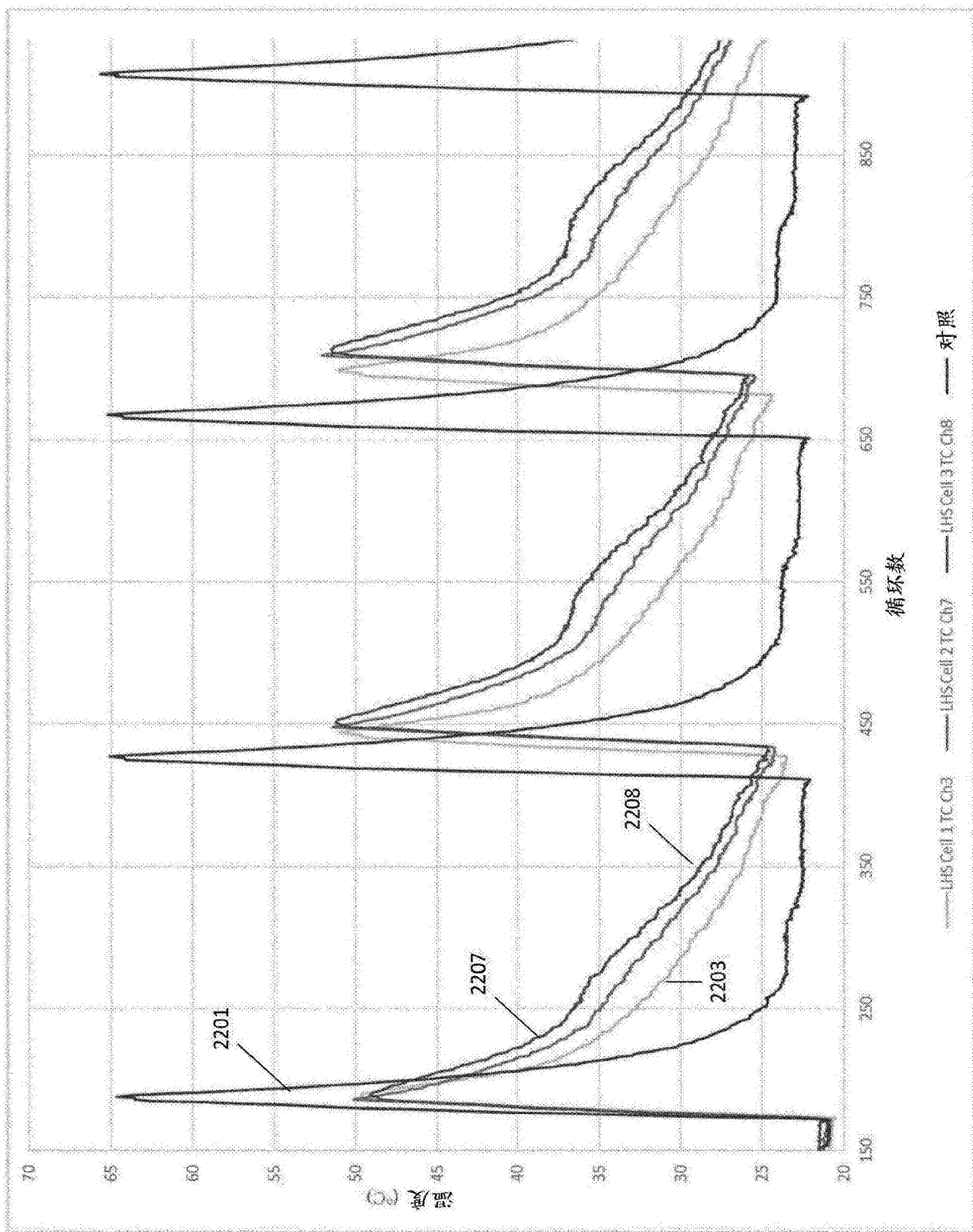


图22

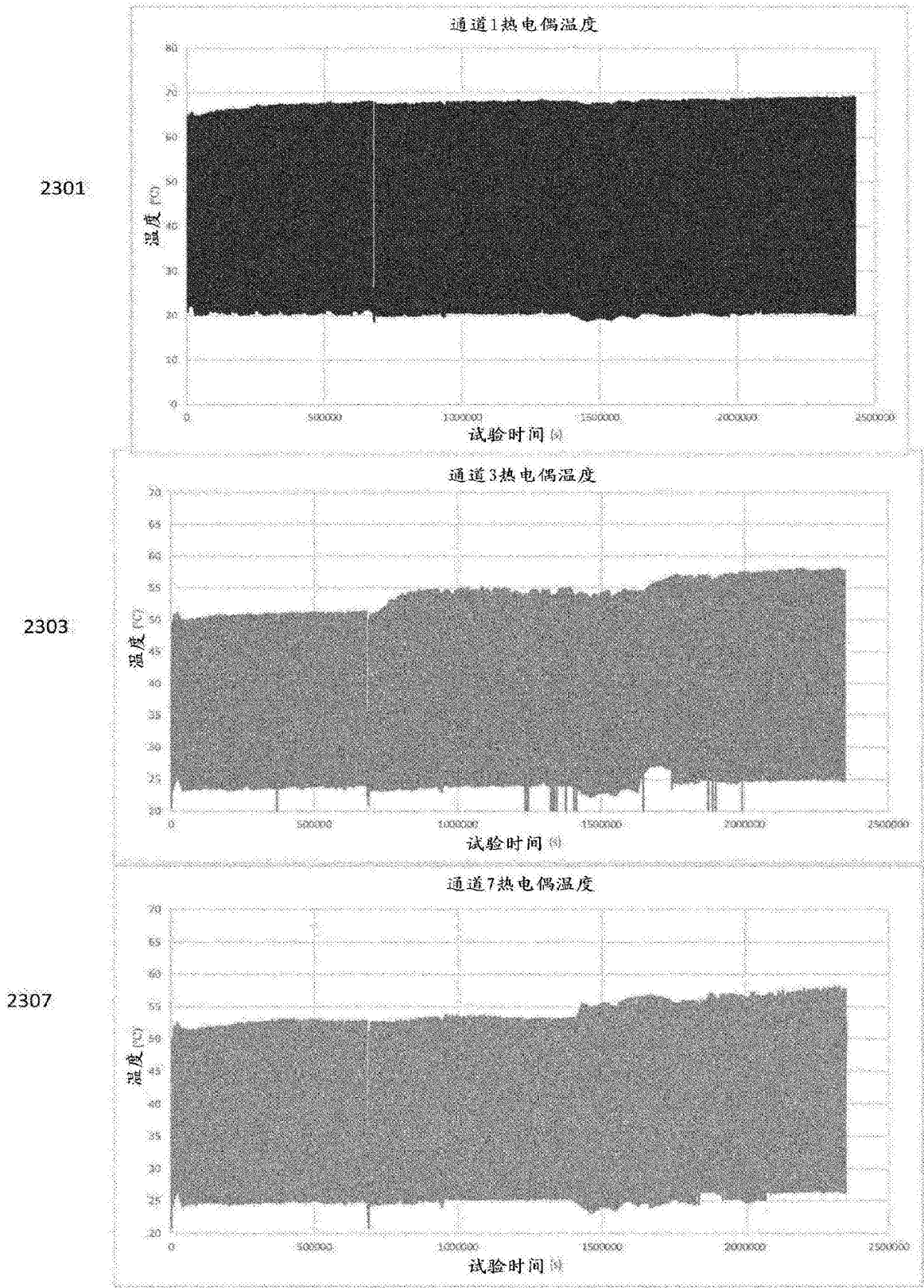


图23

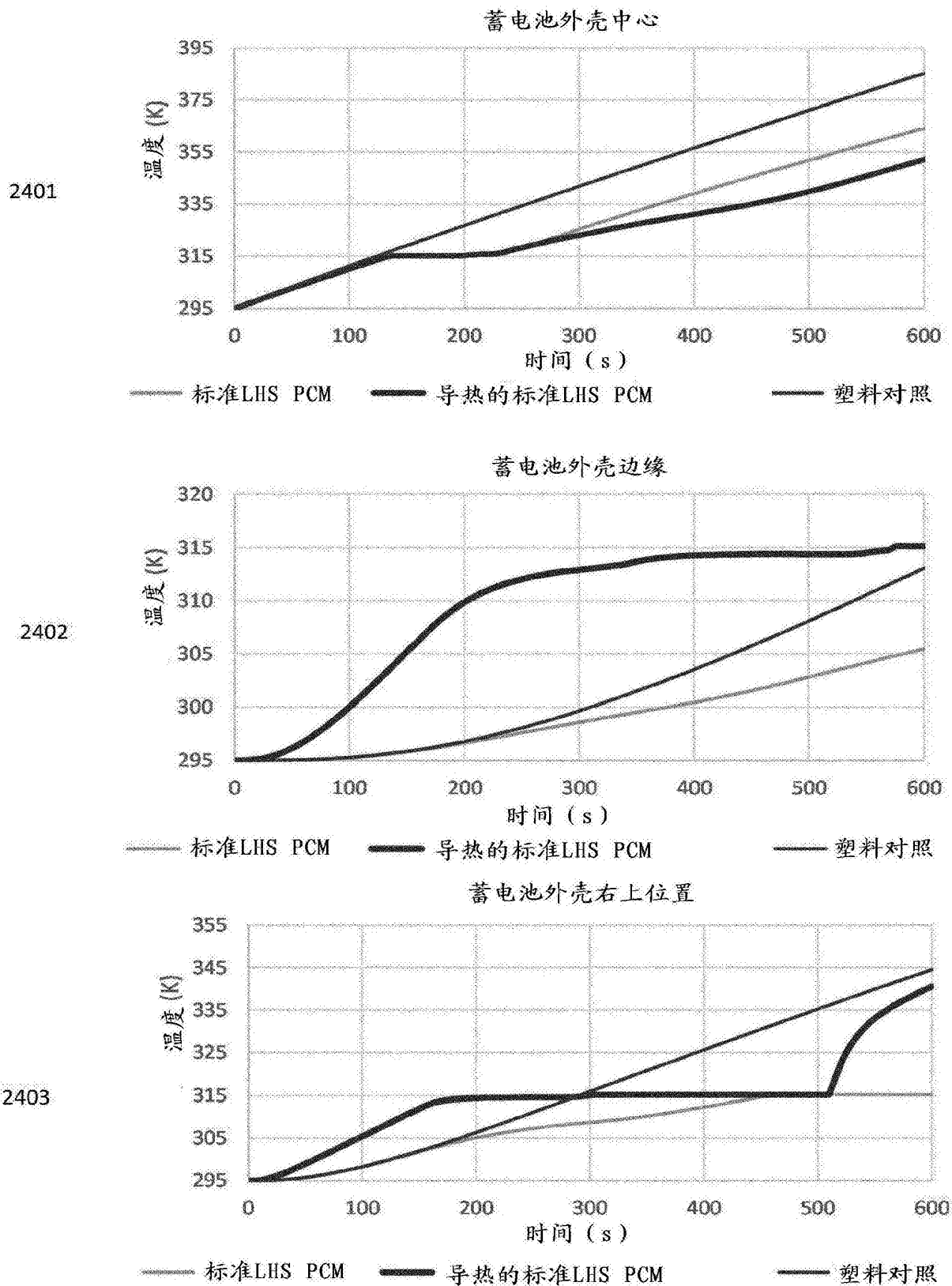


图24



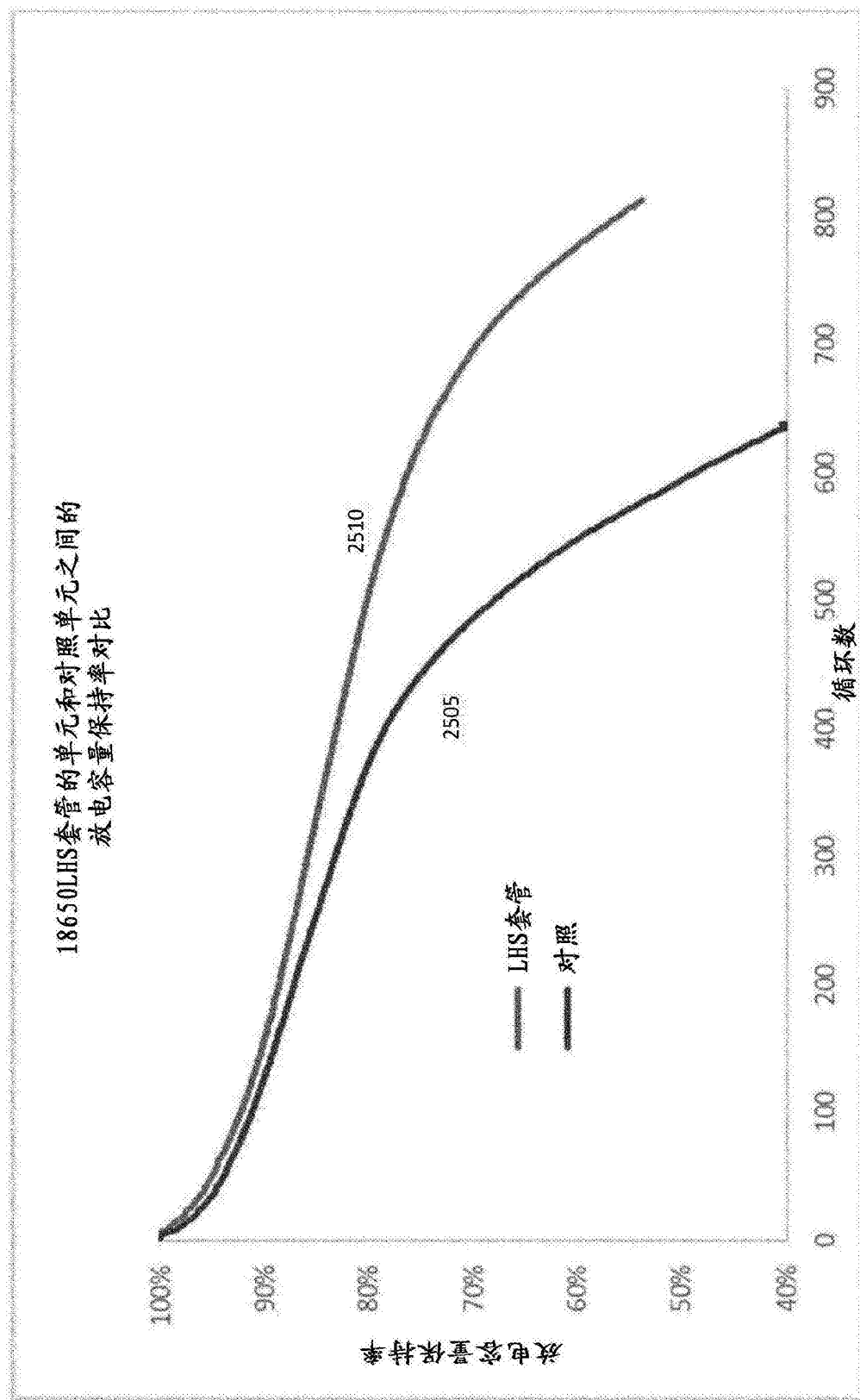


图25