



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105542721 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 04

(21) 申请号 201510897218. 6

(22) 申请日 2015. 12. 08

(71) 申请人 北京新能源汽车股份有限公司  
地址 102606 北京市大兴区采育经济开发区  
采和路 1 号

(72) 发明人 王彦红 秦兴权 杨重科 俞会根

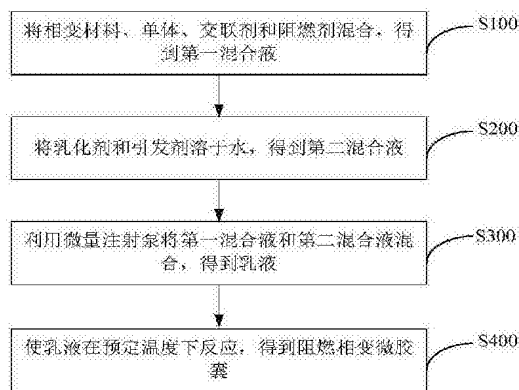
(74) 专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11201  
代理人 李志东

(51) Int. Cl.  
C09K 5/06(2006. 01)  
C09K 21/14(2006. 01)  
B01J 13/02(2006. 01)  
H01M 10/6569(2014. 01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称  
阻燃相变微胶囊及其制备方法和应用

(57) 摘要  
本发明提供了阻燃相变微胶囊及其制备方法和应用,其中制备阻燃相变微胶囊的方法包括:(1)将相变材料、单体、交联剂和阻燃剂混合,得到第一混合液;(2)将乳化剂和引发剂溶于水,得到第二混合液;(3)利用微量注射泵将第一混合液和第二混合液混合,得到乳液;(4)使乳液在预定温度下反应,得到阻燃相变微胶囊。利用该方法能够快速有效地制备获得粒径分布均匀、单分散性好、阻燃性能理想的阻燃相变微胶囊。



1. 一种制备阻燃相变微胶囊的方法,其特征在于,包括:
  - (1)将相变材料、单体、交联剂和阻燃剂混合,得到第一混合液;
  - (2)将乳化剂和引发剂溶于水,得到第二混合液;
  - (3)利用微量注射泵将所述第一混合液和所述第二混合液混合,得到乳液;
  - (4)使所述乳液在预定温度下反应,得到阻燃相变微胶囊。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述相变材料为选自石蜡和烷烃中的至少一种,  
任选地,所述单体为选自苯乙烯、丙烯酸酯,甲基丙烯酸甲酯中的至少一种,  
任选地,所述交联剂为选自二乙烯基苯,二甲基丙烯酸乙二醇酯中的至少一种,  
任选地,所述阻燃剂为氯化石蜡。
3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述烷烃为碳原子数为12~25的直链烷烃或支链烷烃。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述引发剂为过硫酸钾。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在所述第一混合液中,所述相变材料、单体、交联剂和阻燃剂的质量比为:(4~6):(1~3):(0.5~1.5):(0.5~1.5)。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在所述第二混合液中,所述乳化剂、所述引发剂和所述水的质量比为(5~15):(0.04~0.08):(70~90)。
7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(3)中,将所述第一混合液和所述第二混合液按照质量比为(6~10):(80~96)的比例混合。
8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(4)中,所述预定温度高于所述相变材料和所述阻燃剂的熔点。
9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,在步骤(4)中,所述预定温度为50~85摄氏度。
10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(4)中,于惰性气氛下,使所述乳液反应6~10小时。
11. 一种阻燃相变微胶囊,其特征在于,是通过权利要求1~10中任意一项所述的方法制备的。
12. 一种动力电池,其特征在于,包括权利要求11所述的阻燃相变微胶囊。

## 阻燃相变微胶囊及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及新型热管理材料的制备领域,具体地,涉及阻燃相变微胶囊及其制备方法和应用,更具体地制备阻燃相变微胶囊的方法、阻燃相变微胶囊以及含有该阻燃相变微胶囊的动力电池。

### 背景技术

[0002] 电动汽车因绿色环保、节能而成为新能源汽车研究的热点。但是电动汽车的续航里程短,安全性差,在一定程度上影响了电动汽车的发展。动力电池的安全性已成为影响电动汽车安全性的主要因素,很多电动汽车的着火事件都和动力电池的热管理不当有关系。

[0003] 相变材料用于动力电池的热管理具有设备简单,能有效利用电池释放的热量,以及可循环使用等优点。将相变材料直接用于动力电池热管理对于设备的要求比较高,需要设备具备较好的耐腐蚀性及密封性。将相变材料制备成微胶囊使用方便,在相变过程中微胶囊始终保持固体状态,降低了对设备的要求。同时,可通过改变微胶囊壳层的组成,使微胶囊具备不同的亲水亲油性,同时可通过添加功能材料使微胶囊具有预期的功能特性,便于与其他材料的复合使用,拓宽了应用范围。

[0004] 目前,常用的制备相变微胶囊的方法有界面聚合法、原位聚合法、锐孔法等,然而通过上述方法制备获得的用于电池热管理的相变微胶囊大多粒径分布不均匀,导致相同质量的微胶囊热焓值分布不均匀,给实际应用时估算相变微胶囊的用量带来了诸多不便,所以相变解决微胶囊粒径分布问题非常关键。

[0005] 因而,目前制备相变微胶囊的方法仍有待改进。

### 发明内容

[0006] 本发明旨在至少在一定程度上解决相关技术中的技术问题之一。为此,本发明的一个目的在于提出一种制备具有良好的阻燃性或单分散性的阻燃相变微胶囊的方法。

[0007] 在本发明的一个发明,本发明提供了一种制备阻燃相变微胶囊的方法。根据本发明的实施例,该方法包括:(1)将相变材料、单体、交联剂和阻燃剂混合,得到第一混合液;(2)将乳化剂和引发剂溶于水,得到第二混合液;(3)利用微量注射泵将第一混合液和第二混合液混合,得到乳液;(4)使乳液在预定温度下反应,得到阻燃相变微胶囊。发明人发现,利用该方法能够快速有效地制备获得阻燃相变微胶囊,操作简单、方便,容易控制,得到的阻燃相变微胶囊粒径分布均匀,具有良好的单分散性,以及理想的阻燃性能,能够有效用于动力电池系统的热管理,不仅能够实现智能热管理的效果,还可以克服相同质量的微胶囊热焓值分布不均匀,实际应用时难以估算相变微胶囊的用量的问题,同时可以大大提高动力电池的安全性。

[0008] 根据本发明的实施例,相变材料为选自石蜡和烷烃中的至少一种。

[0009] 根据本发明的实施例,烷烃为碳原子数为12~25的直链烷烃或支链烷烃。

[0010] 根据本发明的实施例,单体为选自苯乙烯、丙烯酸酯,甲基丙烯酸甲酯中的至少一

种。

[0011] 根据本发明的实施例,交联剂为选自二乙烯基苯,二甲基丙烯酸乙二醇酯中的至少一种。

[0012] 根据本发明的实施例,阻燃剂为氯化石蜡。

[0013] 根据本发明的实施例,引发剂为过硫酸钾。

[0014] 根据本发明的实施例,在第一混合液中,相变材料熔液、单体、交联剂和阻燃剂的质量比为:(4~6):(1~3):(0.5~1.5):(0.5~1.5)。

[0015] 根据本发明的实施例,在第二混合液中,乳化剂、引发剂和水的质量比为(5~15):(0.04~0.08):(70~90)。

[0016] 根据本发明的实施例,在步骤(3)中,将第一混合液和第二混合液按照质量比为(6~10):(80~96)的比例混合。

[0017] 根据本发明的实施例,在步骤(4)中,预定温度高于相变材料和阻燃剂的熔点。根据本发明的实施例,预定温度为50~85摄氏度。

[0018] 根据本发明的实施例,在步骤(4)中,于惰性气氛下,使乳液反应6~10小时。

[0019] 在本发明的另一方面,本发明提供了一种阻燃相变微胶囊。根据本发明的实施例,该阻燃相变微胶囊是通过前面所述的制备阻燃相变微胶囊的方法制备的。发明人发现,根据本发明实施例的阻燃相变微胶囊粒径分布均匀,具有良好的单分散性,以及理想的阻燃性能,能够有效用于动力电池系统的热管理,不仅能够实现智能热管理的效果,还可以克服相同质量的微胶囊热焓值分布不均匀,实际应用时难以估算相变微胶囊的用量的问题,同时可以大大提高动力电池的安全性。

[0020] 在本发明的再一方面,本发明提供了一种动力电池。根据本发明的实施例,该动力电池包括前面所述的阻燃相变微胶囊。前面所述的方法和阻燃相变微胶囊的所有特征和优点均适用于该动力电池,在此不再一一赘述。

## 附图说明

[0021] 图1显示了根据本发明实施例的制备阻燃相变微胶囊的方法的流程示意图;

[0022] 图2显示了根据本发明实施例的微量注射泵的微通道结构示意图。

## 具体实施方式

[0023] 下面详细描述本发明的实施例。下面描述的实施例是示例性的,仅用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制。实施例中未注明具体技术或条件的,按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0024] 在本发明的一个发明,本发明提供了一种制备阻燃相变微胶囊的方法。根据本发明的实施例,参照图1,该方法包括以下步骤:

[0025] S100:将相变材料、单体、交联剂和阻燃剂混合,得到第一混合液。

[0026] 根据本发明的实施例,相变材料的具体种类不受特别限制,本领域技术人员可以根据实际需要灵活选择。在本发明的一些实施例中,相变材料可以为选自石蜡和烷烃中的至少一种。根据本发明的一些实施例,烷烃可以为碳原子数为12~25的直链烷烃或支链烷

烃。在本发明的一些具体实施例中,采用的相变材料为熔点不同的烷烃的混合物。根据本发明实施例的相变材料具有较大的相变热,有利于提高将阻燃相变微胶囊用于动力电池时的热管理效果。根据本发明的实施例,在该步骤中,可以预先将相变材料加热至熔融状态,然后再与单体、交联剂和阻燃剂混合。由此,有利于提高制备获得的相变微胶囊的使用性能。

[0027] 根据本发明的实施例,单体的具体种类不受特别限制,只要能够有效通过聚合反应形成阻燃相变微胶囊壳层,其而不与形成微胶囊核结构的相变材料发生反应即可。本领域技术人员可以理解,单体可以微胶囊核材料和周围介质进行选择。在本发明的一些实施例中,单体可以为选自苯乙烯、丙烯酸酯,甲基丙烯酸甲酯中的至少一种。由此,能够形成力学性能良好、性质稳定的阻燃相变微胶囊壳层,有利于提高阻燃相变微胶囊的使用效果。

[0028] 根据本发明的实施例,交联剂的具体种类不受特别限制,本领域技术人员可以根据单体的种类、反应环境等灵活选择。在本发明的一些实施例中,交联剂可以为选自二乙烯基苯,二甲基丙烯酸乙二醇酯中的至少一种。由此,能够在较温和的条件下使得单体进行反应,有效形成包覆相变材料的壳层,得到性能理想的阻燃相变微胶囊。

[0029] 根据本发明的实施例,阻燃剂可以为氯化石蜡。由此,添加的阻燃剂并不会影响阻燃相变微胶囊的形成,且对其力学性能等没有明显影响,同时使得到的阻燃相变微胶囊具有良好的阻燃性能,在将其用于动力电池时能够大大提高动力电池的安全性。

[0030] 根据本发明的实施例,在第一混合液中,相变材料、单体、交联剂和阻燃剂的质量比可以为:(4~6):(1~3):(0.5~1.5):(0.5~1.5)。发明人经过大量实验和反复验证发现,在上述比例范围内将相变材料、单体、交联剂和阻燃剂混合,能够获得性能优于其他比例范围的阻燃相变微胶囊。

[0031] S200:将乳化剂和引发剂溶于水,得到第二混合液。

[0032] 根据本发明的实施例,采用的乳化剂的具体种类不受特别限制,可以为本领域公知的常规乳化剂,只要能够有效形成乳液即可。例如包括但不限于:阳离子表面活性剂:胺类化合物的盐、脂肪胺盐、季铵盐如 $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$ 等,其中脂肪基团(R)中在碳原子数以12~18最好。通常要在 $pH < 7$ 的条件下使用,最好低于5.5;阴离子表面活性剂:通常是在 $pH > 7$ 的条件下使用,主要包括:脂肪酸盐 $R-COOM$ ,例如肥皂(硬脂酸钠)、松香酸盐 $C_{19}H_{29}COOM$ ,例如歧化松香酸钠、烷基硫酸盐 $ROS_3M$ ,例如十二醇硫酸钠、烷基磺酸盐 $R-SO_3M$ ,例如十六烷基磺酸钠;烷基芳基磺酸盐,其中, $R=C_nH_{2n+1}$ , $n=12\sim 18$ ,乳化效果最好;以及非离子型表面活性剂:一般可分为聚氧化乙烯的烷基或芳基酯或醚和环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物两类,其中,聚氧化乙烯的烷基或芳基酯或醚类,烃基的碳原子数大约为8~9;行值为2~100;一般为5~50,环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物的相对分子质量通常为2000~8000;其中环氧乙烷组分占40%~80%。由此,具有较好的乳化效果,能够形成稳定、液滴粒径分布均匀的乳液,有利于提高获得的阻燃相变微胶囊的单分散性。

[0033] 根据本发明的实施例,引发剂的种类不受特别限制,只要能够有效引发单体发生聚合反应即可。在本发明的一些实施例,引发剂可以为水溶性引发剂,具体地,可以为过硫酸钾。由此,能够有效引发单体进行反应,进而有效包覆相变材料,形成由高分子材料为壳层、相变材料为核的阻燃相变微胶囊。

[0034] 根据本发明的实施例,在第二混合液中,乳化剂、引发剂和水的质量比为(5~15):(0.04~0.08):(70~90)。其中,乳化剂以乳化剂的水溶液形式提供。发明人经过大量实验和

反复验证发现,在上述比例范围内将乳化剂、引发剂和水混合,能够获得性能优于其他比例范围的阻燃相变微胶囊。

[0035] S300:利用微量注射泵将第一混合液和第二混合液混合,得到乳液。

[0036] 微量注射泵(简称微量泵)是一种新型泵力仪器,可以将少量流体精确、微量、均匀、持续地输出。在本发明的实施例中,参照图2,采用的微量注射泵具有微通道一、微通道二和微通道三,通过微量注射泵将第一混合液压入微通道一,将第二混合液压入微通道二,然后,第一混合液和第二混合液在微通道三中混合,在出口可收集得到乳液。在该步骤中,通过注射泵可以将第一混合液和第二混合液精确、微量、均匀、持续地泵入微通道内,操作便捷、定时、定量,且可以根据实际需要随时调整第一混合液和第二混合液精确定量混合,由此得到液滴粒径分布均匀的乳液,进而有利于提高阻燃相变微胶囊的单分散性,从而提高阻燃相变微胶囊应用于动力电池时的使用效果。

[0037] 根据本发明的实施例,在步骤S300中,可以将第一混合液和第二混合液按照质量比为(6~10):(80~96)的比例混合。由此,各原料可以以最合适的比例混合,获得性能稳定、分散均匀的乳液,有利于提高阻燃相变微胶囊的单分散性,从而提高阻燃相变微胶囊应用于动力电池时的使用效果。

[0038] S400:使乳液在预定温度下反应,得到阻燃相变微胶囊。

[0039] 根据本发明的实施例,在该步骤中,上述预定温度高于相变材料和阻燃剂的熔点。根据本发明的优选实施例,预定温度可以为50~85摄氏度。由此,能够使得反应原料在最合适的温度条件下进行反应,获得性能理想的阻燃相变微胶囊。

[0040] 根据本发明的一些实施例,在该步骤中,可以于惰性气氛下,使乳液反应6~10小时。由此,惰性气氛可以有效保护反应进行,不发生氧化等副反应,反应6~10小时既能够保证反应完全进行,提高原料的利用率,又不会因反应时间过长而造成时间浪费。其中,惰性气氛不受特别限制,包括但不限于氦气、氮气或其混合等,出于成本的考虑,可以采用氮气气氛。在本发明的一个具体实施例中,可以于氮气氛围下,使乳液反应8小时。

[0041] 发明人发现,利用该方法能够快速有效地制备获得阻燃相变微胶囊,操作简单、方便,容易控制,适合工业化生产,并且得到的阻燃相变微胶囊粒径分布均匀,具有良好的单分散性,相同质量的阻燃相变微胶囊热焓值分布均匀,以及理想的阻燃性能等特性,能够有效用于动力电池系统的热管理,不仅能够实现智能热管理的效果,还可以克服相同质量的微胶囊热焓值分布不均匀,实际应用时难以估算相变微胶囊的用量的问题,同时可以大大提高动力电池的安全性。

[0042] 在本发明的另一方面,本发明提供了一种阻燃相变微胶囊。根据本发明的实施例,该阻燃相变微胶囊是通过前面所述的制备阻燃相变微胶囊的方法制备的。发明人发现,根据本发明实施例的阻燃相变微胶囊粒径分布均匀,单分散性较好,相同质量的阻燃相变微胶囊热焓值分布均匀,阻燃性能理想,能够有效用于动力电池系统的热管理,不仅能够实现智能热管理的效果,还可以克服相同质量的微胶囊热焓值分布不均匀,实际应用时难以估算相变微胶囊的用量的问题,同时可以大大提高动力电池的安全性。

[0043] 在本发明的再一方面,本发明提供了一种动力电池。根据本发明的实施例,该动力电池包括前面所述的阻燃相变微胶囊。该阻燃相变微胶囊用于对动力电池进行热管理。前面所述的方法和阻燃相变微胶囊的所有特征和优点均适用于该动力电池,在此不再一一赘

述。

[0044] 下面详细描述本发明的实施例。

[0045] 实施例1:

[0046] 将5g相变温度为25℃的石蜡加热到50℃,加入1g氯化石蜡,2g苯乙烯,1g二乙烯基苯,混合均匀,得到的混合液作为混合液一。

[0047] 将10g乳化剂的水溶液加入81g水中,加入水溶性引发剂过硫酸钾0.06g,得到的混合液作为混合液二。

[0048] 将上述得到的混合液一和混合液二用微量注射泵注入微量通道一和二,控制注入的流速分别为50 $\mu$ L/min,100 $\mu$ L/min。

[0049] 接收混合液一和二混合后形成的乳液,并将乳液升温至70℃,氮气条件下反应8h,即可得到阻燃相变微胶囊。

[0050] 利用激光粒度仪检测获得的阻燃相变微胶囊的粒径,所制备的相变微胶囊粒径为大约350微米,且单分散性较好。

[0051] 实施例2:

[0052] 将6g碳原子数为12~25的烷烃混合物加热至熔融,加入0.5g氯化石蜡,1g丙烯酸酯,0.5g二甲基丙烯酸乙二醇酯,混合均匀,得到的混合液作为混合液一。

[0053] 将15g乳化剂的水溶液加入70g水中,加入水溶性引发剂过硫酸钾0.08g,得到的混合液作为混合液二。

[0054] 将上述得到的混合液一和混合液二用微量注射泵注入微量通道一和二,控制注入的流速分别为25 $\mu$ L/min,150 $\mu$ L/min。

[0055] 接收混合液一和二混合后形成的乳液,并将乳液升温至100℃,氮气条件下反应10h,即可得到阻燃相变微胶囊。

[0056] 利用激光粒度仪检测获得的阻燃相变微胶囊的粒径,所制备的相变微胶囊粒径为大约350微米,且单分散性较好。

[0057] 实施例3:

[0058] 将4g相变温度为25℃的石蜡加热到50℃,加入1.5g氯化石蜡,3g甲基丙烯酸甲酯,1.5g二乙烯基苯,混合均匀,得到的混合液作为混合液一。

[0059] 将5g乳化剂的水溶液加入90g水中,加入水溶性引发剂过硫酸钾0.04g,得到的混合液作为混合液二。

[0060] 将上述得到的混合液一和混合液二用微量注射泵注入微量通道一和二,控制注入的流速分别为15 $\mu$ L/min,75 $\mu$ L/min。

[0061] 接收混合液一和二混合后形成的乳液,并将乳液升温至50℃,氮气条件下反应6h,即可得到阻燃相变微胶囊。

[0062] 利用激光粒度仪检测获得的阻燃相变微胶囊的粒径,所制备的相变微胶囊粒径为大约350微米,且单分散性较好。

[0063] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不必针对的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任

一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外,在不相互矛盾的情况下,本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

[0064] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例,可以理解的是,上述实施例是示例性的,不能理解为对本发明的限制,本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

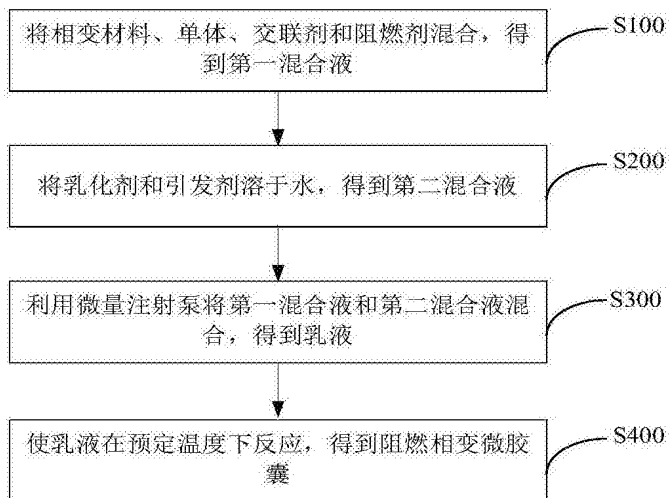


图1

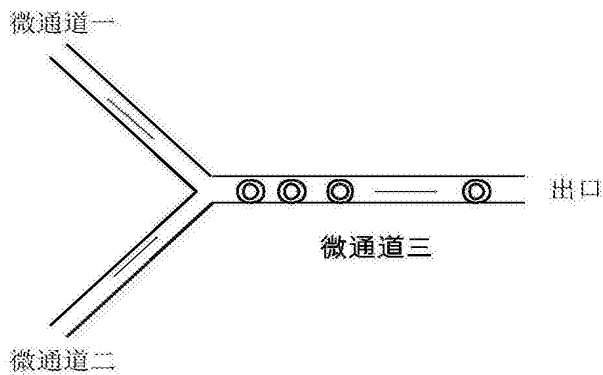


图2