



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107895651 B

(45)授权公告日 2019.11.15

(21)申请号 201711142466.5

H01G 11/50(2013.01)

(22)申请日 2017.11.17

H01G 11/86(2013.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107895651 A

(56)对比文件

CN 103992773 A,2014.08.20,

CN 105594009 A,2016.05.18,

(43)申请公布日 2018.04.10

CN 105238361 A,2016.01.13,

(73)专利权人 北京化工大学

CN 106856236 A,2017.06.16,

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

审查员 刘上贤

(72)发明人 汪晓东 徐前 武德珍

(74)专利代理机构 北京思海天达知识产权代理有限公司 11203

代理人 张立改

(51)Int.Cl.

H01G 11/30(2013.01)

H01G 11/48(2013.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54)发明名称

一种可原位热温调节电极材料及其制备方法

(57)摘要

一种可原位热温调节电极材料及其制备方法,属于电极材料技术领域。为微胶囊,外壳层为具有纳米花、纳米片及海胆形多维度纳米结构的过渡金属氧化物二氧化锰,内壳层为二氧化硅、二氧化钛或氧化锆无机材料,胶囊芯为有机相变材料。制备方法是:首先通过界面聚合方法合成出无机壁材包覆的相变材料微胶囊,然后在表面活性剂和还原剂的作用下,将高锰酸根离子在微胶囊表面自组装并还原。该微胶囊可作为具有热调节功能的电极材料应用于超级电容器和锂离子电池,在超级电容器和锂离子电池充放电过程中,通过其相变材料芯材对电容器和电池实施原位热管理,可有效控制充放电过程中的系统发热,提高超级电容器及锂离子电池的工作效率和循环稳定性。

1. 一种具有原位热温调节功能的电极材料的制备方法,其特征在于,该电极材料为双壳层“核-壳”结构的相变材料微胶囊,该微胶囊的胶囊芯为有机相变材料,胶囊芯外部为内壳,内壳为无机壁材,内壳外部为外层,外层为具有多维度纳米结构的二氧化锰构成的层;制备方法具体包括以下步骤:

(1) 内层无机壁材包覆有机相变材料的合成

将有机相变材料、内壳壁材的无机源、表面活性剂和非水溶剂加入反应器中,反应温度高于有机相变材料熔点 $10\sim 20^{\circ}\text{C}$ 以上,并对其均匀搅拌,得到稳定水包油乳液,然后滴加水作为引发剂,从而引发无机源的水解和缩聚,搅拌 $3\sim 24$ 小时,停止搅拌后,再陈化 $8\sim 24$ 小时,经去离子水洗涤、过滤及常温干燥后,即可得到内层无机壁材包覆有机相变材料的微胶囊;水的加入形式是水与非水溶剂的混合液,或酸的水溶液;

(2) 二氧化锰外壳层的合成

在室温下,将步骤(1)合成的内层无机壁材包覆有机相变材料的微胶囊和表面活性剂在去离子水中均匀分散,然后加入高锰酸钾,继续搅拌 $2\sim 8$ 小时后,加入还原剂,保持温度和搅拌速率不变,继续反应 $1\sim 5$ 小时;将反应悬浮液过滤、去离子水洗净并常温干燥后,可得到以多维度纳米结构二氧化锰为外层壳、无机材料为内层壳的相变材料微胶囊。

2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,上述步骤(1)中,无机源为硅源、钛源、锆源中的任意一种或几种;硅源为硅酸钠、硅酸钾、正硅酸乙酯及甲基三甲氧基硅烷中的任意一种;钛源为钛酸正丁酯、钛酸四异丙酯、硫酸氧钛、氟化钛、硫酸钛中的任意一种;锆源为正丙醇锆、异丙醇锆、正丁醇锆和叔丁醇锆中的任意一种。

3. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)和(2)中的表面活性剂为阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂中的任意一种,在步骤(1)中起乳化作用,在步骤(2)中起结构导向作用;步骤(1)中,非水溶剂选自甲酰胺、体积比1:1的乙腈/乙醇、体积比1:1的乙醇/乙酰丙酮中的一种。

4. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中有机相变材料、内壳壁材的无机源、表面活性剂、水和总非水溶剂的质量百分比范围分别为: $2.5\sim 7.7\text{wt.}\%$, $2.0\sim 10.0\text{wt.}\%$, $0.2\sim 2.1\text{wt.}\%$, $0.8\sim 45.0\text{wt.}\%$, $40.0\sim 90.0\text{wt.}\%$ 。

5. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,还原剂为乙二醇、硫酸锰、醋酸锰、氯化锰和硝酸锰中的任意一种。

6. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,采用硅源的时候需要加入盐酸水溶液,使得 H^+ 的浓度为 $0.1\text{mol/L}\sim 10^{0.5}\text{mol/L}$ 。

7. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,内层无机壁材包覆有机相变材料的微胶囊、高锰酸钾、表面活性剂的质量百分比分别为: $1.0\sim 5.0\%$, $2.0\sim 7.0\%$, $0.1\sim 2.0\%$;高锰酸钾与还原剂的质量比为 $0.5\sim 2.0:1.0\sim 3.0$ 。

8. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,有机相变材料选自高级脂肪烃类和高级脂肪族醇、酸、酯类有机相变储能材料中的一种或几种;内壳选自二氧化硅、二氧化钛和氧化锆无机壁材中的任意一种。

9. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,多维度纳米结构为纳米花、纳米片和海胆形中的一种或几种。

一种可原位热温调节电极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种应用于超级电容器及锂离子电池的电极材料,尤其涉及一种基于相变材料微胶囊并具有原位热温调节功能的电极材料及其制备方法,属于电极材料技术领域。

背景技术

[0002] 近年来,随着一系列诸如化石能源短缺,环境污染,二氧化碳排放,气候变化和全球变暖等全球化问题的日益突出,可持续发展已经成为满足人类未来发展最重要的准则。例如,工业界正在致力于发展太阳能、地热能、风能和生物能等一系列可再生能源。但是,可再生能源具有不稳定、不连续性,因此能量的储存对于能量持续供应至关重要。提高能源利用效率,也被认为是实现可持续发展的有效手段。相变材料(PCM)是一类储能材料,它可以通过物理相变储存大量的潜热并且能够基于热能需求的时候通过微小的温度变化释放热能。在这种情况下,相变材料在能源消耗系统的引入可以有效地提高能源利用效率。因此,相变材料已被明确认定为一种可再生和可持续能源材料。

[0003] 传统的相变材料存在一些缺陷,比如体系在相变时,体积会发生变化,且处于液态时易泄漏,处于固态时导热性性能又较低。而微胶囊化的相变材料可与外部环境隔绝,且在发生相变时不容易发生泄漏、流失和重复利用性差等问题。目前对相变材料进行封装的主流技术是以无机物为壁材。无机材料具有高强度、难燃性、高热稳定性、高导热性和材质更致密等特性,所形成的“壳-芯”微胶囊结构更稳定。且无机壁材不仅具有上述特点,还可以使合成的相变材料微胶囊具备光致发光性、抗菌性、电磁特性等特殊物理化学性能。如中国专利CN 105238361 A公开了一种银/二氧化硅为壁材包覆的相变材料微胶囊制备方法,使微胶囊兼具热调节和抗菌性能。又如中国专利CN 103980864 A公开了一种四氧化三铁/二氧化硅杂化壁材包覆相变材料的微胶囊合成方法,该微胶囊既具有磁性功能,又具热能存储及调温功能。

[0004] 电化学储能系统的发展是近年来一个研究热点。超级电容器和锂离子电池是具有代表性的两种电化学能量存储系统,由于其具有如能量密度大,比功率高,自放电率低、循环寿命长等特点,已被广泛应用于各种电子/电气设备、工业设施、轨道交通、飞机、电动汽车、智能工业机器人等。然而,超级电容器和锂离子电池在充放电过程中会产生热效应,其内部温度在短时间内迅速升高,温度升高会影响超级电容器和锂离子电池运行的稳定性、促进电解液的挥发、促进器件的非均匀绝缘老化等。因此超级电容器和锂离子电池运行过程中的产热和散热过程对器件本身的稳定性和可靠性有着很重要的影响。在这种情况下,一个高效率 and 低成本的热管理系统使得超级电容器和锂离子电池系统保持在最佳的工作温度范围是必要的。经典的热管理系统包括液体和空气热管理系统,如果设计合理,它们也可以对超级电容器和锂离子电池产生良好的冷却效果。然而,传统的电池热管理系统(如空气冷却和液体冷却)体积庞大,且需要额外的能量输入,增加了系统的复杂性,因此出故障的概率也随之增加。

[0005] 最近,一些新的冷却系统,如基于热管和相变材料的热管理系统吸引了来自工业界和学术界的高度关注。如中国发明专利CN 204271214 U公开了一种具有智能温度调节功能的动力锂电池组,其在由锂电池单元串联组成的锂电池模块内部填充相变储能微胶囊,并配置多个热管构成智能温度调节系统。又如中国专利CN 104538698 A公开了一种动力锂电池组的温度调节系统,其在由锂电池单元串联组成的锂电池模块内部分填充相变储能微胶囊及热管组成了被动散热调温系统。虽然目前大量研究的基于热管和相变材料的热管理系统不需要风扇或泵等设备,大大简化了热管理系统,提高了系统的可靠性,但是因为其他冷却管路以及附件的使用不可避免地增加了系统的重量和体积,安装以及匹配的复杂性,另外也提高了整个热管理系统的成本。因此,为了解决上述问题,急需开发一种具有原位热调节功能且可用作电池电极材料的新型电池热管理系统。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种基于相变材料微胶囊并具有原位热温调节功能的电极材料及其制备方法。二氧化锰是一种理想的电极材料,将多维度纳米结构的二氧化锰和有机相变材料结合起来形成一种具有热温调节效能的双功能电极系统。在这一电极系统中,纳米多维度结构二氧化锰外层壳作为一种赝电容电极材料通过氧化还原反应进行电能储存/释放,且纳米多维度结构二氧化锰外层壳可作为一种锂离子电池正极材料应用于锂离子电池;同时相变材料芯材通过“固-液”相变降低电极系统的微环境温度,实现对超级电容器和锂离子电池的原位热管理,使得超级电容器和锂离子电池获得理想的工作温度。考虑到二氧化锰作为外层壳具有多维度纳米结构,致使合成的微胶囊难以具有致密的外壳,因此本发明设计了一种以高级脂肪烃类和高级脂肪族醇、酸、酯类有机相变材料为胶囊芯,二氧化硅、二氧化钛和氧化锆无机壁材作为起支撑作用的内层壳,以具有多维度纳米结构二氧化锰作为功能外层壳的双层壳微胶囊,通过将有机相变材料芯材的热温调节功能与外层壳的电化学功能相结合,从而获得性能优异的双功能相变材料微胶囊。该微胶囊可作为具有热调节功能的电极材料应用于超级电容器和锂离子电池,在超级电容器和锂离子电池充放电过程中,通过其相变材料芯材对电容器和电池实施原位热管理,从而降低系统工作温度,提高工作效率和循环稳定性。

[0007] 具有原位热温调节功能的电极材料,该电极材料为双壳层“核-壳”结构的相变材料微胶囊,该微胶囊的胶囊芯为有机相变材料,有机相变材料优选自高级脂肪烃类和高级脂肪族醇、酸、酯类有机相变储能材料中的一种或几种;胶囊芯外部为内壳,内壳为无机壁材,内壳优选自二氧化硅、二氧化钛和氧化锆无机壁材中的任意一种;内壳外部为外层,外层为具有多维度纳米结构的二氧化锰构成的层;多维度纳米结构为纳米花、纳米片和海胆形等中的一种或几种。

[0008] 本发明所提出的一种基于相变材料微胶囊并具有原位热温调节功能的电极材料的制备方法,可通过以下技术手段及工艺步骤来实现:

[0009] (1) 内层无机壁材包覆有机相变材料的合成

[0010] 将有机相变材料、内壳壁材的无机源、表面活性剂和非水溶剂加入反应器中,反应温度高于有机相变材料熔点 $10\sim 20^{\circ}\text{C}$ 以上,并对其均匀搅拌,得到稳定水包油乳液(此处的水非实际意义的水,而是对应的非水溶剂,油指的是有机相变材料),然后添加水(微量或少

量的水,尽可能的少,只要能引发即可,)作为引发剂,从而引发无机源的水解和缩聚,搅拌3~24小时,停止搅拌后,再陈化8~24小时,经去离子水洗涤、过滤及常温干燥后,即可得到内层无机壁材包覆有机相变材料的微胶囊;水的加入形式是水与非水溶剂的混合液,或酸的水溶液;

[0011] (2) 二氧化锰外壳层的合成

[0012] 在室温下,将过程(1)合成的内层无机壁材包覆有机相变材料的微胶囊和表面活性剂在去离子水中均匀分散,然后加入高锰酸钾,继续搅拌2~8小时后,加入还原剂,保持温度和搅拌速率不变,继续反应1~5小时;将反应悬浮液过滤、去离子水洗净并常温干燥后,可得到以多维度纳米结构二氧化锰为外层壳、无机材料为内层壳的相变材料微胶囊。

[0013] 上述过程(1)中,无机源为硅源、钛源、锆源中的任意一种或几种;硅源为硅酸钠、硅酸钾、正硅酸乙酯及三甲氧基硅烷中的任意一种;钛源为钛酸正丁酯、钛酸四异丙酯、硫酸氧钛、氟化钛、硫酸钛中的任意一种;锆源为正丙醇锆、异丙醇锆、正丁醇锆和叔丁醇锆中的任意一种。

[0014] 上述过程(1)和(2)中的表面活性剂为阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂中的任意一种,在过程(1)中起乳化作用,在过程(2)中起结构导向作用。例如过程(1)和(2)中的阳离子表面活性剂为十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基三甲基溴化铵;阴离子表面活性剂为十二烷基硫酸钠、十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、双(2-乙基己基)琥珀酸磺酸钠;非离子表面活性剂为Tween60、Span20、Span60、Span80、聚乙二醇、聚乙烯比咯烷酮、环氧树脂-环氧丙烯-环氧树脂嵌段共聚物(PEO-PPO-PEO)。

[0015] 上述过程(1)中,非水溶剂优选甲酰胺、乙腈/乙醇(体积比1:1)、乙醇/乙酰丙酮(体积比1:1)中的一种。

[0016] 过程(1)中有机相变材料、内壳壁材的无机源、表面活性剂、水溶剂和总非水溶剂的质量百分比范围分别为:2.5~7.7wt.%,2.0~10.0wt.%,0.2~2.1wt.%,0.8~45.0wt.%,40.0~90.0wt.%,过程(1)的反应体系总质量为100%。

[0017] 上述过程(1)中,采用硅源的时候需要加入盐酸水溶液,调节反应体系的pH值为-0.5~1。

[0018] 上述过程(2)中,还原剂为乙二醇、硫酸锰、醋酸锰、氯化锰和硝酸锰中的任意一种。

[0019] 上述过程(2)中,内层无机壁材包覆有机相变材料的微胶囊、高锰酸钾、表面活性剂的质量百分比分别为:1.0~5.0%,2.0~7.0%,0.1~2.0%;高锰酸钾与还原剂的质量比为0.5~2.0:1.0~3.0,过程(2)的反应体系总质量为100%。

[0020] 本发明与传统技术相比具有以下优势:

[0021] (1) 突破了传统微胶囊相变材料仅具有储能和自动控温的单一功能的缺陷,使微胶囊相变材料同具有多重功能,应用领域更为广泛。

[0022] (2) 当超级电容器和锂离子电池在严苛的条件下,如很高的充放电电流和环境温度下,本发明所制备的微胶囊相变材料通过芯材有机相变材料的固-液相态转变储存和释放能量,具有可调节微环境温度功能,使电池温度控制在适宜的范围内,减少电池组内各个电池间的温差,从而提高电池的循环使用寿命。

[0023] (3) 由于二氧化锰储量丰富、价格低廉、对环境友好、具有多种氧化价态、较高的理

论比电容,以及在中性电解液中表现出良好的电容特性,且电位窗口较宽,是一种极具发展潜力的电极材料。因此本发明制备的以二氧化锰为外层壳的微胶囊相变材料也是一种较为理想的电极材料。

[0024] (4) 胶囊内层壳二氧化硅、二氧化钛和氧化锆,外层壳二氧化锰均具有较高的导热系数,使微胶囊相变材料能高效的传导热能,同时内层壳的存在增加了微胶囊的强度和致密性。

附图说明

[0025] 图1为具有原位热温调节功能电极材料的扫描电子显微镜照片;

[0026] 图2为具有原位热温调节功能电极材料的透射电子显微镜照片;

[0027] 图3为具有原位热温调节功能电极材料的差示扫描量热图;

[0028] 图4为具有原位热温调节功能电极材料的热失重曲线图;

[0029] 图5为具有原位热温调节功能电极材料的X射线衍射谱图;

[0030] 图6为具有原位热温调节功能电极材料在不同温度下,扫描速率为100MV/S时的循环伏安图。

[0031] 图7为具有原位热温调节功能电极材料在不同温度下,电流密度为1A/g时的恒流充放电图。

[0032] 图8为具有原位热温调节功能电极材料在45℃,电流密度为2A/g时的电容保留率图。

[0033] 具体实施实例

[0034] 以下结合实施实例进一步说明本发明。下述实施实例是基于本发明技术方案前提下进行实施的,提供了详细的合成方法和实施过程;但本发明的保护范围不限于下述实施实例。

[0035] 实施实例1

[0036] (1) 内层无机壁材包覆有机相变材料的合成

[0037] 在250ml三口烧瓶中,5.0g正硅酸乙酯和5.0g正二十二烷以500r/min的机械搅拌速率分散1h形成均匀的油相;随后,0.8g十六烷基三甲基溴化铵溶于60ml甲酰胺并加入上述三口瓶中,保持温度和搅拌速率不变,以形成均匀稳定的水包油乳液;乳化8h以后,将60ml 0.8M的盐酸水溶液缓慢加入上述混合乳液中,60℃下继续反应5h,然后移动到恒温水浴中,50℃下陈化24h;最后,产品经过去离子水洗、过滤和常温干燥得到二氧化硅相变材料微胶囊。

[0038] (2) 二氧化锰外壳层的合成

[0039] 在250ml三口烧瓶中,2.0g上述合成的微胶囊室温下搅拌2h均匀分散于150ml去离子水中;随后,0.5g F127加入上述悬浮液中,搅拌5h之后,加入4.0g高锰酸钾,保持温度和搅拌速率不变,继续搅拌5h;将4ml乙二醇和6ml浓硫酸混合均匀后加入上述混合物中继续反应5h;最终,经过洗涤过滤和干燥得到二氧化锰/二氧化硅双层壳微胶囊最终产品。

[0040] 实施实例2

[0041] (1) 内层无机壁材包覆有机相变材料的合成

[0042] 在250ml三口烧瓶中,5.0g正二十二烷、5.0g钛酸正丁酯、60ml甲酰胺溶液和0.5g十二烷基硫酸钠均匀搅拌2h,形成稳定的水包油乳液体系;配制1ml去离子水与30ml甲酰胺

的混合液,并缓慢加入上述混合乳液中,保持搅拌速率不变,继续搅拌反应8h;停止搅拌后,经去离子水洗涤、过滤和常温干燥后,即可得到二氧化钛相变材料微胶囊。

[0043] (2) 二氧化锰外壳层的合成

[0044] 在250ml三口烧瓶中,2.0g上述合成的微胶囊室温下搅拌2h均匀分散于150ml去离子水中;随后,0.5g F127加入上述悬浮液中,搅拌5h之后,加入4.0g高锰酸钾,保持温度和搅拌速率不变,继续搅拌5h;将4ml乙二醇和6ml浓硫酸混合均匀后加入上述混合物中继续反应5h;最终,经过去离子水洗、过滤和干燥得到二氧化锰/二氧化钛双层壳微胶囊最终产品。

[0045] 实施实例3

[0046] (1) 内层无机壁材包覆有机相变材料的合成

[0047] 在250ml三口烧瓶中,5.0g正二十二烷、5.0g正丙醇锆、1.0g Span60和100ml甲酰胺溶液均匀搅拌3h后,得到稳定的水包油乳液;随后,50ml去离子水和甲酰胺的混合液(体积比1:1)加入上述悬浮液中,继续反应12h;停止搅拌,保温12h后,经去离子水和无水乙醇洗涤、过滤和常温干燥后,即可得到氧化锆相变材料微胶囊。

[0048] (2) 二氧化锰外壳层的合成

[0049] 在250ml三口烧瓶中,2.0g上述合成的微胶囊室温下搅拌2h均匀分散于150ml去离子水中;随后,0.5g F127加入上述悬浮液中,搅拌5h之后,加入4.0g高锰酸钾,保持温度和搅拌速率不变,继续搅拌5h;将4ml乙二醇和6ml浓硫酸混合均匀后加入上述混合物中继续反应5h;最终,经过去离子水洗、过滤和干燥得到二氧化锰/氧化锆双层壳微胶囊最终产品。

[0050] 实施实例4

[0051] (1) 内层无机壁材包覆有机相变材料的合成

[0052] 在250ml三口烧瓶中,5.0g正硅酸乙酯和5.0g正二十二烷以500r/min的机械搅拌速率分散1h形成均匀的油相;随后,0.8g十六烷基三甲基溴化铵溶于60ml甲酰胺并加入上述三口瓶中,保持温度和搅拌速率不变,以形成均匀稳定的水包油乳液;乳化8h以后,将60ml 0.8M的盐酸水溶液缓慢加入上述混合乳液中,60℃下继续反应5h,然后移动到恒温水浴中,50℃下陈化24h;最后,产品经过去离子水洗、过滤和常温干燥得到二氧化硅相变材料微胶囊。

[0053] (2) 二氧化锰外壳层的合成

[0054] 在250ml三口烧瓶中,2.0g上述合成的微胶囊室温下搅拌2h均匀分散于150ml去离子水中;随后,0.4g P104加入上述悬浮液中,搅拌3h之后,加入4.0g高锰酸钾,保持温度和搅拌速率不变,继续搅拌5h;将8.0g硫酸锰加入上述混合物中继续反应4h;最终,经过去离子水洗、过滤和干燥得到二氧化锰/二氧化硅双层壳微胶囊最终产品。

[0055] 实施实例5

[0056] (1) 内层无机壁材包覆有机相变材料的合成

[0057] 在250ml三口烧瓶中,5.0g正二十二烷、5.0g钛酸正丁酯、60ml甲酰胺溶液和0.5g十二烷基硫酸钠均匀搅拌2h,形成稳定的水包油乳液体系;配制1ml去离子水与30ml甲酰胺的混合液,并缓慢加入上述混合乳液中,保持搅拌速率不变,继续搅拌反应8h;停止搅拌后,经去离子水洗涤、过滤和常温干燥后,即可得到二氧化钛相变材料微胶囊。

[0058] (2) 二氧化锰外壳层的合成

[0059] 在250ml三口烧瓶中,2.0g上述合成的微胶囊室温下搅拌2h均匀分散于150ml去离子水中;随后,0.4g十二烷基三甲基溴化铵加入上述悬浮液中,搅拌2h之后,加入4.0g高锰酸钾,保持温度和搅拌速率不变,继续搅拌5h;将6.0g醋酸锰加入上述混合物中继续反应5h;最终,经过去离子水洗、过滤和干燥得到二氧化锰/二氧化钛双层壳微胶囊最终产品。

[0060] 实施实例6

[0061] (1) 内层无机壁材包覆有机相变材料的合成

[0062] 在250ml三口烧瓶中,5.0g正二十二烷、5.0g正丙醇锆、1.0g Span60和100ml甲酰胺溶液均匀搅拌3h后,得到稳定的水包油乳液;随后,50ml去离子水和甲酰胺的混合液(体积比1:1)加入上述悬浮液中,继续反应12h;停止搅拌,保温12h后,经去离子水和无水乙醇洗涤、过滤和常温干燥后,即可得到氧化锆相变材料微胶囊。

[0063] (2) 二氧化锰外壳层的合成

[0064] 在250ml三口烧瓶中,2.0g上述合成的微胶囊室温下搅拌2h均匀分散于150ml去离子水中;随后,0.4g十六烷基三甲基溴化铵加入上述悬浮液中,搅拌2h之后,加入4.0g高锰酸钾,保持温度和搅拌速率不变,继续搅拌5h;将4.0g氯化锰加入上述混合物中继续反应5h;最终,经过去离子水洗、过滤和干燥得到二氧化锰/氧化锆双层壳微胶囊最终产品。

[0065] 本实施方式制备的具有原位热温调节功能的电极材料(实施例1)的扫描电子显微镜照片如图1所示,可以发现所制备的具有原位热温调节功能的电极材料的粒径在3~6 μ m之间,且分布均匀。本实施方式制备的具有原位热温调节功能的电极材料(实施例1)的透射电子显微镜照片如图2所示,可以发现所制备的具有原位热温调节功能的电极材料具有典型的“核-壳”结构,纳米片状的二氧化锰均匀分布在壳表面,表明二氧化锰外层壳的成功合成。本实施方式制备的具有原位热温调节功能的电极材料(实施例1)经过差示扫描量热仪测试后,其热流-温度曲线如图3所示,对曲线进行积分可得所制备的具有热温调节功能的电极材料的熔融焓和结晶焓分别为173.6J/g和170.1J/g,包覆率为63.1%,表明该电极材料具有很好的潜热储存-释放性能。本实施方式制备的具有原位热温调节功能的电极材料(实施例1)的热失重曲线图如图4所示,可以发现所制备的具有原位热温调节功能的电极材料具有典型的一步失重形式,与纯正二十二烷的热失重曲线相似,且在50~190 $^{\circ}$ C的温度范围内表现出一定量的重量损失,这归因于多孔二氧化锰外层壳表面吸附水的蒸发。本实施方式制备的具有原位热温调节功能的电极材料(实施例1)在去除相变材料芯材之后的X射线衍射谱图如图5所示,可以发现所制备的具有原位热温调节功能的电极材料的内层壳二氧化硅为无定型结构,外层壳二氧化锰为水钠锰矿型结构。本实施方式制备的具有原位热温调节功能的电极材料(实施例1)在不同温度下,扫描速率为100MV/S时的循环伏安图如图6所示,可以发现所制备的具有原位热温调节功能的电极材料的比电容随着温度升高而降低,而45 $^{\circ}$ C时该电极材料却比40 $^{\circ}$ C时具有较大的比电容值,这是由于该电极材料的芯材正二十二烷在45 $^{\circ}$ C时发生“固-液”相转变吸收潜热,降低了电极系统的微环境温度,这表明所制备的电极材料具有良好的原位热温调节功能。本实施方式制备的具有原位热温调节功能的电极材料(实施例1)在不同温度下,电流密度为1A/g时的恒流充放电图如图7所示,可以发现所制备的具有原位热温调节功能的电极材料的恒流充放电时间随着温度的升高逐渐减少,但45 $^{\circ}$ C时该电极材料却比40 $^{\circ}$ C时具有更长的放电时间,因此45 $^{\circ}$ C时该电极材料具有更大的比电容值,表明所制备的电极材料具有良好的原位热温调节功能。本实施方式

制备的具有原位热温调节功能的电极材料(实施例1)在45℃,电流密度为2A/g时的电容保留率图及部分恒流充放电图如图8所示,可以发现所制备的具有原位热温调节功能的电极材料随着恒流充放电次数的增加,比电容只有轻微的波动,经过1000次恒流充放电以后,电容保留率为94.7%,表明所制备的具有原位热温调节功能的电极材料具有较好的循环稳定性和可靠性。

[0066] 综上所述仅为发明较佳的实施例而已,并非用来限定本发明的实施范围。即凡依本发明申请专利范围的内容所作的等效变化与修饰,都应为本发明的技术范畴。

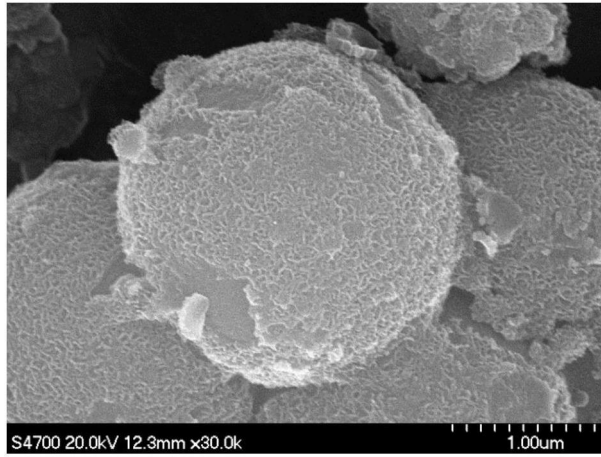


图1

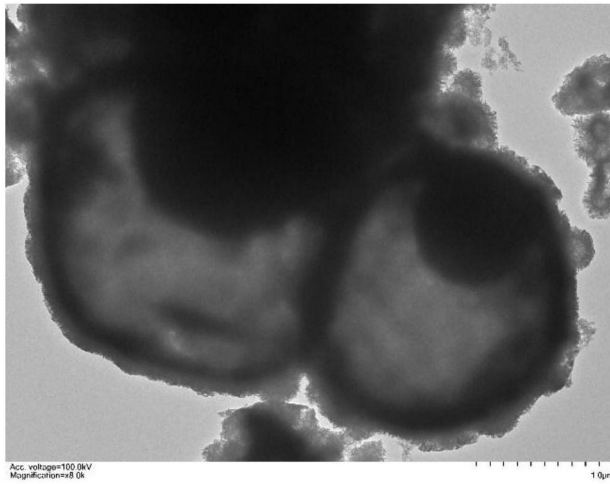


图2

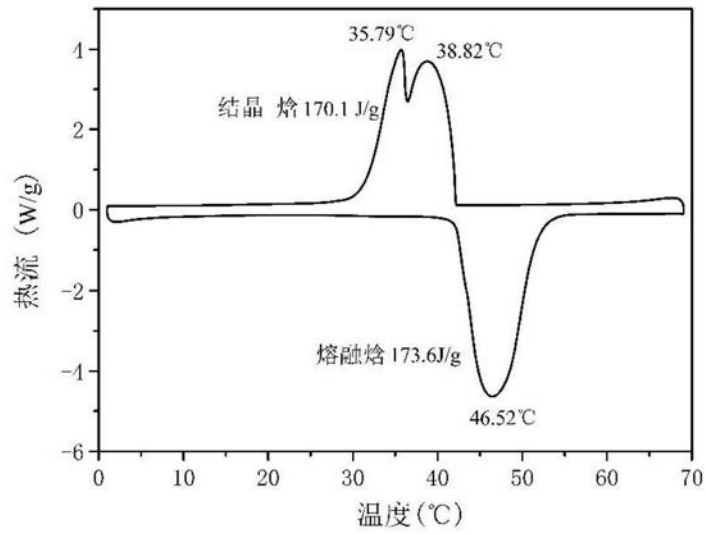


图3

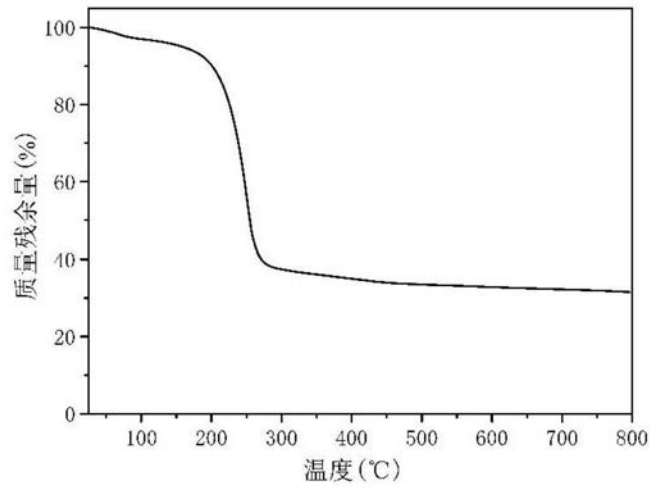


图4

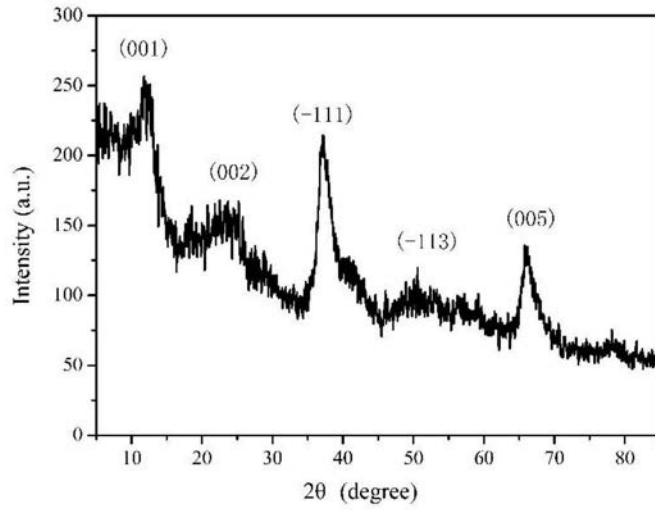


图5

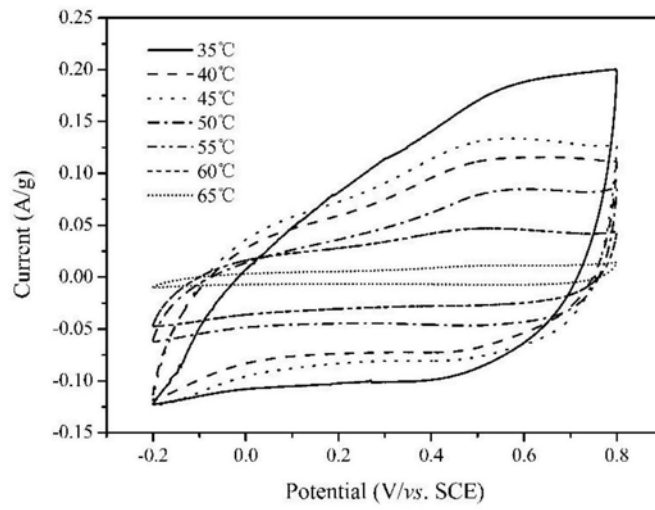


图6

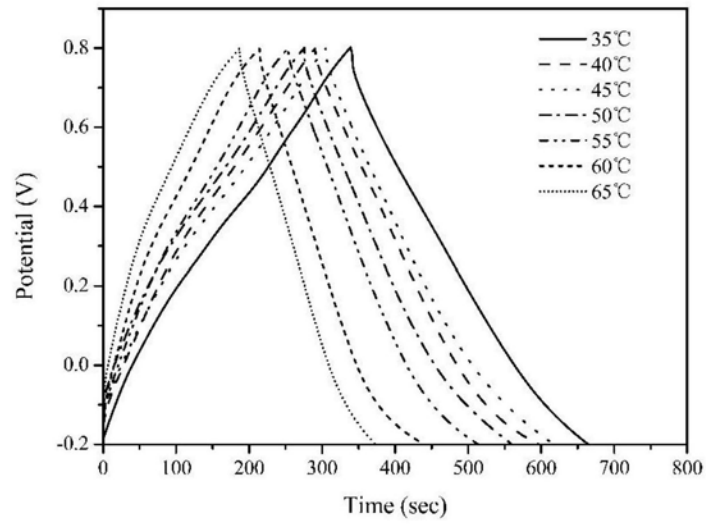


图7

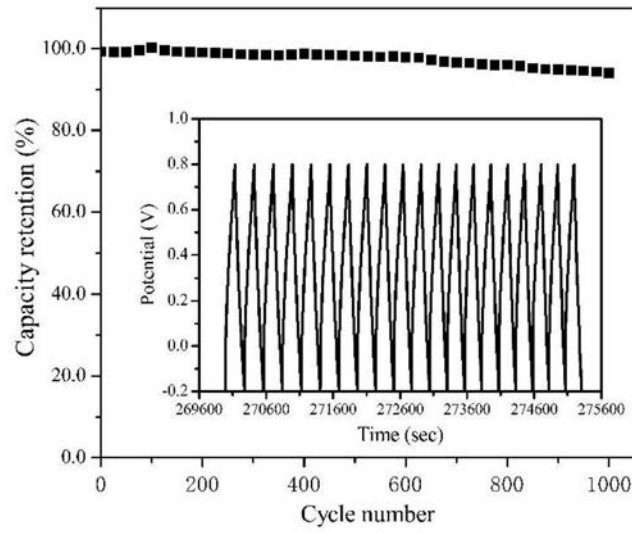


图8