



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109233302 A

(43)申请公布日 2019.01.18

(21)申请号 201710519309.5

(22)申请日 2017.06.30

(71)申请人 航天特种材料及工艺技术研究所
地址 100074 北京市丰台区云岗北里40号
院1-8

(72)发明人 刘妍 张雅倩 李德里

(51)Int.Cl.

C08L 91/06(2006.01)

C08L 23/06(2006.01)

C08L 53/02(2006.01)

C08K 7/24(2006.01)

B29C 48/92(2019.01)

C09K 5/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54)发明名称

一种相变复合材料、制备方法及使用

(57)摘要

本发明提出一种相变复合材料、制备方法及使用,包括石蜡粉末、膨胀石墨粉末、聚乙烯颗粒和SEBS。本发明采用特殊配比的材料体系,克服了现有相变储能材料热导率低,在实际应用中需要封装以防泄漏的缺陷,大大提高了热管理效能,拓宽了相变储能材料的推广应用范围。

1. 一种相变复合材料,其特征在于:包括石蜡粉末、膨胀石墨粉末、聚乙烯颗粒和SEBS,各组份质量份数如下:

石蜡粉末	60 ~ 80
膨胀石墨粉末	5 ~ 10
聚乙烯颗粒	6 ~ 25
SEBS	5 ~ 10

所述的各组份质量分数中石蜡粉末、膨胀石墨粉末、聚乙烯颗粒和SEBS的质量份数为100份。

2. 根据权利要求1所述的一种相变复合材料,其特征在于:所述的石蜡为熔点不低于40℃的固体石蜡。

3. 根据权利要求1所述的一种相变复合材料,其特征在于:所述的膨胀石墨粉末的膨胀率不低于100mL/g。

4. 根据权利要求1所述的一种相变复合材料,其特征在于:所述的相变复合材料还包括阻燃剂,其用量为石蜡粉末、膨胀石墨粉末、聚乙烯颗粒和SEBS总质量的10~15%。

5. 根据权利要求4所述的一种相变复合材料,其特征在于:所述的阻燃剂为十溴二苯醚、萘烯树脂或三氧化二锑的一种或几种混合。

6. 一种相变复合材料的制备方法,其特征在于,通过以下步骤实现:

第一步,原材料准备,

按如下质量份数称取石蜡粉末、膨胀石墨粉末、聚乙烯颗粒、SEBS和阻燃剂,

石蜡粉末	60 ~ 80
膨胀石墨粉末	5 ~ 10
聚乙烯颗粒	6 ~ 25
SEBS	5 ~ 10

所述的各组份质量分数中石蜡粉末、膨胀石墨粉末、聚乙烯颗粒和SEBS的质量份数为100份;

第二步,一次混料,

将上述石蜡粉末、膨胀石墨粉末、SEBS和一部分聚乙烯颗粒混合均匀,得到一次混合粉料,这部分聚乙烯颗粒的质量为聚乙烯颗粒总质量的1/2~2/3;

第三步,一次挤出,

将第二步得到的一次混合粉料加入到挤出机中,挤出造粒,得到一次挤出颗粒;

第四步,二次混料,

将第三步得到的一次挤出颗粒与剩余部分的聚乙烯颗粒混合均匀,得到二次混合粉料;

第五步,二次挤出,

将第四步得到的二次混合粉料加入到挤出机中,挤出造粒,得到相变复合材料颗粒料。

7. 根据权利要求6所述的一种相变复合材料的制备方法,其特征在于:所述的二次挤出

工艺温度要高于一次挤出工艺温度。

8. 根据权利要求6所述的一种相变复合材料的制备方法,其特征在于:所述的相变复合材料还包括阻燃剂,其用量为石蜡粉末、膨胀石墨粉末、聚乙烯颗粒和SEBS总质量的10~15%,所述的阻燃剂在第二步的一次混料中添加。

9. 一种挤出工艺制备的相变复合材料颗粒料,包括质量百分比60~80%的石蜡粉末、5~10%的膨胀石墨粉末、6~25%的聚乙烯颗粒和5~10%的SEBS,作为电池热管理介质使用。

10. 根据权利要求9所述的挤出工艺制备的相变复合材料颗粒料,根据锂电池组的形态,采用注射或热压成型所需相应形状将每个电池包裹或间隔起来进行热量管理。

一种相变复合材料、制备方法及使用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种相变复合材料、制备方法及使用,特别是涉及一种用于电池热管理的相变复合材料、制备方法及使用,属于相变材料技术领域。

背景技术

[0002] 在当今能源短缺、环境污染、气候变暖的恶劣条件下,发展新能源汽车对解决能源和环境系统问题以及提高国家的综合能力具有非常重要的意义。2016年上半年我国新能源汽车产销分别达21.5万辆和20.7万辆,同比分别增长达120%和123%,已经逐步打开巨大的民众市场,未来新能源汽车的需求将达到井喷式增长。但阻碍新能源汽车发展的因素之一就是电池的安全性,近年来由于动力电池起火或爆炸引起的事故屡见报道。锂电池电解液中的碳酸酯具有较高的熔点,一般当温度低于 -20°C ,电池不能正常工作;当温度过高时,电池隔膜会熔融造成短路引发电池起火或爆炸等安全问题。目前动力电池的使用温度在 $-20^{\circ}\text{C}\sim+60^{\circ}\text{C}$,只有保持适宜温度,电池才能发挥最佳性能。作为新能源汽车的主要动力源,动力电池将几十度甚至上百度的电集中在一个小容器中,在这种情况下保证电池安全性不仅需要高质量的正极材料、负极材料、隔膜、电解液等电池原材料,同时更应开展电池热管理的技术研究。

[0003] 电池热管理是根据温度对电池性能的影响,结合电池的电化学特性与产热机理,基于电池的最佳充放电温度区间,通过合理的设计解决电池在温度过高或过低情况下工作而引起热散逸或热失控问题,以提高电池的整体性能。传统的电池热管理方式有空气冷却和液体冷却。但各有优劣,空气冷却较液体冷却设计简单、成本较低、维护容易、寿命较长、装配简单;液体冷却较空气冷却传热效率高、温度均匀性好。而相变复合材料特有的储能特点为电池的选材设计提供了一种新型材料,使用相变复合材料不但将前两者优势集于一身,还将温度均匀性控制在电芯级,大大提高了电池的使用寿命。

[0004] 相变材料是一种在发生相变时能够吸收或放出热量而本身温度不变或变化不大的材料。最为典型的相变材料石蜡因具有储热密度大、几乎不过冷、蒸气压低、热化学稳定性好且能自成核等优点,而成为中、低温储热技术中广泛应用的相变储热材料。相变材料通过添加不同成分的其他材料改善其特性的复合材料为相变复合材料。

[0005] 相变复合材料使用时不断地将锂电池组内部产生的热量吸收传导,不但可以确保电池组在安全可控的温度环境下工作,同时使每一颗锂电芯温度分布均匀,降低电芯内部温差,提升电池组工作效能,延长电池组循环使用寿命,提高电池的安全性能。

[0006] 但单一的相变材料石蜡作为电池热管理介质使用时由于导热率不高、换热性能差以及吸热时存在固-液相变转化,因此还需解决传热和封装的技术问题。目前已有的专利或技术在使用石蜡作为电池热管理介质时在封装技术问题上均采用外套壳体的思路。这样增加了传热介质与相变材料之间的热阻,降低了传热效率,增加了成本,从而限制了它的推广应用。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于克服现有技术不足,提供一种高传热率、无需封装、加工简单的相变复合材料、制备方法及使用。

[0008] 本发明的技术方案:一种相变复合材料,包括石蜡粉末、膨胀石墨粉末、聚乙烯颗粒和SEBS,各组份质量份数如下:

	石蜡粉末	60~80
[0009]	膨胀石墨粉末	5~10
	聚乙烯颗粒	6~25
	SEBS	5~10

[0010] 所述的各组份质量分数中石蜡粉末、膨胀石墨粉末、聚乙烯颗粒和SEBS的质量份数为100份。

[0011] 所述的石蜡为熔点不低于40℃的固体石蜡。

[0012] 本发明通过膨胀石墨丰富的孔隙结构和较大的比表面积充分吸附石蜡,使石蜡在发生固-液相变时未有液体石蜡渗出,同时大大提高石蜡传热效率,能够缓解电池温度的大幅度波动。膨胀石墨粉末的膨胀率对吸附石蜡的能力有一定影响,若膨胀率太低,需要添加更多的膨胀石墨粉末,而添加过多膨胀石墨粉末则会影响相变复合材料绝缘性,因此膨胀石墨粉末的膨胀率最好不要低于100mL/g,优选不低于150mL/g。若膨胀石墨添加太少,不能充分发挥其吸附石蜡的作用,若其添加太多,则会影响绝缘性,在本发明要求的范围内变化,对相变复合材料绝缘性和热性能影响不大。

[0013] 所述的SEBS为热塑性橡胶聚苯乙烯-聚乙烯-聚丁烯-聚苯乙烯的简称。SEBS的添加可以进一步吸附石蜡,防止其吸热溶化渗出以弥补若膨胀石墨添加过多而影响相变复合材料绝缘性的不足。SEBS对石蜡的吸附能力要小于膨胀石墨,只是对膨胀石墨用量的弥补,SEBS添加量若太多,则相变复合材料中的石蜡含量较低,从而影响相变复合材料的热性能。本发明给出了膨胀石墨和SEBS的优选配比,在此范围内能保证两者对石蜡吸附,避免液体石蜡渗出。

[0014] 所述的聚乙烯为高密度聚乙烯,能够定型石蜡、省去封装,聚乙烯相比其它聚合物基树脂与石蜡相容性最高,能够提高石蜡强度,且最适宜采用挤出工艺。聚乙烯添加量太低,无法完全定型石蜡,添加量太高,造成相变复合材料中的石蜡量过低,影响热性能。根据所需的相变复合材料的性能,在本发明要求范围内选择添加量。

[0015] 所述的相变复合材料还包括适量的阻燃剂。

[0016] 所述的阻燃剂为本领域常规使用的种类,只要起阻燃作用且对相变复合材料不会造成不利影响的种类均可;优选十溴二苯醚、萘烯树脂或三氧化二锑一种或几种混合;最优选三者结合使用。阻燃剂的用量根据实际生产调整,一般其添加量为石蜡粉末、膨胀石墨粉末、聚乙烯颗粒和SEBS总质量的10~15%。

[0017] 本发明通过确定原材料的最佳配比关系,使材料体系在挤出时处于较好的粘流状态、具有一定的定型强度,实现了相变复合材料的挤出改性及批量水下造粒。各组分的变化

对相变复合材料的焓值、导热率、强度亦有一定的影响,本领域技术人员根据所需相变复合材料的具体性能要求,在上述要求配比范围内进行选择。

[0018] 一种相变复合材料的制备方法,通过以下步骤实现:

[0019] 第一步,原材料准备,

[0020] 按如下质量份数称取石蜡粉末、膨胀石墨粉末、聚乙烯颗粒、SEBS和阻燃剂,

石蜡粉末 60~80

膨胀石墨粉末 5~10

[0021] 聚乙烯颗粒 6~25

SEBS 5~10

阻燃剂 适量

[0022] 所述的各组份质量分数中石蜡粉末、膨胀石墨粉末、聚乙烯颗粒和SEBS的质量份数为100份;

[0023] 第二步,一次混料,

[0024] 将上述石蜡粉末、膨胀石墨粉末、SEBS、阻燃剂和一部分聚乙烯颗粒混合均匀,得到一次混合粉料,这部分聚乙烯颗粒的质量为聚乙烯颗粒总质量的1/2~2/3;

[0025] 第三步,一次挤出,

[0026] 将第二步得到的一次混合粉料加入到挤出机中,挤出造粒,得到一次挤出颗粒;

[0027] 本步骤的挤出造粒工艺为本领域公知技术,本领域技术人员根据实际生产进行调整。也可采用本发明优选工艺,主机螺杆加热温度从机头至喂料口的十个区域温度依次为110~130℃,110~130℃,110~130℃,100~120℃,100~120℃,90~110℃,90~110℃,70~90℃,50~70℃,30~50℃;机头温度110~130℃;开车阀温度110~130℃;过渡板温度110~130℃;

[0028] 第四步,二次混料,

[0029] 将第三步得到的一次挤出颗粒与剩余部分的聚乙烯颗粒混合均匀,得到二次混合粉料;

[0030] 第五步,二次挤出,

[0031] 将第四步得到的二次混合粉料加入到挤出机中,挤出造粒,得到相变复合材料颗粒。

[0032] 本步骤的挤出造粒工艺为本领域公知技术,本领域技术人员根据实际生产进行调整。也可选择本发明的优选工艺,主机螺杆加热温度从机头至喂料口的十个区域温度依次为140~160℃,140~160℃,140~160℃,130~150℃,130~150℃,120~140℃,120~140℃,100~120℃,80~100℃,60~80℃;机头温度140~160℃;开车阀温度140~160℃;过渡板温度140~160℃。

[0033] 所述的二次挤出工艺温度要高于一次挤出工艺温度。

[0034] 所述的挤出造粒后要进行烘干处理,此步骤为本领域公知技术,一般在通风橱中,抽风除湿不少于12h。

[0035] 本发明为保证相变复合材料中的各组份材料混合均匀、化学反应或物理反应充

分,将挤出工艺分为两次进行。两次挤出工艺的基础上,将聚乙烯分为两次添加的作用有二:一是挤出温度由低至高过渡,减少温度较高对材料性能的老化影响;二是聚乙烯分次添加可以延长高分子链与石蜡的交联反应,使得两者融合更为充分、性能更为均匀。二次挤出时聚乙烯含量增加,应适当提高挤出温度以适应聚乙烯的熔点。

[0036] 一种挤出工艺制备的相变复合材料颗粒料,包括质量百分比60~80%的石蜡粉末、5~10%的膨胀石墨粉末、6~25%的聚乙烯颗粒和5~10%的SEBS,作为电池热管理介质使用。

[0037] 所述的挤出工艺制备的相变复合材料颗粒料,根据锂电池组的形态,注射或热压成型所需相应形状将每个电池包裹或间隔起来进行热量管理。如在圆形锂电池组中,将相变复合材料颗粒料通过注射或热压成型为蜂窝煤形状,将每个圆柱电池置于蜂窝煤孔中包裹起来,当电池温度过高时,相变材料吸热并通过膨胀石墨迅速将热量均匀传导出去防止电池温度过高。当环境温度过低时,包裹在电池周围的相变复合材料能够起到隔冷作用,防止热量散失;在方形锂电池组中,将相变复合材料颗粒料通过注射或热压成型为片状,置于两个锂电芯之间,起到绝缘和吸热作用。

[0038] 本发明通过采用添加膨胀石墨提高传热效率,采用添加聚合物基树脂(聚乙烯)使之定型避免封装防止泄露。膨胀石墨由于其自身的物质形态,除了具有鳞片石墨、泡沫石墨、碳纤维等材料的优点,其特有的较大比表面积、较高的表面活性和独特的网格状空隙结构等特点使之既可以作为相变材料的载体,又能作为相变材料的导热增强剂。聚合物基树脂作为高分子材料为基体,相变材料分散其中形成储能材料,这种相变材料在发生相变前后均呈固态,形体不变。采用此种储能材料可以直接定型,避免壳体形式的封装,使储能材料直接与电芯接触,大大提高了热管理效能。另外本发明运用挤出工艺可以将复合材料之间的化学或物理反应强化,使得相变复合材料的焓值、导热率、强度、绝缘性、阻燃性更加优异,这类经过挤出改性的相变复合材料对电池的热管理性能将更为高效。

[0039] 本发明与现有技术相比的有益效果:

[0040] (1) 本发明采用特殊配比的材料体系,克服了现有相变储能材料热导率低,在实际应用中需要封装以防泄漏的缺陷,大大提高了热管理效能,拓宽了相变储能材料的推广应用范围;

[0041] (2) 本发明采用挤出工艺,可提高相变复合材料混料均匀度,可强化各组份材料的化学反应或物理反应;

[0042] (3) 本发明相变复合材料为挤出颗粒料,在后续使用时,加工方便,可以采用注射或热压成型成所需形状;

[0043] (4) 本发明将相变复合材料应用于电池热管理的结构件上,可以进一步控制电池组内部的峰值温度,避免热失控;均衡电池组内部温度,平衡电芯温度差;提升电池组工作效能,延长放电时间;提升电池组循环寿命;提高电池安全可靠性能。

具体实施方式

[0044] 下面结合具体实例对本发明进行详细说明。

[0045] 实施例1

[0046] 本发明选用的挤出机型号为TSE35PLUS,螺杆直径35.6mm,螺杆长径比40,螺杆加

热区十个。

[0047] 具体成型方法如下：

[0048] 1、一次混料

[0049] 按照重量比例将60份石蜡粉末、7份膨胀石墨粉末、25份聚乙烯颗粒的基础上减半、8份SEBS、12份阻燃剂加入高速混料机内50℃高速混和30min，得到混合粉料。

[0050] 2、一次挤出

[0051] 将得到的一次混合粉料加入到挤出机喂料筒中。接通电源、气源和水源，设定主机螺杆加热温度从机头至喂料口的十个区域温度依次为120℃，120℃，120℃，110℃，110℃，100℃，100℃，80℃，60℃，40℃；机头温度120℃；开车阀温度120℃；过渡板温度120℃；各区加热温度达到设定值后保持30min；依次开启油泵、水泵和主机；主机螺杆转速由0缓慢调整至200rpm；开启并设定给料速度5kg/h；待机头有物料排出后再缓慢升高主机螺杆转速，使喂料速度与主机螺杆转速相匹配，调节时随时密切注意主机电流指示，使主机电流不超过设备额定电流并保持在20A左右；对合水下切粒机，设定水下切粒机刀头接触压力8kg；水下切粒机转速500rpm；挤出并造粒得到颗粒料。

[0052] 3、烘干

[0053] 将一次挤出造粒得到的颗粒料平铺在通风橱中，平铺厚度2cm左右，抽风除湿12h。

[0054] 4、二次混料

[0055] 称量干燥颗粒料与剩余的聚乙烯颗粒加入高速混料机50℃高速混和30min，得到二次混合粉料。

[0056] 5、二次挤出

[0057] 将二次混合粉料加入到挤出机喂料筒中，设定主机螺杆加热温度从机头至喂料口的十个区域温度依次为150℃，150℃，150℃，140℃，140℃，130℃，130℃，110℃，90℃，70℃；机头温度150℃；开车阀温度150℃；过渡板温度150℃；各区加热温度达到设定值后保持30min；依次开启油泵、水泵和主机；主机螺杆转速由0缓慢调整至200rpm；开启并设定给料速度10kg/h；待机头有物料排出后再缓慢升高主机螺杆转速，使喂料速度与主机螺杆转速相匹配，调节时随时密切注意主机电流指示，使主机电流不超过设备额定电流并保持在20A左右；对合水下切粒机，设定水下切粒机刀头接触压力10kg；水下切粒机转速500rpm；挤出并造粒得到颗粒料。

[0058] 6、烘干

[0059] 将二次挤出颗粒料平铺在通风橱中，平铺厚度2cm左右，抽风除湿12h，得到相变复合材料颗粒料。

[0060] 采用本发明提出的挤出温度，一次挤出的颗粒料各组分间结合充分、均匀，经过水下切粒水中残料较少，颗粒料大小均匀、圆滑有光泽，适用注射或热压成型。二次挤出时适当提高挤出温度更是有利于聚乙烯与一次挤出料的均匀混合，减少切粒时的水中残料。

[0061] 将本实施例得到相变复合材料颗粒料热压成型得到5mm厚的片材，对其进行性能测试，具体性能见表1。

[0062]

	实施例1	实施例2	实施例3
焓值J/g	100.45	131.07	158.45

导热率W/(m·K)	3.4	4.1	4.9
强度MPa	11.7	4.61	2.74
绝缘性Ω	>10 ⁷	10 ⁷	10 ⁶
阻燃性UL94	E0	E0	E0

[0063] 具体性能测试方法:焓值采用标准差示扫描量热法(DSC);弯曲强度采用测试标准:GB/T9341-2008《塑料弯曲性能的测定》(测试样品尺寸:15mm×95mm×5mm);导热率采用测试标准:ASTM E1530-2006《Standard Test Method for Evaluating the Resistance to Thermal Transmission of Materials by the Guarded Heat Flow Meter Technique》(测试样品尺寸:直径为50.8mm、厚度为5mm的圆片);绝缘性采用标准兆欧表测试方法;阻燃性采用UL94标准。

[0064] 实施例2

[0065] 重量比例70份石蜡粉末、8份膨胀石墨粉末、13份聚乙烯颗粒、9份SEBS、14份阻燃剂。一次挤出设定加热温度从机头至喂料口的十个区域温度依次为110℃,110℃,110℃,100℃,100℃,90℃,90℃,70℃,50℃,30℃;机头温度110℃;开车阀温度110℃;过渡板温度110℃;设定水下切粒机刀头接触压力6kg;二次挤出设定加热温度从机头至喂料口的十个区域温度依次为140℃,140℃,140℃,130℃,130℃,120℃,120℃,100℃,80℃,60℃;机头温度140℃;开车阀温度140℃;过渡板温度140℃;设定水下切粒机刀头接触压力8kg;其它步骤同实施例1。

[0066] 将本实施例得到相变复合材料颗粒料热压成型得到5mm厚的片材,对其进行性能测试,具体性能见表1。

[0067] 实施例3

[0068] 重量比例80份石蜡粉末、9份膨胀石墨粉末、6份聚乙烯颗粒、5份SEBS、14份阻燃剂。

[0069] 具体制备步骤同实施例1。

[0070] 将本实施例得到相变复合材料颗粒料热压成型得到5mm厚的片材,对其进行性能测试,具体性能见表1。

[0071] 本发明未详细说明部分为本领域技术人员公知技术。