



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110551485 A

(43)申请公布日 2019.12.10

(21)申请号 201910701293.9

(22)申请日 2019.07.31

(71)申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

(72)发明人 张正国 李穗敏 凌子夜 方晓明

(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 何淑珍 黄海波

(51) Int. Cl.

C09K 5/06(2006.01)

H01M 10/653(2014.01)

H01M 10/659(2014.01)

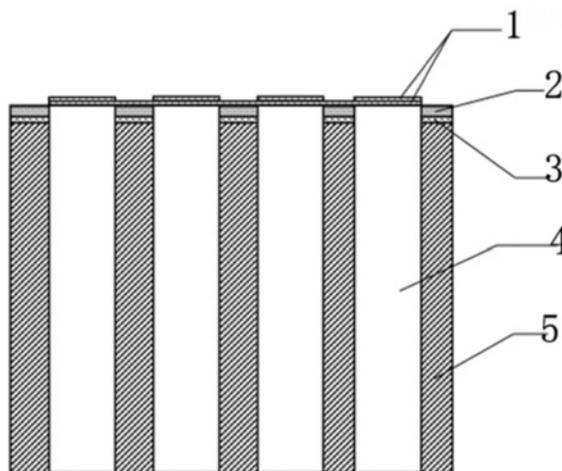
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种水合盐相变储能材料及其制备方法、电池热管理系统

(57)摘要

本发明公开了一种水合盐相变储能材料及其制备方法、电池热管理系统,所述储能材料由以下原料制成:40~90%的水合盐,0~15%的温度调节剂,1~5%的成核剂,0~2%的增稠剂,9~38%的多孔吸附基质。制备方法包括步骤:(1)将温度调节剂与水合盐混合均匀,得混合物;(2)加热使混合物熔化;(3)搅拌均匀步骤(2)所得混合物,得到熔融态混合物;(4)将增稠剂、成核剂加入熔融态混合物持续搅拌至均相;(5)将步骤(4)所得均相混合物加入到多孔吸附基质中,持续搅拌至混合物完全吸附至多孔基质中;(6)冷却凝固。本发明具有双温段控温能力,实现全温程范围内对电池组的温度调控,提高电池组使用性能和寿命的同时,提高其安全性。



1. 一种水合盐相变储能材料,其特征在于,以质量百分比计算,由以下原料制成:
40~90 %的水合盐,0~15 %的温度调节剂,1~5 %的成核剂,0~2 %的增稠剂,9~38 %的多孔吸附基质。
2. 根据权利要求1所述的水合盐相变储能材料,其特征在于,所述的水合盐为纯度为99%以上的三水醋酸钠。
3. 根据权利要求1所述的水合盐相变储能材料,其特征在于,所述的温度调节剂为纯度为99%以上尿素。
4. 根据权利要求1所述的水合盐相变储能材料,其特征在于,所述成核剂包括石墨粉、铝粉、十水磷酸钠、硫酸钾、氯化钾的一种或两种以上。
5. 根据权利要求1所述的水合盐相变储能材料,其特征在于,所述增稠剂包括羟甲基纤维素钠、羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素、海藻酸钠、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚氨酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚环氧乙烷的一种或两种以上。
6. 根据权利要求1所述的水合盐相变储能材料,其特征在于,所述多孔吸附基质包括膨胀石墨、石墨、石墨粉、铝颗粒、蜂窝状铝板、碳纤维中的一种。
7. 一种如权利要求1至6中任一项所述水合盐相变储能材料的制备方法,包括步骤:
 - (1) 将温度调节剂与水合盐混合均匀,得混合物;
 - (2) 加热使步骤(1)所得混合物熔化;
 - (3) 搅拌均匀步骤(2)所得混合物,得到熔融态混合物;
 - (4) 将增稠剂、成核剂加入步骤(3)所得熔融态混合物,同时持续搅拌至均相;
 - (5) 将步骤(4)所得均相混合物加入到多孔吸附基质中,持续搅拌至混合物完全吸附至多孔基质中;
 - (6) 冷却凝固,得到水合盐相变储能材料。
8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述加热的温度为50~70℃;步骤(6)中所述凝固的条件为密封,温度为-30~30℃。
9. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于:步骤(3)和步骤(4)中所述搅拌的方式为磁力搅拌;步骤(5)中所述搅拌的方式为机械搅拌。
10. 一种电池热管理系统,包括由若干锂离子单电池通过串联或并联的形式连接组成的电池组,其特征在于:
每个单电池(4)之间的缝隙由权利要求7至9中任一项所述制备方法制得的水合盐相变储能材料(5)所填充,所述单电池(4)间所填充的水合盐相变储能材料(5)的表面涂覆有机硅灌封胶进行密封,所述水合盐相变储能材料(5)表面还铺展一层铝箔纸(3)以隔离有机硅灌封胶。

一种水合盐相变储能材料及其制备方法、电池热管理系统

技术领域

[0001] 本发明涉及电池热管理技术领域,特别涉及一种相变储能和热化学储能一体化的水合盐相变储能材料及其制备方法、电池热管理系统。

背景技术

[0002] 运输行业的迅猛发展,给能源安全问题带来了巨大的考验,消耗化石能源的同时制造大量的二氧化碳,加剧环境恶化。针对交通工具造成的能源和环境问题,世界各国积极推广更高效、更清洁的新能源电动汽车。随着电动汽车市场的持续扩大,锂离子电池的性能和安全性也受到了持续的关注。电池需要在最佳工作温度范围内才能保证持续稳定的性能输出,温度过高或过低会显著降低电池的有效容量和循环寿命,甚至还会带来灾难性的事故,因此电池在较大的温度范围内均有对热管理的需求。目前常见电池热管理系统有:空气热管理、热管热管理、液体热管理和相变材料热管理。其中,相变材料热管理系统结构简单紧凑、传热效率高、温度均匀性好、不需要附加供能、成本低,具有明显的应用优势。

[0003] 目前,由于高级脂肪烃、高级脂肪醇、烷烃型石蜡等有机相变材料温度合适、稳定性好、成本低,成为了相变材料电池热管理的热点。但是,有机相变材料价格昂贵,在实际应用中存在着经济效益的问题。更重要的是,上述有机相变材料控温段单一,在电池热失控阶段的应用还需要其他热管理手段的辅助,同时存在着可燃的风险。在现有的相变材料电池热管理系统研究中,高级脂肪烃、高级脂肪醇、烷烃型石蜡等有机相变材料并不能同时解决中温段电池性能衰减和高温段电池热失控的问题。而水合盐相变材料兼备相变储能和热化学储能的能力,应用在电池热管理中具有双温度段控温作用;同时其阻燃性有效防止电池组因过热出现的燃烧问题,极大地提高电池组的安全性能;其价格低廉,资源广泛,具有很高的经济效益和实用价值。

发明内容

[0004] 针对以上技术的一个或多个问题,本发明提供了一种相变储能和热化学储能一体化的水合盐相变储能材料及其制备方法、电池热管理系统,可用于动力电池双温度段混合热管理系统。

[0005] 为实现上述发明目的,本发明采用如下技术方案:

一种水合盐相变储能材料,以质量百分比计算,由以下原料制成:

40~90 %的水合盐,0~15 %的温度调节剂,1~5 %的成核剂,0~2 %的增稠剂,9~38 %的多孔吸附基质。

[0006] 优选的,所述的水合盐为纯度为99%以上的三水醋酸钠。

[0007] 优选的,所述的温度调节剂为纯度为99%以上尿素。

[0008] 优选的,所述成核剂包括石墨粉、铝粉、十水磷酸钠、硫酸钾、氯化钾的一种或两种以上。

[0009] 优选的,所述增稠剂包括羟甲基纤维素钠、羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、甲

基纤维素、海藻酸钠、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚氨酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚环氧乙烷的一种或两种以上。

[0010] 优选的,所述多孔吸附基质包括膨胀石墨、石墨、石墨粉、铝颗粒、蜂窝状铝板、碳纤维中的一种。

[0011] 一种如所述水合盐相变储能材料的制备方法,包括步骤:

- (1)将温度调节剂与水合盐混合均匀,得混合物;
- (2)加热使步骤(1)所得混合物熔化;
- (3)搅拌均匀步骤(2)所得混合物,得到熔融态混合物;
- (4)将增稠剂、成核剂加入步骤(3)所得熔融态混合物,同时持续搅拌至均相;
- (5)将步骤(4)所得均相混合物加入到多孔吸附基质中,持续搅拌至混合物完全吸附至多孔基质中;
- (6)冷却凝固,得到水合盐相变储能材料。

[0012] 优选的,步骤(2)中所述加热的温度为50~70℃;步骤(6)中所述凝固的条件为密封,温度为-30~30℃,目的是为了有效地防止凝固过程中水合盐的结晶水散失。

[0013] 优选的,步骤(3)和步骤(4)中所述搅拌的方式为磁力搅拌;步骤(5)中所述搅拌的方式为机械搅拌,目的是为了满足不同需求选择更有效的搅拌方式,步骤(3)和步骤(4)利用磁力搅拌可使添加剂与原材料更充分混合,步骤(5)利用机械搅拌可保证多孔基质结构不被过分挤压,可尽可能多且更有效地吸附材料。

[0014] 一种电池热管理系统,包括由若干锂离子单电池通过串联或并联的形式连接组成的电池组,每个单电池之间的缝隙由所述制备方法制得的水合盐相变储能材料所填充,所述单电池间所填充的水合盐相变储能材料的表面涂覆有机硅灌封胶进行密封,所述水合盐相变储能材料表面还铺展一层铝箔纸以隔离有机硅灌封胶。有机硅灌封胶和铝箔纸可防止水合盐在应用过程中水分散失。

[0015] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

(1)本发明制备的相变储能材料的相变温度为30~60℃,比原材料更贴合动力电池正常工作温度区间:-20~60℃;相变焓值为150~250J/g,仍维持很高的储能密度,满足电池正常工作的热管理需求;热分解温度为80~130℃,热分解焓值为500~1000J/g,能及时地吸收电池组在热失控情况下产生的极高热量,有效地控制电池组热失控的蔓延,提高电池组的安全性能,较好地实现电池热失控防护。

[0016] (2)本发明所制备的相变储能材料具有双温度段的控温能力,解决了相变石蜡单一控温的能力缺陷,能更全面地实现对电池组的温度调控,提高电池组使用性能和寿命的同时,提高其安全性。

[0017] (3)本发明所制备的相变储能材料具有良好的阻燃性,在电池热失控防护中更具有实用意义。

[0018] (3)封装后,重复熔化凝固过程达500次后,相变焓值变化仍小于10%,相变温度变化仍小于3℃。

[0019] (4)本发明的制备方法简单,条件温和、成本低易操作。

附图说明

- [0020] 图1为本发明所制作的储能材料的电池热管理系统的结构剖面示意图。
- [0021] 图2为本发明的应用相变材料的制作工艺流程图。
- [0022] 图3为实施例1所得的储热材料的差示扫描量热(DSC)曲线。
- [0023] 图4为实施例2所得的储能材料模拟电池热失控应用时,温度随时间的变化图。
- [0024] 图中:1-电极片;2-有机硅灌封胶;3-锡箔纸;4-单电池;5-水合盐相变储能材料。

具体实施方式

[0025] 下面通过具体实施案例对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0026] 实施例1

如图2所述,一种水合盐相变储能材料的制备方法,包括步骤:

将三水醋酸钠和尿素以质量比为91:9的比例混合,加热至70℃熔化,磁力搅拌均匀,加入质量百分数为0.5%的羟甲基纤维素钠,磁力搅拌至均相,再加入质量百分数为2.5%的石墨粉,磁力搅拌,得到均相混合物。将混合物以质量比为80:20的比例与50目膨胀石墨混合吸附,持续机械搅拌,至混合物完全吸附到膨胀石墨中,在室温下密封冷却凝固,即得到质量分数为80%的三水醋酸钠-尿素/膨胀石墨复合相变储能材料。

[0027] 图3为实施例1得到的复合相变储能材料的DSC曲线。该相变材料的相变温度为30~60℃,相变焓值为180.2 J/g,热分解温度为80~130℃,热分解焓值为540.2 J/g。

[0028] 将本实施例中所制得的三水醋酸钠-尿素/膨胀石墨复合相变储能材料填充至电池组中单电池的间隙中,填充密度为800 kg/m³,同时记录电池组在正常工作和热失控状况下温度随时间变化的曲线。以质量分数为80%的三水醋酸钠-尿素/膨胀石墨复合相变储能材料作为电池组热管理材料时,与无相变储能材料相比,可将电池工作的最高温度从60℃降低至45℃以下,最大温差控制在2.0℃以下,保持电池处于最佳工作温度内,同时保证电池组的温度一致性,很好地保证了电池的工作性能;在电池持续升温过程中,无相变储能材料时,电池在100 s内迅速升温至200℃以上,促使电池热失控,但得益于本实施例的相变储能材料较大的热分解储能力,能及时地吸收电池组在热失控情况下产生的极高热量,有效地控制电池组热失控的蔓延,可保证电池190 s内温度不超过热失控激发温度120℃,加上材料具有良好的阻燃性,提高电池组的安全性能,较好地实现电池热失控防护。

[0029] 本实施例中的水合盐复合相变储能材料储能密度大,传热性能优良,更利于电池组工作时产生的热量的及时传导,提高电池的散热能力,改善电池组的温度一致性;更重要的是,水合盐应用于电池热管理中具备双温度段热管理能力,解决了相变石蜡单一控温的能力缺陷,能更全面地实现对电池组的温度调控,提高电池组使用性能和寿命的同时,提高其安全性,而且其价格低廉,具有很强的实用意义和很高的商业价值。

[0030] 实施例2

一种水合盐相变储能材料的制备方法,包括步骤:

将质量百分数为99.0%的三水醋酸钠加热至70℃熔化,加入质量百分数为1.0%的羟甲基纤维素钠,磁力搅拌至均相。将均相混合物以质量比为72.5 : 27.5的比例与50目膨胀石墨混合吸附,持续机械搅拌,至混合物完全吸附到膨胀石墨中,再加入质量百分数为1.0

%的石墨粉混合均匀,在室温下冷却凝固,即得到质量分数为72.5 %的三水醋酸钠/膨胀石墨复合相变储能材料。

[0031] 本实施例所得到的水合盐复合相变储能材料,相变温度为58.3 °C,相变焓值为181.0 J/g,热分解温度为114.1 °C,热分解焓值为565.8 J/g。将本实施例所得储能材料填充到电池组中进行热管理,与无相变储能材料相比,可将电池工作的最高温度从60 °C降低至45°C以下,最大温差控制在2.5 °C以下,保持电池处于最佳工作温度内,同时保证电池组的温度一致性,很好地保证了电池的工作性能;图4为本实施例所得的储能材料模拟电池热失控应用时,电池温度随时间的变化图,在电池持续升温过程中,无相变储能材料时,电池在100 s内迅速升温至200 °C以上,促使电池热失控,本实施例的相变储能材料可保证电池200 s内温度不超过热失控激发温度120 °C,加上材料具有良好的阻燃性,提高电池组的安全性能,较好地实现电池热失控防护。

[0032] 实施例3

一种水合盐相变储能材料的制备方法,包括步骤:

将三水醋酸钠和尿素以质量比为9:1的比例混合,加热至70 °C熔化,磁力搅拌均匀,加入质量百分数为1.0 %的羟甲基纤维素钠,磁力搅拌至均相,再加入质量百分数为2.0 %的石墨粉,磁力搅拌,得到均相混合物。将混合物以质量比为75:25的比例与50目膨胀石墨混合吸附,持续机械搅拌,至混合物完全吸附到膨胀石墨中,在室温下密封冷却凝固,即得到质量分数为75 %的三水醋酸钠-尿素/膨胀石墨复合相变储能材料。

[0033] 本实施例所得到的水合盐复合相变储能材料,相变温度为30~55°C,相变焓值为180.5 J/g,热分解温度为80~120°C,热分解焓值为515.1 J/g。将本实施例所得储能材料填充到电池组中进行热管理,与无相变储能材料相变,可将电池工作的最高温度从60 °C降低至50°C以下,最大温差控制在2.0°C以下,保持电池处于最佳工作温度内,同时保证电池组的温度一致性,很好地保证了电池的工作性能;在电池持续升温过程中,无相变储能材料时,电池在100 s内迅速升温至200 °C以上,本实施例的相变储能材料可保证电池170s内温度不超过热失控激发温度120 °C,加上材料具有良好的阻燃性,提高电池组的安全性能,较好地实现电池热失控防护。

[0034] 实施例4

一种水合盐相变储能材料的制备方法,包括步骤:

将三水醋酸钠和尿素以质量比为89:11的比例混合,加热至70 °C熔化,磁力搅拌均匀,加入质量百分数为1.0 %的羟甲基纤维素钠,磁力搅拌至均相,再加入质量百分数为2.0 %的石墨粉,磁力搅拌,得到均相混合物。将混合物以质量比为75:25的比例与50目膨胀石墨混合吸附,持续机械搅拌,至混合物完全吸附到膨胀石墨中,在室温下密封冷却凝固,即得到质量分数为75 %的三水醋酸钠-尿素/膨胀石墨复合相变储能材料。

[0035] 本实施例所得到的水合盐复合相变储能材料,相变温度为33~55 °C,相变焓值为170.4 J/g,热分解温度为80~120 °C,热分解焓值约为500 J/g。将本实施例所得储能材料填充到电池组中进行热管理,与无相变储能材料相变,可将电池工作的最高温度从60 °C降低至53°C以下,最大温差控制在3.5°C以下,保持电池处于最佳工作温度内,同时保证电池组的温度一致性,很好地保证了电池的工作性能;在电池持续升温过程中,无相变储能材料时,电池在100 s内迅速升温至200 °C以上,本实施例的相变储能材料可保证电池160 s内

温度不超过热失控激发温度120 °C,加上材料具有良好的阻燃性,提高电池组的安全性能,较好地实现电池热失控防护。

[0036] 实施例5

一种水合盐相变储能材料的制备方法,包括步骤:

将质量百分数为98.5 %的三水醋酸钠加热至70 °C熔化,加入质量百分数为1.5 %的羟甲基纤维素钠,磁力搅拌至均相。将均相混合物以质量比为70 : 30的比例与50目膨胀石墨混合吸附,持续机械搅拌,至混合物完全吸附到膨胀石墨中,再加入质量百分数为1.0 %的石墨粉混合均匀,在室温下密封冷却凝固,即得到质量分数为70 %的三水醋酸钠/膨胀石墨复合相变储能材料。

[0037] 本实施例所得到的水合盐复合相变储能材料,相变温度为57.8 °C,相变焓值为160.9 J/g,热分解温度为90~130 °C,热分解焓值为469.1 J/g。将本实施例所得储能材料填充到电池组中进行热管理,与无相变储能材料相变,可将电池工作的最高温度从60 °C降低至55°C以下,最大温差控制在3.0 °C以下,保持电池处于最佳工作温度内,同时保证电池组的温度一致性,很好地保证了电池的工作性能;在电池持续升温过程中,无相变储能材料时,电池在100 s内迅速升温至200 °C以上,本实施例的相变储能材料可保证电池100 s内温度不超过热失控激发温度130 °C,加上材料具有良好的阻燃性,提高电池组的安全性能,较好地实现电池热失控防护。

[0038] 实施例6

如图1所示,一种电池热管理系统,包括由20个锂离子单电池通过串联或并联的形式连接组成的电池组,每个单电池4之间的缝隙由上述实施例制备的水合盐相变储能材料5所填充。所述的单电池4为圆柱形电池、矩形电池或软包电池,单电池4间所填充的储能材料表面涂覆有机硅灌封胶进行密封,水合盐相变储能材料5表面还铺展一层铝箔纸3以隔离有机硅灌封胶。

[0039] 本实施例中20个单电池通过点焊电极片1(镍片)的方式连接组成电池组。

[0040] 与相似相变温度的石蜡相比,对电池进行相同热管理操作时,水合盐相变储能材料具有明显优势:

其一,储能密度更大,传热性能更优,更利于电池组工作时产生的热量的及时传导,提高电池的散热能力,改善电池组的温度一致性。

[0041] 其二,水合盐热化学储能能力赋予了其在电池热管理中具备双温度段管理的能力,解决了相变石蜡单一控温的能力缺陷,能更全面地实现对电池组的温度调控,提高电池组使用性能和寿命的同时,提高其安全性。

[0042] 其三,相变温度为30~60 °C,相变焓值为150~250J/g,热分解温度为80~130°C,热分解焓值为500~1000J/g,利用相变储能抑制电池的过热,保证电池在55°C以内正常工作,利用热化学储能实现在极端条件下发生热失控时对电池进行热管理,阻止热失控扩散。

[0043] 其四,水合盐的阻燃性可防止电池组因过热出现的燃烧问题,提高了电池组的安全性。

[0044] 其五,其价格低廉,更具有实用意义和商业价值。

[0045] 以上所述仅是对本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制,凡是依据本发明的技术实质对以上实施例所做的任何简单修改,等同变化与修饰,均属于

本发明技术方案的范围内。

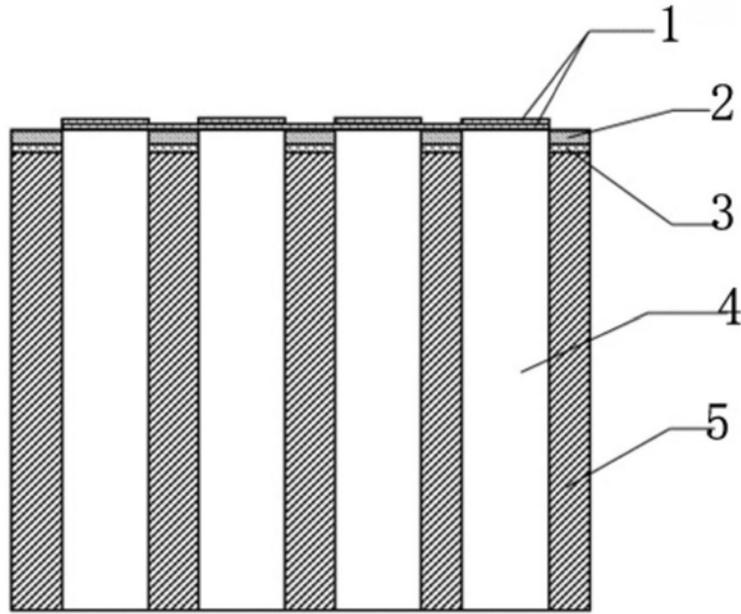


图1

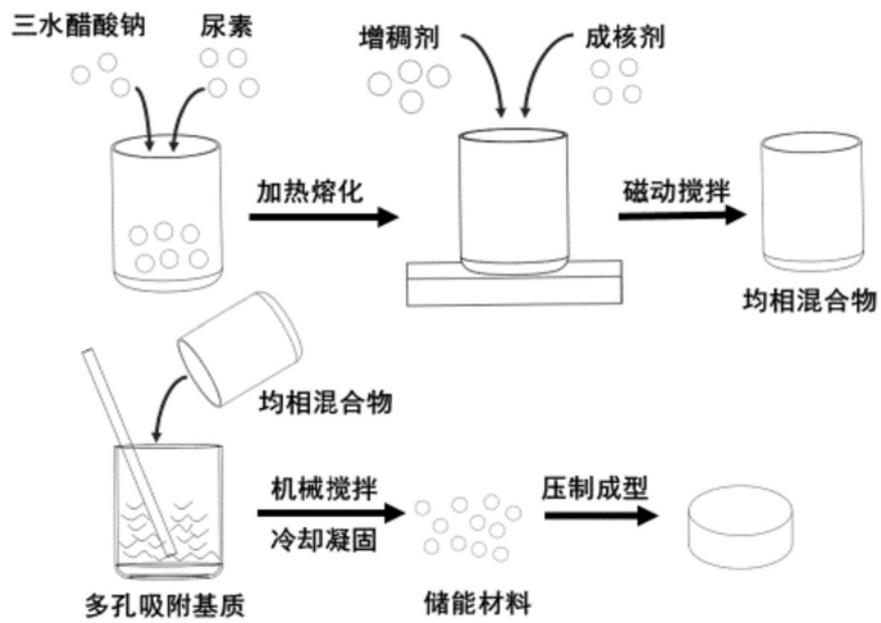


图2

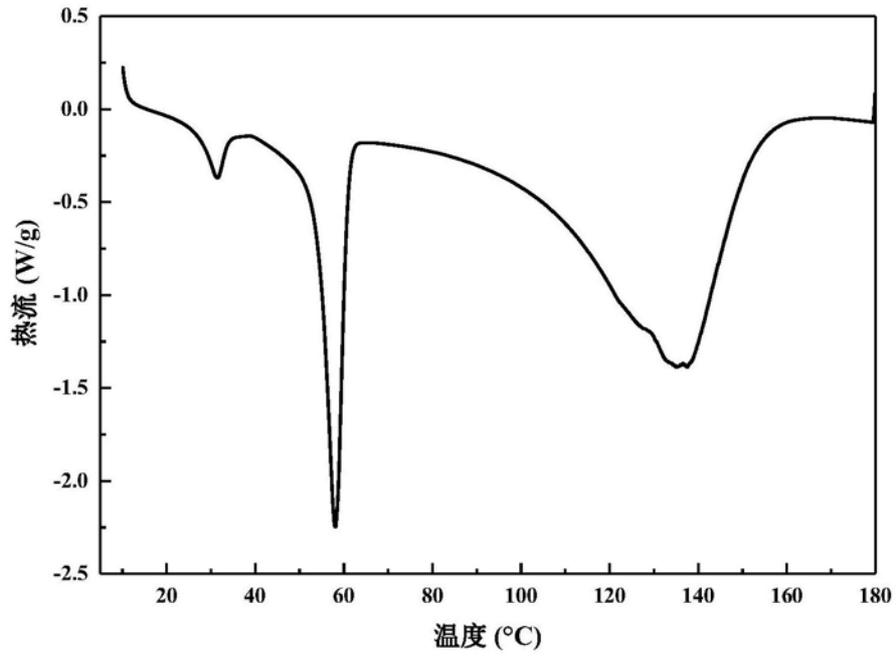


图3

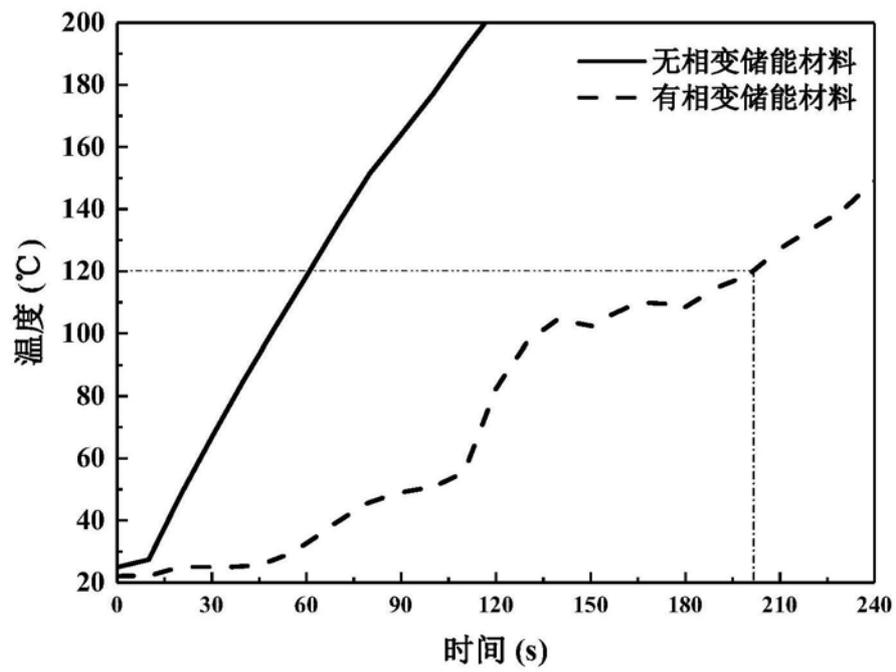


图4