



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109449131 A

(43)申请公布日 2019.03.08

(21)申请号 201811057331.3

(22)申请日 2018.09.11

(71)申请人 广东工业大学

地址 510006 广东省广州市越秀区东风东路729号

(72)发明人 王婷玉 黄金 陈晓斌 戴家杰 唐军

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102

代理人 林丽明

(51)Int.Cl.

H01L 23/373(2006.01)

H01L 23/427(2006.01)

C09K 5/06(2006.01)

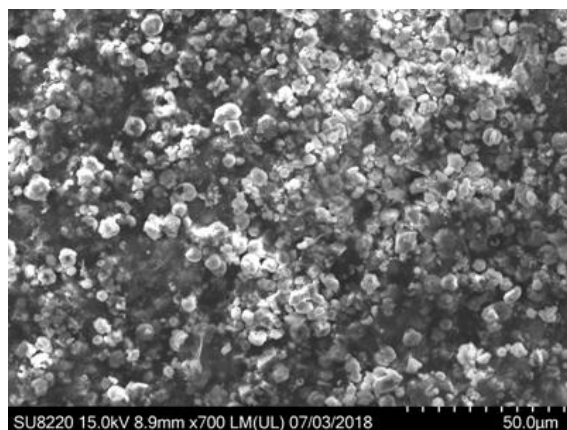
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种相变材料薄膜及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种相变材料薄膜,含有相变微胶囊和高导热碳材料,所述相变微胶囊和高导热碳材料混合均匀;所述相变微胶囊与高导热碳材料的质量比为(10~40):1。本发明提供的相变材料薄膜中的高导热碳材料能够形成导热网络,从而强化相变薄膜的传热能力,搭配相变微胶囊,获得优异的热管理能力。该相变材料薄膜具有良好的热导率和热稳定性,相变焓高,相变时形态稳定,宏观形态大小均可调整,能够对微小电子元器件进行有效的热管理,达到理想的效果,提高电子元器件的效率和使用寿命。



1. 一种相变材料薄膜,其特征在于,含有相变微胶囊和高导热碳材料,所述相变微胶囊和高导热碳材料混合均匀;

所述相变微胶囊与高导热碳材料的质量比为(4~40) :1。

2. 根据权利要求1所述的相变材料薄膜,其特征在于,所述相变微胶囊与高导热碳材料的质量比为(8~10) :1。

3. 根据权利要求1所述的相变材料薄膜,其特征在于,所述高导热碳材料为氧化石墨烯、还原氧化石墨烯、膨胀石墨、碳纤维、碳纳米管或石墨纳米片中的一种或几种。

4. 根据权利要求3所述的相变材料薄膜,其特征在于,所述高导热碳材料为还原氧化石墨烯。

5. 根据权利要求1所述的相变材料薄膜,其特征在于,所述相变微胶囊的粒径为1~5  $\mu$ m。

6. 根据权利要求1所述的相变材料薄膜,其特征在于,所述相变微胶囊包括无机壳材和包裹于无机壳材内的相变材料。

7. 根据权利要求6所述的相变材料薄膜,其特征在于,所述相变材料为固-液相变材料。

8. 根据权利要求7所述的相变材料薄膜,其特征在于,所述相变材料为为烷烃类化合物、醇类化合物、有机酸类化合物或酯类化合物中的一种或几种。

9. 权利要求1~8任一项所述相变材料薄膜的制备方法,其特征在于,制备相变微胶囊与高导热碳材料的混合溶液,然后制成湿膜,干燥固化,得到相变材料薄膜。

10. 权利要求1~8所述的相变材料薄膜在电子元器件被动式热管理中的应用。

## 一种相变材料薄膜及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及相变材料技术领域,更具体地,涉及一种相变材料薄膜及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 随着计电子电路集成程度的提高和电子设备的轻量化和小型化,电子元器件单位面积上的散热量越来越大,可能导致电子元器件温度过高,从而降低设备效率和使用寿命。相变材料在相变时能保持稳定的温度,同时能吸收或者释放大量的潜热。相变材料用于电子元器件热管理有着无法取代的优势,它能吸收或放出一定的热量,并维持在恒定的温度范围,从而有效减缓工作中电子元器件温度上升,增强温度均匀性。

[0003] 固-液相变材料是用于电池热管理的相变材料的首选,因为其在相变的过程中焓值较大,同时其储能的能力以及对外界温度的调节能力较好。然而,直接使用固-液相变材料却存在着诸多的问题,如PCM(Phase Change Material,相变材料)熔化时流动并造成泄漏,传热效率差等。而相变材料的微胶囊化手段可以有效地克服上述的缺点。通过壁材将相变材料进行封装形成1~200  $\mu\text{m}$ 的微胶囊,壁材的较高机械强度与良好的热传导性能,有利于提高相变微胶囊的热稳定性和热导率。

[0004] 然而,在高热流密度的极端环境下,无机壁材相变微胶囊的强化传热效果也无法满足电子元器件被动式热管理的需求,例如电池热管理。

[0005] 因此,急需开发出新的相变材料器件,以满足高热流密度下电子元器件被动式热管理的需求。

### 发明内容

[0006] 本发明为克服上述现有技术所述的高热流密度极端环境下无法有效缓解电子元器件温度上升的缺陷,提供一种相变材料薄膜,提供的相变材料薄膜能够满足高热流密度下电子元器件被动式热管理的需求。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:

一种相变材料薄膜,含有相变微胶囊和高导热碳材料,所述相变微胶囊和高导热碳材料混合均匀;

所述相变微胶囊与高导热碳材料的质量比为(4~40) :1。

[0008] 相变材料薄膜中的高导热碳材料能够形成导热网络,从而强化相变薄膜的传热能力,搭配相变微胶囊,有效缓解电子元器件温度上升。相变材料薄膜能够充分利用相变微胶囊的相变储能的能力,极大地推进了相变微胶囊的实际应用。而且,相变材料薄膜的大小可根据电子元器件尺寸剪裁,厚度为毫米级。

[0009] 当相变微胶囊与高导热碳材料的质量比小于4:1时,相变微胶囊含量较少,热管理时均温效果不佳;当质量比大于40:1时,相变薄膜成膜性不佳,容易开裂,无法形成完整连续膜状。

[0010] 在极端高热流密度下运行中,电子元器件将多余的热量传递给相变微胶囊,相变微胶囊吸收热量后发生相变,使电子元器件维持在一定的温度。在低热流密度或停止运行时,相变微胶囊凝固所释放的热量通过对流散热。

[0011] 上述相变材料薄膜具有良好的热导率和热稳定性,相变焓高,相变时形态稳定,宏观形态大小均可调整,能够对微小型电子元器件进行有效的热管理,达到理想的效果,提高电子元器件的效率和使用寿命。

[0012] 所述毫米级是指0.1~1 mm。

[0013] 优选地,所述相变微胶囊与高导热碳材料的质量比为(8~10) :1。

[0014] 优选地,所述高导热碳材料为氧化石墨烯、还原氧化石墨烯、膨胀石墨、碳纤维、碳纳米管或石墨纳米片中的一种或几种。

[0015] 优选地,所述高导热碳材料为还原氧化石墨烯。

[0016] 优选地,所述相变微胶囊的粒径为1~5  $\mu\text{m}$ 。

[0017] 优选地,所述相变微胶囊包括无机壳材和包裹于无机壳材内的相变材料。相变材料为芯材。

[0018] 优选地,所述相变材料为有机相变材料。

[0019] 优选地,所述相变材料为固-液相变材料。

[0020] 优选地,所述相变材料为烷烃类化合物、醇类化合物、有机酸类化合物或酯类化合物中的一种或几种。

[0021] 优选地,所述烷烃类化合物为石蜡、芳香烃或脂肪烃中的一种或几种。

[0022] 优选地,所述石蜡的熔点为20~40  $^{\circ}\text{C}$ 。

[0023] 优选地,所述脂肪烃为 $\text{C}_8\sim 20$ 脂肪烃。

[0024] 优选地,所述脂肪烃为正十八烷。

[0025] 优选地,所述无机壳材为碳酸钙、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、二氧化锆或氢氧化铝中的一种或几种。

[0026] 优选地,所述无机壳材为碳酸钙和/或二氧化硅。

[0027] 优选地,所述芯材与无机壳材的质量比为2:1。

[0028] 本发明同时保护上述相变材料薄膜的制备方法,所述制备方法为,制备相变微胶囊与高导热碳材料的混合溶液,然后制成湿膜,干燥固化,得到相变材料薄膜。

[0029] 所述微胶囊可以采用如下方法制备得到:

使用电子天平称量10 g石蜡置于250 mL三口烧瓶,并在恒温水浴箱中65  $^{\circ}\text{C}$ 加热熔化至透明液态。然后将1.394 g乳化剂溶解于60 mL去离子水中,随后加入至上述液态石蜡,以300 rpm转速持续搅拌20 min,得到浅乳白色O/W型乳液。其次,将无机壳材第一单体溶解于75 mL去离子水,逐滴加入至上述乳液体系,并以300 rpm转速持续搅拌3 h。接着,将无机壳第二单体溶解于75 mL去离子水,缓慢逐滴加入至以上混合溶液,并以300 rpm转速持续搅拌3 h,自组装反应开始进行,混合液逐渐变为乳白色。最后,对所得到的混合液抽滤,洗涤,干燥,得到白色粉末状相变微胶囊产品。

[0030] 上述相变材料薄膜在电子元器件被动式热管理中的应用也在本发明的保护范围之内。

[0031] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

本发明提供的相变材料薄膜中的高导热碳材料能够形成导热网络,从而强化相变薄膜的传热能力,搭配相变微胶囊,获得优异的热管理能力。该相变材料薄膜具有良好的热导率和热稳定性,相变焓高,相变时形态稳定,宏观形态大小均可调整,能够对微小型电子元器件进行有效的热管理,达到理想的效果,提高电子元器件的效率和使用寿命。

### 附图说明

- [0032] 图1为实施例1的相变微胶囊的SEM图。  
[0033] 图2为石墨烯薄膜的侧面SEM图。  
[0034] 图3为实施例1的相变材料薄膜的侧面SEM图。  
[0035] 图4为实施例1的相变材料薄膜的热管理性能测试图0s。  
[0036] 图5为实施例1的相变材料薄膜的热管理性能测试图13s。  
[0037] 图6为实施例1的相变材料薄膜的热管理性能测试图17s。

### 具体实施方式

[0038] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步的说明。

[0039] 实施例中的原料均可通过市售得到;

除非特别说明,本发明采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设备。

[0040] 实施例1

#### (1) 制备相变微胶囊

将10 g石蜡和1.394 g乳化剂SDBS在60 mL去离子水中加热搅拌混合均匀,形成O/W型乳液。

[0041] 将5.55 g壳材第一单体 $\text{CaCl}_2$ 溶解于75mL去离子水中,并缓慢逐滴加入至以上乳液,得到混合溶液。

[0042] 将5.3 g壳材第一单体 $\text{NaCO}_3$ 溶解于75mL去离子水中,并缓慢逐滴加入至以上混合溶液。

[0043] 对所得到的混合液抽滤,石油醚和温水洗涤三次后,常温干燥,得到白色粉末状相变微胶囊产品。

[0044] (2) 制备相变材料薄膜

将0.2g所制备得到的相变微胶囊粉末分散于20 mL氧化石墨烯原液(1 mg/mL)中,通过旋涂机分散、蒸发、固化制成膜。

[0045] 本实施例的1.394 g乳化剂SDBS可以替换为0.35g的span80及0.65g的tween80。

[0046] 实施例2

#### (1) 制备相变微胶囊

将一定比例的复合乳化剂(OP-10/CTAB配比为1:1.5,CTAB用量为1.5 g)混合于100 mL浓盐酸(浓度为1.0 mol/L),待乳化剂完全溶解后加入22.74 g的熔化石蜡,并在恒温水浴锅中以2000 rpm的转速均质乳化30 min,形成O/W型乳液。

[0047] 将100 mL 0.4mol/L的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液缓慢逐滴加入上述乳液,45 °C下260 rpm搅拌速度下反应2 h,反应完成后取出并自然冷却至室温。

[0048] 将所得的固液混合物进行抽滤,并用石油醚和温水洗涤三次,以除去杂质。最后放

在40 °C的干燥箱内干燥12 h,获得白色相变微胶囊粉末状样品。

#### [0049] (2) 制备相变材料薄膜

将0.08g所制备得到的相变微胶囊粉末分散于20 mL氧化石墨烯原液(1 mg/mL)中,通过旋涂机分散、蒸发、固化制成膜。

#### [0050] 实施例3

##### (1) 制备相变微胶囊

将25 g石蜡和8.3 g乳化剂SDS在250 mL甲酰胺中,45 °C加热搅拌混合均匀,形成O/W型乳液。

[0051] 将12.5 g壳材第一单体钛酸四丁酯(TBT)加入至混合液搅拌30 min,并缓慢逐滴加入至以上乳液,得到混合溶液。将75 mL甲酰胺溶解于6.25 g去离子水中,并缓慢逐滴加入至以上混合溶液,剧烈搅拌2 h。反应物溶液在恒温45 °C下搅拌5 h,最终有白色沉淀物,得到悬浮液。

[0052] 将15 mL水溶液含有5 g壳材第二单体氟化钠滴加至悬浮液,反应物悬浮液加热至70 °C,持续搅拌24 h,完成晶体TiO<sub>2</sub>壳材的形成。

[0053] 最终过滤得到白色粉末为相变微胶囊。用酒精和去离子水洗涤三次,40 °C下干燥12h。

#### [0054] (2) 制备相变材料薄膜

将0.8g所制备得到的相变微胶囊粉末分散于20 mL氧化石墨烯原液(1 mg/mL)中,通过旋涂机分散、蒸发、固化制成膜。

#### [0055] 性能测试

##### 1. 形貌测试

采用日本Hitach SU8220型扫描电子显微镜(SEM)观察微胶囊样品的表观形貌。将样品粘贴于有导电胶的样品台上,15KV电压下进行测试观察。

##### [0056] 2. 模拟热管理实验

将制好的相变微胶囊薄膜进行模拟热管理实验,使用红外相机(FLUKE TiX640)记录结果。记录温度维持在30-45°C的时间。

[0057] 将涂覆了相变薄膜的盖玻片置于玻璃皿上,将玻璃皿放入45°C水浴中加热,同时用红外相机(FLUKE TiX640)拍摄测试样品表面温度变化过程。

#### [0058] 测试结果

实施例1的形貌测试结果如图1~3所示,图1为实施例1所制备相变微胶囊的表观形貌,如图所示微胶囊基本呈1-5 μm球状,且分布均匀。图2为石墨烯薄膜侧面图,由图可知石墨烯薄膜平整光滑,厚度约为10.8 μm。图3为石相变微胶囊薄膜的侧面图,相变微胶囊薄膜由石墨烯和相变微胶囊层层交叠而成,侧面有明显颗粒镶嵌,膜厚度约为117.4 μm。

[0059] 实施例1~4的热管理性能测试结果如图4~6所示。图4为模拟热管理实验开始0 s时,石墨烯薄膜(记为S1)和相变微胶囊薄膜(记为S2)的表面温度图,其表面中心温度分别为33.26 °C和32.27 °C,由于石墨烯的高导热性能,在放入加热环境时温度迅速升高,使得样品S1起始温度略高于S2。图5模拟热管理实验开始13 s时,石墨烯薄膜(记为S1)和相变微胶囊薄膜(记为S2)的表面温度中心温度分别为39.42 °C和36.14 °C,此时石墨烯薄膜已完成热传导且与环境温度一致,而相变微胶囊薄膜则开始发生相变而保持恒定温度。图6模拟

热管理实验开始17 s时,石墨烯薄膜(记为S1)和相变微胶囊薄膜(记为S2)的表面温度中心温度分别为40.64 °C和37.51 °C,此时石墨烯薄膜仍与环境温度一致,而相变微胶囊薄膜则由于相变而保持恒定温度范围不变,实现热管理的效果。

[0060] 显然,本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。

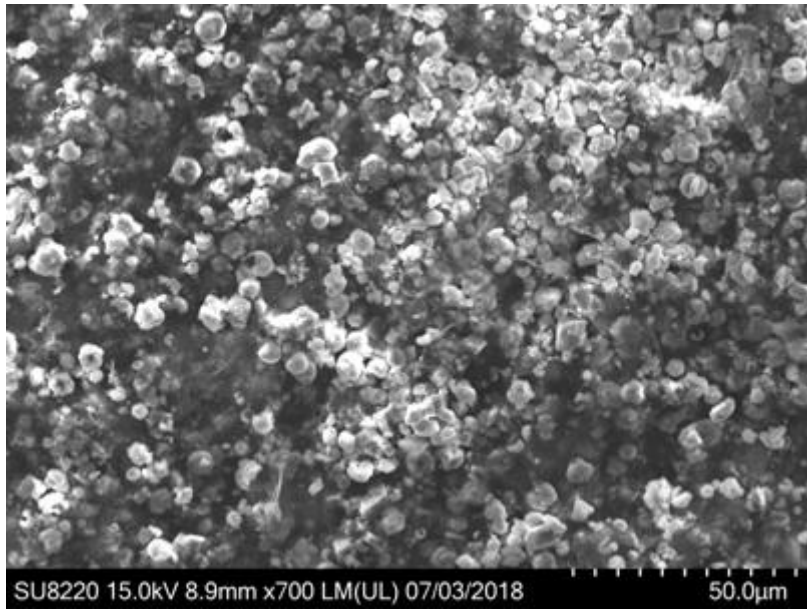


图1

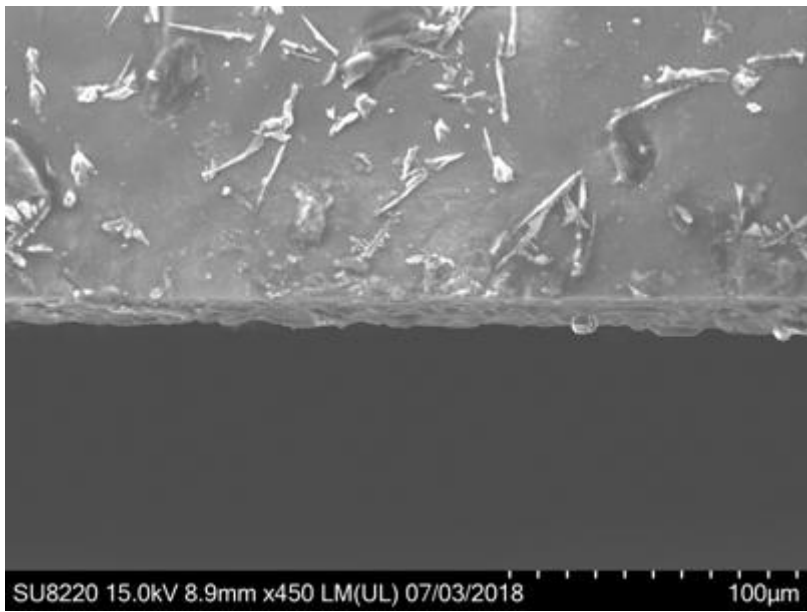


图2



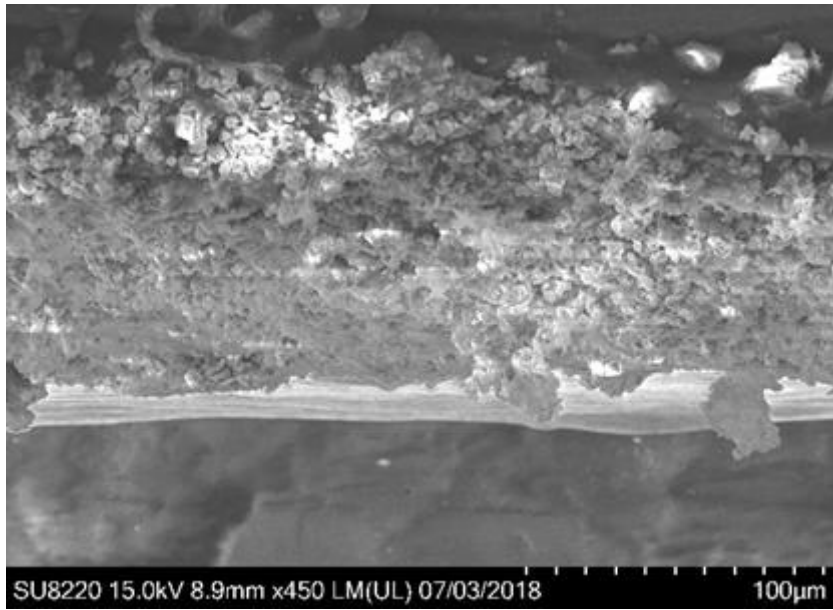


图3

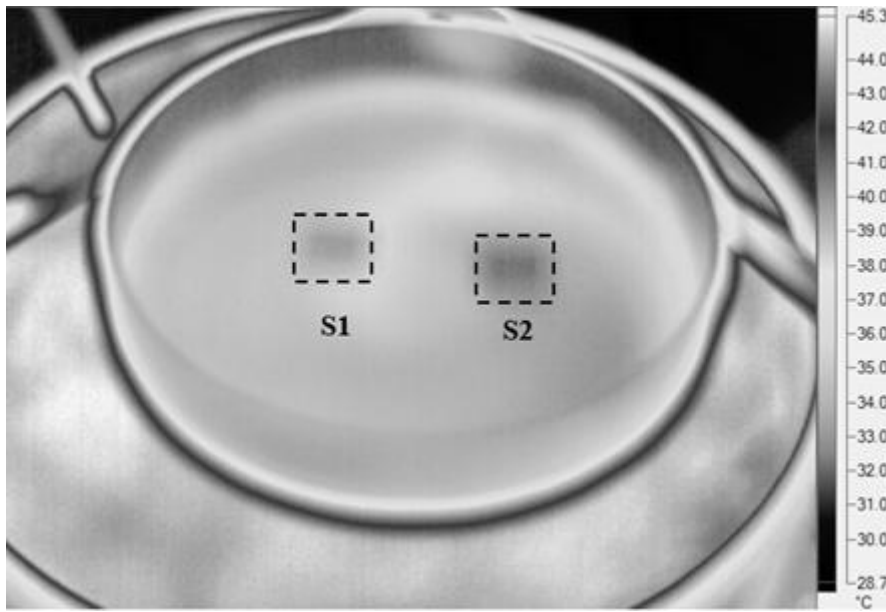


图4

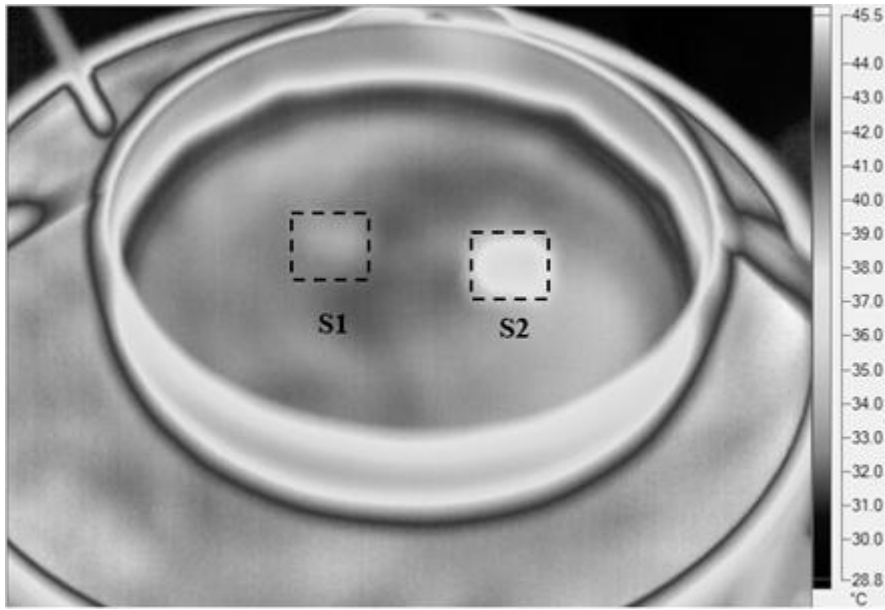


图5

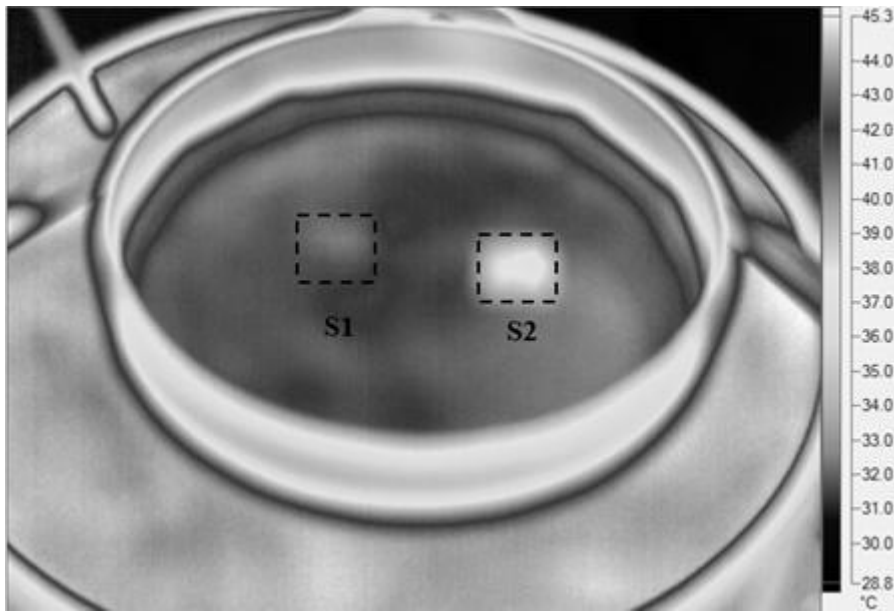


图6