



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109880594 A

(43)申请公布日 2019.06.14

(21)申请号 201910312596.1

H01M 10/659(2014.01)

(22)申请日 2019.04.18

(71)申请人 湖北科技学院

地址 437000 湖北省咸宁市咸安区咸宁大道88号

(72)发明人 王军涛 徐芳 朱晓明 刘小玲  
胡永红 李芬

(74)专利代理机构 杭州千克知识产权代理有限公司 33246

代理人 裴金华

(51)Int.Cl.

C09K 5/02(2006.01)

H01M 10/613(2014.01)

H01M 10/617(2014.01)

H01M 10/625(2014.01)

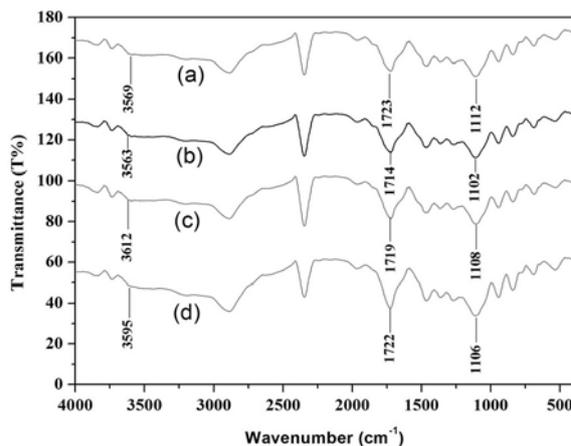
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

## (54)发明名称

一种动力锂电池热管理用高级烷醇基相变储能材料及制备方法

## (57)摘要

本发明公开的一种动力锂电池热管理用高级烷醇基相变储能材料的制备方法:马来酸酐、苯乙烯溶于溶剂中,加入高级直链烷醇,得到混合物;混合物在电子束射线的辐照条件下反应,得到所述高级烷醇基相变储能材料,所述相变储能材料还包括热稳定性粒子,所述反应动力锂电池热管理用高级烷醇基相变储能材料制备时间短、效率高,未加入引发剂污染产品,产物纯,储能材料导热性强、相变焓高、在吸热和放热过程中保持稳定的固态。



1. 一种动力锂电池热管理用高级烷醇基相变储能材料的制备方法,包括以下步骤:  
马来酸酐、苯乙烯溶于溶剂中,加入高级直链烷醇,得到混合物;  
混合物在电子束射线的辐照条件下反应,得到所述高级烷醇基相变储能材料。
2. 根据权利要求1所述的一种动力锂电池热管理用高级烷醇基相变储能材料的制备方法,所述电子束射线的剂量率为200-5000 Gy/s,所述电子束射线的电子加速器能量为1.0 MeV。
3. 根据权利要求1所述的一种动力锂电池热管理用高级烷醇基相变储能材料的制备方法,所述反应时间为1-10 s。
4. 一种按照权利要求1所制备的动力锂电池热管理用高级烷醇基相变储能材料,其特征在于,所述相变储能材料还包括热稳定性粒子,所述相变储能材料还包括用以提高储能材料的导热性和相变焓的热稳定性粒子。
5. 根据权利要求4所述的一种动力锂电池热管理用高级烷醇基相变储能材料,其特征在于,所述高级直链烷醇为十二烷醇、十三烷醇、十四烷醇、十五烷醇、十六烷醇、十七烷醇、十八烷醇、十九烷醇、二十烷醇、二十一烷醇、二十二烷醇中的一种。
6. 根据权利要求4所述的一种动力锂电池热管理用高级烷醇基相变储能材料,其特征在于,所述相变储能材料的相变温度为20-60℃。
7. 根据权利要求4所述的一种动力锂电池热管理用高级烷醇基相变储能材料,其特征在于,所述相变储能材料的相变形式为固-固相变。
8. 根据权利要求4所述的一种动力锂电池热管理用高级烷醇基相变储能材料,其特征在于,所述热稳定性粒子为石墨、石墨烯、氧化石墨烯、还原氧化石墨烯、纳米二氧化硅、纳米二氧化钛或纳米三氧化二铁中的一种或多种。
9. 根据权利要求4所述的一种动力锂电池热管理用高级烷醇基相变储能材料,其特征在于,所述热稳定性粒子的质量占比为0.5-10%。

## 一种动力锂电池热管理用高级烷醇基相变储能材料及制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料领域,具体涉及一种动力锂电池热管理用高级烷醇基相变储能材料及制备方法。

### 背景技术

[0002] 当前新能源电动汽车发展迅速,国内外产生了大批电动汽车公司,这些公司几乎都采用动力锂电池作为电动汽车的驱动电源。尽管锂电池具有高能量密度和优良的电化学性能等诸多优点,但是其自身仍然具有缺陷。例如:锂电池在使用过程中因为充放电而产生发热,如果不能及时消除,热量不断积累会很容易导致锂电池热失控,进而导致电池隔膜收缩而短路起火甚至爆炸。近年来,锂离子电动汽车在使用中的由于热失控引发的事故频繁,因此锂电池的安全性和可靠性越来越受到重视。如果要妥善解决锂电池的热失控现象,一个可行的方法是及时将锂电池在使用过程中产生的热及时吸收或者消除,以便电池维持在一个安全的温度范围(锂电池最佳工作温度范围为:25-40 °C,安全温度为50 °C,最高不超过60 °C)。汽车锂电池行业常用的冷却技术有:风冷技术、液冷技术和储能相变材料技术。风冷技术由于空气与电池壁面之间换热系数低而冷却速度慢,直接限制了冷却效率。液冷技术需要水套而重量较大,维修和保养复杂,存在漏液的可能。而相变储能材料技术可以很好地避免上述缺点,因而发展前景巨大。

[0003] 常见的相变材料有金属(包括合金)、无机熔盐、无机水和盐、有机物等。相对而言,金属和无机熔盐的熔点很高;而无机水和盐体系封装固定和加工成型较困难,也存在一定腐蚀性;有机物相变材料主要包含直链烷烃(石蜡类)、高级脂肪酸、多元醇、高分子材料等。综合而言,高分子相变材料在结构上更易设计调控,因而受到研究者的格外关注。高级直链烷醇是常见的一类储能相变物质,熔点大约在20-70 °C之间,具有无毒、无害、无刺激性、无腐蚀性、无过冷等特点,兼具有易加工成型等优点。

[0004] 现有技术常使用高级直链烷醇作为相变材料,然而其属于固-液相变类型,在使用过程中易渗漏,为解决这一问题,现有的常用办法为通过化学交联/接枝法将高级直链烷醇与含羧基的高聚物在特定引发剂的条件下反应几十个小时得到固-固相变的储能材料,此方法反应时间长、要求有特定的引发剂且副反应多,因此有必要设计一种反应时间短、副反应少且导热性和相变焓高的固-固相变类型的储能材料。

### 发明内容

[0005] 为解决上述问题,本发明提供一种动力锂电池热管理用高级烷醇基相变储能材料及制备方法,反应效率高、产物纯,储能材料导热性强、相变焓高、在吸热和放热过程中保持稳定的固态。

[0006] 本发明解决的技术方案是,提供一种动力锂电池热管理用高级烷醇基相变储能材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 马来酸酐、苯乙烯溶于溶剂中,加入高级直链烷醇,得到混合物。

[0007] (2) 混合物在电子束射线的辐照条件下反应,得到所述高级烷醇基相变储能材料。

[0008] 优选地,所述电子束射线的剂量率为200-5000 Gy/s,所述电子束射线的电子加速器能量为1.0 MeV。

[0009] 优选地,所述反应时间为1-10 s。

[0010] 同时,所述相变储能材料还包括热稳定性粒子。

[0011] 优选地,所述高级直链烷醇为十二烷醇、十三烷醇、十四烷醇、十五烷醇、十六烷醇、十七烷醇、十八烷醇、十九烷醇、二十烷醇、二十一烷醇、二十二烷醇中的一种。

[0012] 优选地,所述相变储能材料的相变温度为20-60℃。

[0013] 优选地,所述相变储能材料的相变形式为固-固相变。

[0014] 优选地,所述热稳定性粒子为石墨、石墨烯、氧化石墨烯、还原氧化石墨烯、纳米二氧化硅、纳米二氧化钛或纳米三氧化二铁中的一种或多种。

[0015] 优选地,所述热稳定性粒子的质量占比为0.5-10%。

[0016] 电子束辐照技术的优势在于可以瞬间产生大量高反应活性自由基,快速引发化学反应,因而可以在很短的时间内完成材料之间的交联/接枝反应,同时也避免了给反应体系引入新的物种。另外,为了提高研究对象的导热性和相变焓,反应体系均匀掺杂具有化学惰性和高热稳定性的一定量石墨、石墨烯、氧化石墨烯、还原氧化石墨烯、纳米二氧化硅、纳米二氧化钛或纳米三氧化二铁等细微粉末。

[0017] 本方法的原理为,采用电子束辐照技术,以高级直链烷醇为基本相变物质,通过选择马来酸酐、苯乙烯为原料,同时均匀掺杂一定量石墨、石墨烯、氧化石墨烯、还原氧化石墨烯、纳米二氧化硅、纳米二氧化钛或纳米三氧化二铁等细微粉末中的一种或多种,在电子束辐照作用下,马来酸酐与苯乙烯首先发生辐照交联/接枝反应,然后与高级直链烷醇发生脱水反应,从而制备高分子固-固相变材料,再进行综合相变性能测试。之所以得到固-固相变材料,高级直链烷醇的分子结构包含羟基基团,容易与其它含羧基化学键的分子反应改变其分子结构,进而改变其相变方式和相变温度范围,而马来酸酐、苯乙烯发生辐照交联/接枝反应后会作为硬段将作为软段的高级直链烷醇通过化学键牢牢锁住,那么高级直链烷醇在相变的时候被束缚在固态的硬段上,防止使用过程中渗漏,制备的高级烷醇基相变储能材料可以用于控制电动汽车锂电池的工作温度,使之保持在一个较窄的温度范围内,最终解决锂电池的热安全问题。

[0018] 本方案中,石墨、石墨烯、氧化石墨烯、还原氧化石墨烯、纳米二氧化硅、纳米二氧化钛或纳米三氧化二铁等细微粉末自身的热稳定性温度约在700-2000℃之间,如果不添加这些热稳定性粉末,原高分子相变材料的热稳定性温度不会超过350℃。往高分子相变材料里面添加此类更高热稳定性温度的粉末,毫无疑问会提高高分子相变材料的热稳定性温度,这一点在复合材料制备领域被大量采用,也有大量科技文献报道。原因在于2方面:1. 热稳定性的物理协同增强;2. 微粒表面的化学基团与高分子材料上的某些化学基团发生桥连作用,形成无机-有机网络,约束了高分子链段的热运动,因此提高了高分子材料的热稳定性。

[0019] 本发明的有益效果为,所述反应动力锂电池热管理用高级烷醇基相变储能材料制

备时间短、效率高,未加入引发剂污染产品,产物纯,储能材料导热性强、相变焓高、在吸热和放热过程中保持稳定的固态。

### 附图说明

[0020] 附图1为实施例1-4中产品的红外光谱图;

附图2 为实施例1-4产品的DSC曲线图。

### 具体实施方式

[0021] 以下是本发明的具体实施例并结合附图,对本发明的技术方案作进一步的描述,但本发明并不限于这些实施例。

#### [0022] 实施例1

称取1.33 g马来酸酐和1.29 g苯乙烯加入烧瓶,向其中加入36 ml乙酸异戊酯和9 ml环己烷的混合溶剂,再加入1g十二烷醇到烧瓶中,并掺杂0.2g石墨、石墨烯、氧化石墨烯、还原氧化石墨烯、纳米二氧化硅、纳米二氧化钛或纳米三氧化二铁等微小粉末中的一种或多种,,通入氮气保护并加入磁石搅拌10-30分钟,得到混合溶液;

将溶解后的溶液采用一次性注射器分别装入辐照塑料袋中,小心排除袋中的空气,尽量使溶液厚度保持为约1.5 mm厚,分别采用3000 Gy/s剂量率的电子束射线(电子加速器的能量为1.0 MeV)进行辐照反应5s,得到反应产物,使用旋转蒸发器除去溶剂,将产物磨成粉末得到最终产品,所得产物的红外光谱图如附图1,图中,(a)辐照制备的十二烷醇/马来酸酐/苯乙烯三元聚合物;(b)辐照制备的十三烷醇/马来酸酐/苯乙烯三元聚合物;(c)化学交联/接枝制备的十三烷醇/马来酸酐/苯乙烯三元聚合物;(d)辐照制备的十四烷醇/马来酸酐/苯乙烯三元聚合物,所得产物的DSC曲线图如附图2中曲线(a)。由图2中曲线(a)可知,辐照制备的十二烷醇/马来酸酐/苯乙烯三元聚合物的熔化峰值温度为51.3 °C,冷却结晶的峰值温度为22.0 °C。

#### [0023] 实施例2

称取1.33 g马来酸酐和1.29 g苯乙烯加入烧瓶,向其中加入36 ml乙酸异戊酯和9 ml环己烷的混合溶剂,再加入1g十三烷醇到烧瓶中,并掺杂0.2g石墨、石墨烯、氧化石墨烯、还原氧化石墨烯、纳米二氧化硅、纳米二氧化钛或纳米三氧化二铁等微小粉末的混合物,通入氮气保护并加入磁石搅拌10-30分钟,得到混合溶液;

将溶解后的溶液采用一次性注射器分别装入辐照塑料袋中,小心排除袋中的空气,尽量使溶液厚度保持为约1.5 mm厚,分别采用3000 Gy/s剂量率的电子束射线(电子加速器的能量为1.0 MeV)进行辐照反应5s,得到反应产物,使用旋转蒸发器除去溶剂,将产物磨成粉末得到最终产品,所得产物的红外光谱图如附图1,所得产物的DSC曲线图如附图2中曲线(b)。由图2中曲线(b)可知,辐照制备的十三烷醇/马来酸酐/苯乙烯三元聚合物的熔化峰值温度为58.1 °C,冷却结晶的峰值温度为22.3 °C。

#### [0024] 实施例3

称取1.33 g马来酸酐和1.29 g苯乙烯加入烧瓶,向其中加入36 ml乙酸异戊酯和9 ml环己烷的混合溶剂,再加入1g十四烷醇到烧瓶中,并掺杂0.2g石墨、石墨烯、氧化石墨烯、还原氧化石墨烯、纳米二氧化硅、纳米二氧化钛或纳米三氧化二铁等微小粉末的混合物,通入

氮气保护并加入磁石搅拌10-30分钟,得到混合溶液;

将溶解后的溶液采用一次性注射器分别装入辐照塑料袋中,小心排除袋中的空气,尽量使溶液厚度保持为约1.5 mm厚,分别采用3000 Gy/s剂量率的电子束射线(电子加速器的能量为1.0 MeV)进行辐照反应5s,得到反应产物,使用旋转蒸发器除去溶剂,将产物磨成粉末得到最终产品,所得产物的红外光谱图如附图1,所得产物的DSC曲线图如附图2中曲线(d)。由图2中曲线(d)可知,辐照制备的十四烷醇/马来酸酐/苯乙烯三元聚合物的熔化峰值温度为63.7 °C,冷却结晶的峰值温度为34.3 °C。

#### [0025] 实施例4

为了说明辐照方法比传统化学方法制备以上相变储能材料更具有优越性,特别地按照以下化学交联/接枝方法制备十三烷醇/马来酸酐/苯乙烯三元聚合物,测试材料的基本性能之后,与辐照方法制备的十三烷醇/马来酸酐/苯乙烯三元聚合物进行对比。

[0026] 称取1.33 g马来酸酐、1.29 g苯乙烯和0.15 g偶氮二异丁腈加入圆底烧瓶,向其中加入36 ml乙酸异戊酯和9 ml环己烷的混合溶剂,再加入1g十三烷醇到烧瓶中,并掺杂0.2g石墨、石墨烯、氧化石墨烯、还原氧化石墨烯、纳米二氧化硅、纳米二氧化钛或纳米三氧化二铁等微小粉末的混合物,通入氮气保护并加入磁石搅拌于80 °C恒温回流反应8小时得到产品马来酸酐/苯乙烯共聚物,然后冷却、洗涤、过滤。

[0027] 将制备的马来酸酐/苯乙烯共聚物和聚乙二醇按照摩尔比例为1:1、2:1、3:1或者4:1溶解于36 ml乙酸异戊酯和9 ml环己烷的混合溶剂,通入氮气保护并加入磁石搅拌于80 °C恒温回流反应6小时得到产品十三烷醇/马来酸酐/苯乙烯共聚物,然后冷却、洗涤、过滤,使用旋转蒸发器除去溶剂,将产物磨成粉末得到最终产品,所得产物的红外光谱图如附图1,所得产物的DSC曲线图如附图2中曲线(c)。由图2中曲线(c)可知,化学交联/接枝制备的十三烷醇/马来酸酐/苯乙烯三元聚合物的熔化峰值温度为58.1 °C,冷却结晶的峰值温度为22.3 °C。而由图2中曲线(b)可知,辐照制备的十三烷醇/马来酸酐/苯乙烯三元聚合物的熔化峰值温度为58.1 °C,冷却结晶的峰值温度为22.3 °C。对比两种方法制备的十三烷醇/马来酸酐/苯乙烯三元聚合物的DSC曲线可知,辐照制备的产物的相变熔融温度比化学交联/接枝制备的产物的相变熔融温度低2.3 °C,同时辐照制备的产物的冷却结晶温度比化学交联/接枝制备的产物的冷却结晶温度高1.4 °C,而且辐照制备的产物在熔化过程中的相变焓(图2中曲线(b)的熔化峰面积)比化学交联/接枝制备的产物的相变焓(图2中曲线(c)的熔化峰面积)更大。从材料的相变储能性能来看,辐照制备的产物可以在更低的温度下吸收动力锂电池产生的更多热量,以及具有更理想的过冷特性。综合对比而言,辐照方法制备的十三烷醇/马来酸酐/苯乙烯三元聚合物的热力学储能性能更好,这充分说明辐照方法比传统化学方法更具有优越性。

[0028] 本文中所描述的具体实施例仅仅是对本发明精神作举例说明。本发明所属技术领域的技术人员可以对所描述的具体实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式替代,但并不会偏离本发明的精神或者超越所附权利要求书所定义的范围。

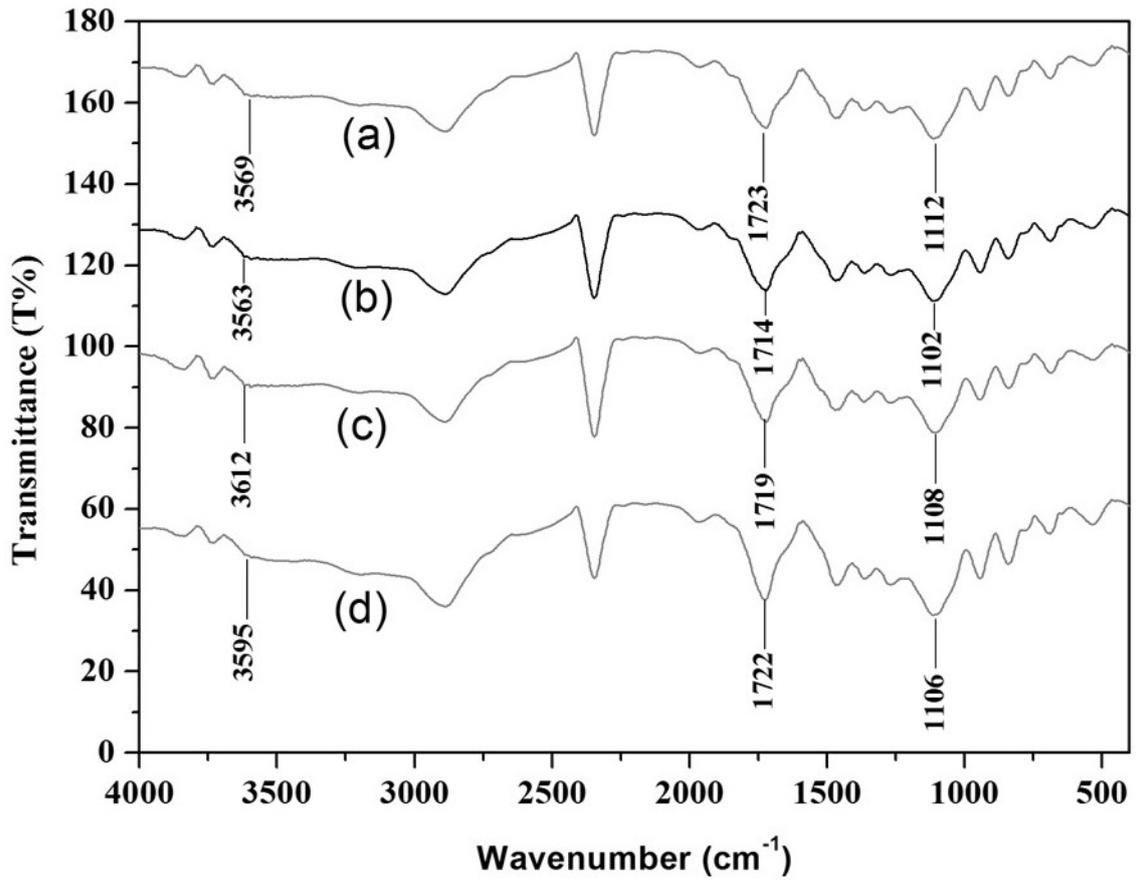


图1

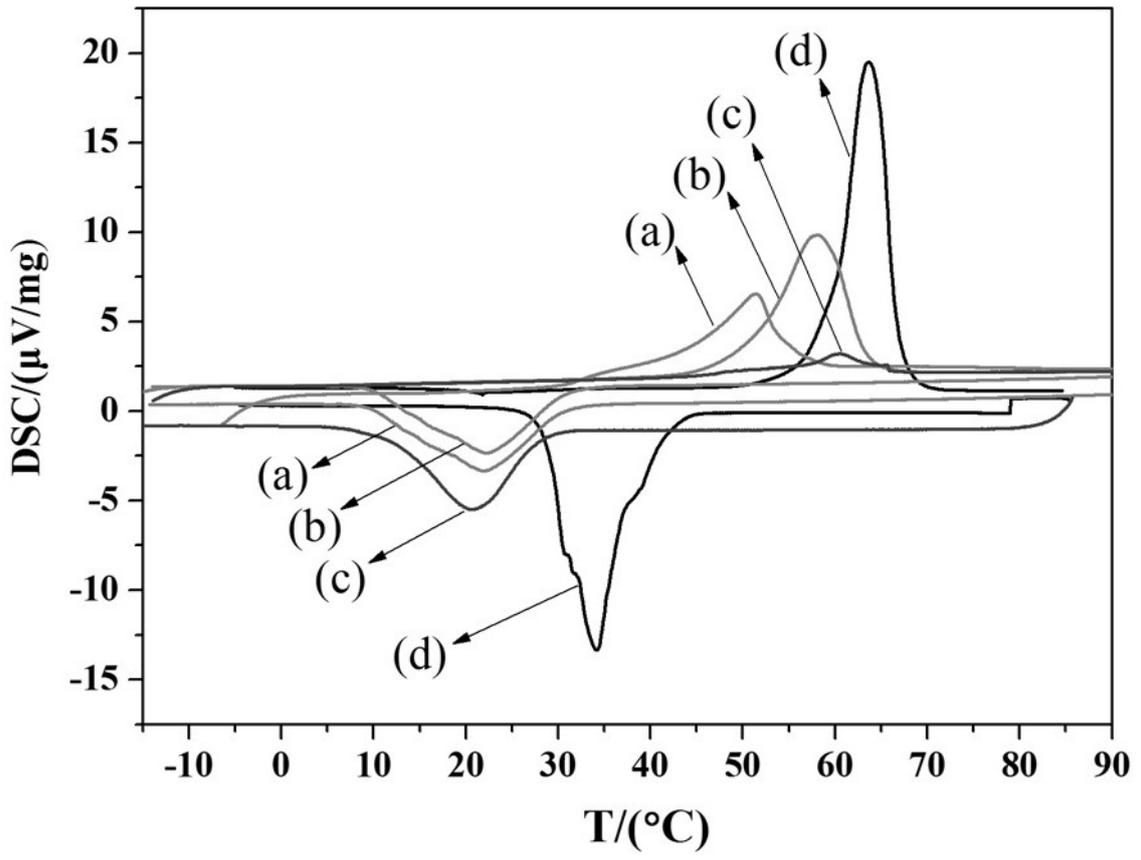


图2