



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108048043 A

(43)申请公布日 2018.05.18

(21)申请号 201711273057.9

(22)申请日 2017.12.06

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

(72)发明人 陶则超 郭全贵 王宏宝 李香粉
刘占军

(74)专利代理机构 太原市科瑞达专利代理有限公司 14101

代理人 刘宝贤

(51)Int.Cl.

C09K 5/06(2006.01)

H01M 10/613(2014.01)

H01M 10/625(2014.01)

H01M 10/659(2014.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种具有多层次封装结构的定形相变材料及其制备方法

(57)摘要

一种具有多层次封装结构的定形相变材料的质量百分比组成为:相变材料38-70%,第一级封装多孔石墨5-20%,第二级封装热塑性聚合物20-50%。是以相变物质、多孔石墨、热塑性聚合物为材料,通过多孔石墨对相变物质进行第一级封装,热塑性聚合物在熔融共混的过程中对相变物质进行第二级封装,经过两次封装得到的。本发明具有同时具备良好的导热系数、相变潜热及力学性能的优点。

1. 一种具有多层次封装结构的定形相变材料,其特征在于质量百分比组成为:
相变材料38-70%,第一级封装多孔石墨5-20%,第二级封装热塑性聚合物20-50%。
2. 如权利要求1所述的一种具有多层次封装结构的定形相变材料,其特征在于所述的相变物质是熔点为20~80℃的石蜡,或硬脂酸。
3. 如权利要求1所述的一种具有多层次封装结构的定形相变材料,其特征在于所述的多孔石墨的孔隙率为75~99%,体积密度为0.1-0.5g/cm³,孔径为10纳米-500微米的多孔状石墨材料。
4. 如权利要求1所述的一种具有多层次封装结构的定形相变材料,其特征在于所述的热塑性聚合物是聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯中的一种。
5. 如权利要求1所述的一种具有多层次封装结构的定形相变材料,其特征在于包括以下步骤:
 - (1) 以膨胀石墨或中间相沥青为前驱体,制备成密度为0.1-0.5g/cm³的多孔石墨;
 - (2) 将多孔石墨浸入熔融的液相相变物质中,先后于-0.09MPa真空浸渗1-1.5h、0.6-1.0MPa加压浸渗0.75-2h,浸渗后取出冷却;
 - (3) 将吸附相变物质后的多孔石墨破碎,得到颗粒状复合物;
 - (4) 将热塑性高分子加热熔融,保持熔体温度在熔点以上5-10℃,得到高分子熔体;
 - (5) 将步骤(3)得到的颗粒物与步骤(4)得到的高分子熔体共混30-60min后,置于模具中,0.1-1.0MPa压力下保压30-60min,冷却后出模。

一种具有多层次封装结构的定形相变材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于相变材料技术领域,具体涉及一种具有多层次封装结构的定形相变材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 以纯电动汽车为代表的新能源汽车逐渐摆脱对化石燃料的依赖,成为汽车发展的主流方向。电动汽车的动力来源于动力电池。锂离子动力电池具有能量密度大、功率密度高、工作电压高、使用寿命等方面的优势,已经占领动力电池的主要市场。锂离子电池只有在合适的温度下工作才能保证其良好的充放电效率、可靠性及寿命。因此需要合理有效的热管理系统来保证动力电池处于合适的工作温度。目前动力电池热管理技术主要包括空气冷却技术、液体冷却技术和相变控温技术。相变材料通过在物相转变(例如固/液转变)过程中释放或吸收热量来实现温控目的。与空气冷却、液体冷却等热控手段相比,相变技术无需额外能源且控温精度高,因此相变技术公认为是动力电池热管理过程中极具吸引力的方向之一。以美国Allcell公司为例,其将相变材料加工成紧密排列的蜂窝状,将圆柱形动力电池置于孔内,由定形相变材料在动力热管理过程中发挥吸热、散热的功能。在此过程中,相变材料本身导热能力较差,需要通过与导热填料的复合来提高其导热性能;另外相变材料本身定形能力及力学性能较差,需要一定的支撑材料来达到成型目的。因此,用于动力电池热管理过程中的定形相变材料,须具备导热系数高、相变潜热大、力学性能较好三个特性。

[0003] 中国专利CN105778869A将相变物质高于其熔点40℃以上与交联EVA树脂进行熔融共混、挤出、造粒,相变潜热可达120-160J/g。中国专利CN 101397489B 将石蜡、金属粉、阻燃剂、HDPE熔融共混后挤出造粒得到阻燃定形相变复合材料。Patrik Sobolciak等人(Renewable Energy 88(2016)372-382)将低密度聚乙烯、膨胀石墨、石蜡高温下于螺杆挤出机中共混得到相变复材,当石蜡含量为40%、膨胀石墨为15%时,复合材料导热系数为1.329W/m·K,相变潜热为41J/g。M.E.Sotomayor等人(Renewable Energy 68(2014)140-145)将高密度聚乙烯(HDPE)及石蜡熔融共混,当HDPE含量为70%时,复合材料拉伸强度可达15MPa。

[0004] 从上述工作可以看出:将相变物质与热塑性聚合物共混是制备定形相变复合材料的主流方法。而将聚合物与相变物质直接熔融共混成型是目前最常见的定形相变材料制备的主流技术。在共混成型的过程中,聚合物对相变物质起到封装的作用。通过调研分析可以发现这种直接熔融共混成型的技术存在以下几个问题:

[0005] (1) 相变物质与聚合物基体熔融温度相差大,且高温下两相之间的粘度相差巨大,熔融石蜡的粘度仅有 $5-50 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$,而HDPE等热塑性高聚物的熔融粘度可高达 $1 \times 10^5 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 甚至更高。因此在共混或挤出的过程中,石蜡与高聚物容易分相;

[0006] (2) 以高聚物为基体或骨架的定形相变材料,高聚物本身不具备对相变材料的吸附、定形的功能性,复合后热循环过程中容易发生相分离;

[0007] (3) 由于导热增强材料是直接以填料形式与聚合物基体复合,其导热性能一般不

高,导致吸放热速率较低、热量存储效率降低;

[0008] (4) 目前对定形相变材料的研究主要集中在相变潜热及导热性能,对力学性能研究较少。

[0009] 定形相变材料应用于动力电池热管理,一般将其加工成紧密排列的蜂窝状结构,这种结构如图1所示。这种结构对定形相变材料的力学性能要求较高: 1. 较高的力学性能是保证定形相变材料加工过程的基础。2. 圆柱形电池装配在蜂窝状的相变材料孔隙之中,定形相变材料客观上起到了固定电池的作用。因此提高相变材料的力学性能,有利于固定电池组。但目前对动力电池热管理用定形相变材料力学性能的研究较少。

发明内容

[0010] 本发明的目的是提供一种同时具备良好的导热系数、相变潜热及力学性能的具有多层次封装结构的定形相变材料及其制备方法。

[0011] 从材料应用的角度来看,应用于动力电池热管理的相变材料应该具有热导率高、相变焓值高、力学性能优的特点。目前文献、专利所报道的相变物质/聚合物熔融共混制备的定形相变材料很难兼顾这些性能。解决这一问题的方向是从结构设计角度出发,设计一种多层次封装结构的定形相变复合材料。这一设计从三个层次来实现:(1) 相变物质的微观吸附;(2) 相变复合材料的导热增强;(3) 相变复合材料的力学性能强化。

[0012] 这种具有多层次封装结构的定形相变复合材料,首先用具有微米/纳米孔隙的多孔石墨吸附有机相变物质,进行第一级封装。然后将相变物质/多孔石墨复合物破碎成微小颗粒之后,与热塑性聚合物熔融共混形成均匀混合的复合材料。热塑性聚合物对相变物质起到第二级封装的作用。此外在熔融共混过程中,多孔石墨对相变物质的吸附力,可以有效避免相变物质/聚合物熔体之间的相分离。

[0013] 为了实现上述目的,本发明采取的技术方案是:

[0014] 一种具有多层次封装结构的定形相变材料,其质量百分比组成为:

[0015] 相变材料38-70%,第一级封装多孔石墨5-20%,第二级封装热塑性聚合物 20-50%。

[0016] 如上所述的具有多层次封装结构的定形相变材料是以相变物质、多孔石墨、热塑性聚合物为材料,通过多孔石墨对相变物质进行第一级封装,热塑性聚合物在熔融共混的过程中对相变物质进行第二级封装,经过两次封装得到的。

[0017] 所述的相变物质是熔点为20~80℃的石蜡,或硬脂酸等。

[0018] 所述的多孔石墨的孔隙率为75~99%,体积密度为0.1-0.5g/cm³,孔径为10 纳米-500微米的多孔状石墨材料。

[0019] 所述的热塑性聚合物是聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)中的一种。

[0020] 本发明的制备方法,包括以下步骤:

[0021] (1) 以膨胀石墨或中间相沥青为前驱体,制备成密度为0.1-0.5g/cm³的多孔石墨;

[0022] (2) 将多孔石墨浸入熔融的液相相变物质中,先后于-0.09MPa真空浸渗1-1.5h、0.6-1.0MPa加压浸渗0.75-2h,浸渗后取出冷却;

[0023] (3) 将吸附相变物质后的多孔石墨破碎,得到颗粒状复合物;

[0024] (4) 将热塑性高分子加热熔融,保持熔体温度在熔点以上5-10℃,得到高分子熔

体;

[0025] (5) 将步骤(3)得到的颗粒物与步骤(4)得到的高分子熔体共混30-60min 后,置于模具中,0.1-1.0MPa压力下保压30-60min,冷却后出模。

[0026] 本发明与现有技术相比有如下优点

[0027] 1、从两个层次对相变物质进行封装:首先相变物质吸附于多孔石墨孔隙内部,相变物质/多孔石墨均匀分散于热塑性聚合物基体中。这种多层次的封装结构能有效提高相变物质的稳定性,避免在固/液相变过程中,相变物质的渗漏。

[0028] 2、多孔石墨同时具有纳米、微米孔,例如膨胀石墨中的纳米孔体积占10-20% (图2、图3),先将相变物质吸附于多孔石墨的孔结构中,避免了在熔融共混过程由于粘度差造成的相分离。

[0029] 3、多孔石墨具有连续的石墨网络,因此具有一定的强化传热作用。因此本发明所得的多层次封装的定形相变材料导热系数可以达到 $3.92\text{W/m}\cdot\text{K}$ 。

[0030] 4、本发明所制备的相变复合材料相变潜热最高可达 169.6J/g ,抗弯强度最高可达 9.8MPa 、抗压 15.6MPa 。

具体实施方式

[0031] 下面结合附图及具体实施例对本发明作进一步详细说明,但不构成对本发明的任何限制

[0032] 实施例1

[0033] 1.将膨胀倍数为 300ml/g 的膨胀石墨模压成孔隙率为 93.36% 、密度为 0.15g/cm^3 、孔径 $10\text{nm}\sim 100\mu\text{m}$ 的多孔石墨。

[0034] 2.待相变温度为 51.4°C 、焓值为 245J/g 的石蜡于 60°C 下熔融为液相后,将多孔石墨完全浸入;先后于 -0.09MPa 浸渗 1h 、 0.6MPa 浸渗 1.5h 后取出冷却,得到含多孔石墨 $15\text{wt}\%$ 的多孔石墨/相变复合材料。

[0035] 3.将步骤2得到的多孔石墨/相变复合材料破碎成150目的细颗粒。

[0036] 4.将步骤3得到的细颗粒与熔点为 150°C 的聚乙烯(PE)按重量比 $80:20$ 称取备料。

[0037] 5.将聚乙烯(PE)于 160°C 下加热成熔体,将步骤3得到的细颗粒加入,熔融共混 30min 后置于模具中, 0.5MPa 保压 30min 。得到多孔石墨:相变材料:聚乙烯重量比= $12:68:20$ 的多层次封装定形相变复合材料,其性能列于表1。

[0038] 实施例2

[0039] 1.将膨胀倍数为 200ml/g 的膨胀石墨模压成孔隙率为 94.69% 、密度为 0.12g/cm^3 、孔径 $10\text{nm}\sim 110\mu\text{m}$ 的多孔石墨。

[0040] 2.待相变温度为 51.4°C 、焓值为 245J/g 的石蜡于 60°C 下熔融为液相后,将多孔石墨完全浸入,先后于 -0.09MPa 浸渗 1h 、 0.6MPa 浸渗 1h 后取出冷却,得到含多孔石墨 $12\text{wt}\%$ 的多孔石墨/相变复合材料。

[0041] 3.将步骤2得到的多孔石墨/相变复合材料破碎成100目的细颗粒。

[0042] 4.将步骤3得到的细颗粒与熔点为 160°C 的聚丙烯(PP)按重量比 $55:45$ 称取备料。

[0043] 5.将聚丙烯于 165°C 下加热成熔体,将复合细颗粒加入共混 60min 后置于模具中, 1.0MPa 下保压 60min 。得到多孔石墨:相变材料:聚丙烯重量比= $6.6:48.4:45$ 的多层次封

装定形相变复合材料,其性能列于表1。

[0044] 实施例3

[0045] 1.将膨胀倍数为350ml/g的膨胀石墨模压成孔隙率为95.57%、密度为 0.10g/cm³、孔径10nm~100μm的多孔石墨。

[0046] 2.待相变温度为39℃、焓值为225J/g的石蜡于60℃下熔融为液相后,将多孔石墨完全浸入,先后于-0.09MPa浸渗1h、0.6MPa浸渗45min后取出冷却,得到含多孔石墨10wt%的多孔石墨/相变复合材料。

[0047] 3.将步骤2得到的多孔石墨/相变复合材料破碎成120目的细颗粒。

[0048] 4.将步骤3得到的细颗粒与熔点为160℃的聚丙烯(PP)按重量比65:35称取备料。

[0049] 5.将聚丙烯于168℃下加热成熔体,将复合细颗粒加入共混45min后置于模具中,0.8MPa下保压45min。得到多孔石墨:相变材料:聚丙烯重量比=6.5:58.5:35 的多层次封装定形相变复合材料,其性能列于表1。

[0050] 实施例4

[0051] 1.将膨胀倍数为350ml/g的膨胀石墨模压成孔隙率为88.94%、密度为 0.25g/cm³、孔径为10nm~100μm的多孔石墨。

[0052] 2.待相变温度为39℃、焓值为225J/g的石蜡于45℃下熔融为液相后,将多孔石墨预制体完全浸入,先后于-0.09MPa浸渗1.5h、1.0MPa浸渗2h后取出冷却,得到含多孔石墨25wt%的多孔石墨/相变复合材料。

[0053] 3.将步骤2得到的多孔石墨/相变复合材料破碎成80目的细颗粒。

[0054] 4.将步骤3得到的细颗粒与熔点为160℃的聚丙烯(PP)按重量比74:26称取备料。

[0055] 5.将聚丙烯于168℃下加热成熔体,将复合细颗粒加入共混45min后置于模具中,0.8MPa下保压45min。得到多孔石墨:相变材料:聚丙烯重量比=18.8:55.2:26的多层次封装定形相变复合材料,其性能列于表1。

[0056] 实施例5

[0057] 1.将膨胀倍数为350ml/g的膨胀石墨模压成孔隙率为89.82%、密度为0.23g/cm³、孔径为10nm~100μm的多孔石墨。

[0058] 2.待相变温度为39℃、焓值为225J/g的石蜡于45℃下熔融为液相后,将多孔石墨预制体完全浸入,先后于-0.09MPa浸渗1h、1.0MPa浸渗1.5h后取出冷却,得到含多孔石墨23wt%的多孔石墨/相变复合材料。

[0059] 3.将步骤2得到的多孔石墨/相变复合材料破碎成100目的细颗粒。

[0060] 4.将步骤3得到的细颗粒与熔点为160℃的聚丙烯(PP)按重量比70:30称取备料。

[0061] 5.将聚丙烯于165℃加热成熔体,将复合颗粒加入共混60min后置于模具中,1.0MPa下保压60min。得到多孔石墨:相变材料:聚丙烯重量比=16.1:53.9:30 的多层次封装定形相变复合材料,其性能列于表1。

[0062] 实施例6

[0063] 1.以中间相沥青为原料,经由熔融发泡和高温热处理之后,制成孔隙率为82.3%、密度为0.40g/cm³、孔径为100μm~500μm的多孔石墨。

[0064] 2.待相变温度为56.9℃、焓值为139J/g的硬脂酸于65℃下熔融为液相后,将多孔石墨预制体完全浸入,先后于-0.09MPa浸渗1h、1.0MPa浸渗1.5h后取出冷却,得到含多孔石

墨60wt%的多孔石墨/相变复合材料。

[0065] 3.将步骤2得到的多孔石墨/相变复合材料破碎成100目的细颗粒。

[0066] 4.将步骤3得到的细颗粒与熔点为170℃的聚苯乙烯(PS)按重量比65:35称取备料。

[0067] 5.将聚苯乙烯于180℃加热成熔体,将复合颗粒加入共混30min后置于模具中,0.2MPa下保压30min。得到多孔石墨:相变材料:聚苯乙烯重量比=26:39:35的多层次封装定形相变复合材料,其性能列于表1。

[0068] 实施例7

[0069] 1.以中间相沥青为原料,经由熔融发泡和高温热处理之后,制备孔隙率为77.87%、密度为0.50g/cm³、孔径为100μm~500μm的多孔石墨。

[0070] 2.待相变温度为56.9℃、焓值为139J/g的硬脂酸于45℃下熔融为液相后,将多孔石墨预制体完全浸入,先后于-0.09MPa浸渗1h、1.0MPa浸渗1.5h后取出冷却,得到含多孔石墨50wt%的多孔石墨/相变复合材料。

[0071] 3.将步骤2得到的多孔石墨/相变复合材料破碎成100目的颗粒。

[0072] 4.将步骤3得到的细颗粒与熔点为170℃的聚苯乙烯(PS)按重量比75:25称取备料。

[0073] 5.将聚苯乙烯于180℃加热成熔体,将复合颗粒加入共混30min后置于模具中,0.3MPa下保压30min,得到多孔石墨:相变材料:聚苯乙烯重量比=38:12:25的多层次封装定形相变复合材料,其性能列于表1。

[0074] 表1具有多层次封装结构的定形相变材料的性能

	焓值 /J/g	导热系数 /W/m·K	抗弯强度 /MPa	抗压强度 /MPa
实施例 1	169.6	2.83	6.5	10.1
实施例 2	115.6	2.54	8.7	13.3
[0075] 实施例 3	131.2	1.92	8.2	12.6
实施例 4	121.2	3.92	6.5	11.2
实施例 5	125.2	3.21	6.2	11.5
实施例 6	57.2	3.05	8.4	11.8
实施例 7	55.4	3.38	9.8	15.6

[0076] 由表1可以看出,经过两级封装的的定形相变复合材料具有较高的相变潜热、导热系数及优异的力学性能。将这种定形相变材料将功成图1所示的形状,应用于动力电池的热管理,能有效吸收电池产生的热量。