

SiO₂ 基复合相变微胶囊的制备及其在电池热管理中的应用研究

谭俊华*, 朱德伟, 孙葳喆, 蔚畅, 薛利杰
(太原工业学院材料工程系, 山西 太原 030008)

摘要:研究了 3 种沉淀剂对合成 SiO₂ 基复合相变微胶囊的形貌特征和相变储热性能的影响。通过红外光谱仪 (FT-IR)、X 射线衍射仪、导热系数测定仪等对 SiO₂ 基复合相变微胶囊的组成、结构和导热性能进行分析。结果表明,正十八烷与 SiO₂ 壳材仅是物理结合,两者并未发生化学反应;当沉淀剂为盐酸时所制备的 SiO₂ 基复合相变微胶囊分散性良好,包覆率和储能效率可达 69%,导热系数提高近 50%。SiO₂ 基复合相变微胶囊对锂离子电池组热管理测试结果表明,微胶囊能有效控制电池组的表面温度,且温度波动范围小。

关键词:沉淀剂; SiO₂ 基复合相变微胶囊; 相变储热性能; 热管理

中图分类号: TQ316.4+1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)12-0166-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.12.030

Preparation of SiO₂ based composite phase change microcapsules and application in thermal management of batteries

TAN Jun-hua*, ZHU De-wei, SUN Wei-zhe, WEI Chang, XUE Li-jie

(Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: The effects of three kinds of precipitant on the morphology and heat storage properties of SiO₂ based composite microcapsules are studied. The composition, structure and thermal conductivity of SiO₂ composite phase change microcapsules are analyzed through infrared spectrometer FT-IR, X-ray diffractometer, thermal conductivity tester and other characterization methods. Results show there is physical combination only between noctadecane and SiO₂ shell, without chemical reaction happening. SiO₂ composite phase change microcapsules prepared with hydrochloric acid as the precipitator have good dispersion performance, both their coating rate and energy storage efficiency can reach 69%, and the thermal conductivity can be increased by nearly 50%. Thermal management test for Li-ion battery with SiO₂-based composite phase change microcapsules shows that the microcapsules can effectively control the surface temperature of the battery pack, and the temperature fluctuation range is small.

Key words: precipitant; SiO₂ composite phase change microcapsules; phase change energy storage property; thermal management

相变材料是指在相变过程中可吸收或释放大能量的一类材料,由于相变材料的热容较大,能使相变材料长时间保持在相变温度附近,从而达到储热控温的作用,常用于余热利用、建筑节能和缓解电子元件热负荷高等的温控领域中^[1-3]。最早由美国学者 Al-Hallaj 等将相变材料用于电池的热管理中^[4],此后国内外许多学者纷纷开展该领域的研究。Khateeb 等^[5]将相变材料负载在泡沫铝上,然后附在电池模块上的鳍片,模拟温度变化对电池工作性能的影响。Pradyumna 等^[6]将石墨烯加入到碳氢化合物相变材料中,显著降低电池组内的温升。张国庆等^[7]将膨胀石墨加入相变芯材中,提高相变材料的导热性能,改善电池组的工作性能。Wu 等^[8]制

备了形态稳定的膨胀石墨(EG)/硬脂酸(SA)复合相变材料,并制成了一种先进的形态稳定模块化储能单元,并对其热性能进行了评价。然而相变材料在使用过程中还存在液体相变材料易泄露、体积稳定性差等问题^[9-11]。相变微胶囊技术是将相变材料用其他有机或无机材料包覆起来形成的微/纳米颗粒,形成较稳定的核壳型结构,能有效解决上述问题,是目前一个重要的研究方向。

无机二氧化硅壳材能较好地解决有机壳材的力学性能和热稳定性较低的缺点,且成本低廉,是目前研究较广的材料。尉菁华等^[12]以棕榈酸为芯材、正硅酸乙酯 TEOS 为硅源,采用原位缩合制备相变微胶囊,显著提升了相变芯材的热稳定性。Chen 等^[13]

收稿日期:2024-03-04;修回日期:2024-09-25

基金项目:2022 年和 2023 年国家级大学生创新创业项目(GK2022235, GK2023009)

作者简介:谭俊华(1982-),女,硕士,副教授,研究方向为相变储能材料,通讯联系人, junhua_tan@163.com。

采用溶胶-凝胶法以甲基三乙氧基硅烷(MTES)为硅源制备 SiO₂ 壳材,包覆石蜡芯材合成相变微胶囊,测试表征结果表明该相变材料的包裹率和相变储热性能均较高。罗瑞连等^[14]采用更为环保便宜的硅酸钠为硅源、石蜡为芯材、氯化铵为沉淀剂,成功制得具有球状结构的棕榈酸@SiO₂ 相变微胶囊材料,其储热能力和热稳定性均较好。

笔者以正十八烷为芯材、硅酸钠为硅源,采用化学沉淀法制备正十八烷@SiO₂ 复合相变微胶囊储能材料,研究了不同沉淀剂对相变材料储热性能的影响,并将合成的相变材料置于电池组工作空间中组成电池单元,测试不同放电速率下电池组的温度变化情况。采用相变微胶囊材料进行电池组的温度热管理,对于实现高效率的热能储存和利用具有重要意义^[15]。

1 实验部分

1.1 原材料

正十八烷、九水合硅酸钠、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、聚氧乙烯辛基苯酚醚-10(OP-10),上海麦克林生化科技股份有限公司生产。盐酸、硫酸和氯化铵溶液,国药集团化学试剂有限公司生产,以上试剂均为分析纯。

1.2 SiO₂ 基复合相变微胶囊的制备工艺

取一定质量的表面活性剂 CTAB 和 OP-10 混合后倒入锥形瓶中,倒入一定浓度的沉淀剂溶液 100 mL,经磁力搅拌后形成均一的乳液 A,待用;称取一定量的正十八烷放入四颈烧瓶中,在水浴锅温度为 30℃,将乳液 A 用蠕动泵缓慢滴入四口烧瓶溶液中,滴加过程中缓慢搅拌,待滴加完乳化剂后,高速搅拌 45 min,形成稳定均匀的 O/W 溶液。将提前准备好的九水合硅酸钠水溶液缓慢滴入其中,与芯材正十八烷表面的沉淀剂反应形成硅酸凝胶。滴加结束后继续低速搅拌 2 h,使硅酸凝胶逐渐稳定地进行缩聚。反应结束后倒入敞口烧杯中放置 12 h,经数次洗涤除去杂质,真空干燥后得到 SiO₂ 基复合相变微胶囊。

1.3 SiO₂ 基复合相变微胶囊的性能测试

(1)采用 Q20 型差示扫描量热仪测试微胶囊相变材料的相转变温度和相变焓,在 0~50℃ 的温度范围内,且通过 10℃/min 的速率进行升温以及降温,推算出衡量微胶囊相变材料的包裹率(R)、包覆效率(E)^[16]:

$$R = (\Delta H_{\text{熔融,PCM}} / \Delta H_{\text{熔融,正十八烷}}) \times 100\% \quad (1)$$

$$E = (\Delta H_{\text{熔融,PCM}} + \Delta H_{\text{结晶,PCM}}) / (\Delta H_{\text{熔融,正十八烷}} + \Delta H_{\text{结晶,正十八烷}}) \quad (2)$$

式中: $\Delta H_{\text{熔融,PCM}}$ 和 $\Delta H_{\text{结晶,PCM}}$ 分别为制备获得的相变微胶囊的熔化焓值和凝固焓值; $\Delta H_{\text{熔融,正十八烷}}$ 和 $\Delta H_{\text{结晶,正十八烷}}$ 分别为正十八烷的熔化焓值和凝固焓值。

(2)利用 JSM-7200F 型扫描电镜对 SiO₂ 基复合相变微胶囊的微观表面形貌进行表征。利用 TENSOR37 型傅里叶变换红外光谱表征 SiO₂ 基复合相变微胶囊的官能团组成。利用 BrukerD8X 型 X 射线衍射分析合成 SiO₂ 基复合相变微胶囊材料的矿物组成。测试条件为:电压为 40 kV,电流为 30 mA,衍射角为 10~70°。

(3)利用 Hot Disk TPS 2500S 导热系数仪测试导热系数,测试温度选择 20℃ 和 30℃,根据《ISO22007-2 标准瞬态平板热源法》进行测试。

(4)采用 BTS-6V/100A 单通道电池检测设备测试其在高温条件下 1 C 和 3 C 放电倍率下锂离子电池组表面温度随时间的变化情况,评价 SiO₂ 基复合相变微胶囊材料对电池组热管理的效果。测试条件和实验装置如图 1 所示。

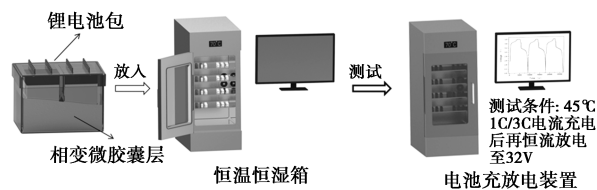
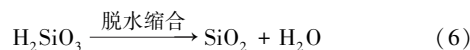
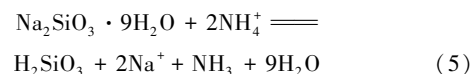
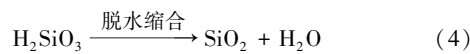
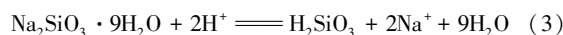


图 1 填充 SiO₂ 基复合相变微胶囊的锂离子电池组进行充放电测试示意图

2 试验结果与分析

2.1 不同沉淀剂制备相变微胶囊材料

采用化学沉淀法制备 SiO₂ 基复合相变微胶囊材料,二氧化硅壁材由九水合硅酸钠与沉淀剂反应制得,反应方程式如下:



沉淀剂选择盐酸、硫酸、氯化铵 3 种。采用氯化铵为沉淀剂时,由于氯化铵是一种强酸弱碱盐,释放出 H⁺ 的速率较缓慢,使得芯材表面的氢离子浓度较低,沉淀反应时形成 SiO₂ 壳材的速率减慢。虽然芯

材正十八烷的性能稳定,但壳材的形成速率减慢,同时溶液中的 NH_4^+ 和 Na^+ 形成双电层,使粒子之间发生团聚的引力大大降低,壳材不易形成,导致合成失败。后实验过程中加大了氯化铵溶液的浓度,但合成的复合相变微胶囊团聚现象较严重,包覆率仅为 50% 左右。

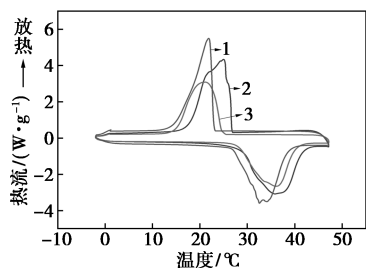
当采用盐酸为沉淀剂时,当 H^+ 浓度为 1.0 mol/L 时,制备 SiO_2 壳材的硅酸凝胶的缩聚速率与其胶束液滴在芯材表面沉积的速率基本一致,形成的相变材料的壳材较为光滑致密,颗粒较细小,其包覆率最高可达 68%; 储能效率为 69.6%。

当硫酸为沉淀剂时,即使 H^+ 浓度也为 1.0 mol/L,但由于释放 H^+ 速率较盐酸为沉淀剂时快,会加快硅酸凝胶壳材聚合反应速度,过大的聚合速度会使 SiO_2 粒子的生成速率过大,容易产生团聚和大粒径现象。盐酸为沉淀剂时合成的复合相变微胶囊的形貌特点相吻合。

正十八烷和不同沉淀剂制备的 SiO_2 基相变微胶囊的相变性能如表 1 所示。由表 1 中可以看出,经 SiO_2 包覆后的复合相变微胶囊的相变潜热均有一定程度的降低,且相变温度范围 ($T_{\text{熔融}} - T_{\text{结晶}}$) 变宽,这是 SiO_2 基壳材的包覆限制芯材正十八烷的分子运动所致。不同沉淀剂制备的 SiO_2 基复合相变微胶囊的 DSC 图如图 2 所示。

表 1 不同沉淀剂制备的相变微胶囊的相变性能

试样	沉淀剂 变量	融化过程		结晶过程		包覆 效率 R/%	储能 效率 E/%
		$T_{\text{熔融}} / \text{℃}$	$\Delta H_{\text{熔融}} / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_{\text{结晶}} / \text{℃}$	$\Delta H_{\text{结晶}} / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$		
正十八烷		29.8	226.8	27.2	220.5	—	—
SiO_2 基复合相变微胶囊	盐酸	26.9	154.2	23.4	157.3	68.0	69.6
	硫酸	26.3	132.5	23.1	133.2	58.4	59.4
	氯化铵	27.3	114.4	24.2	114.3	50.5	51.1

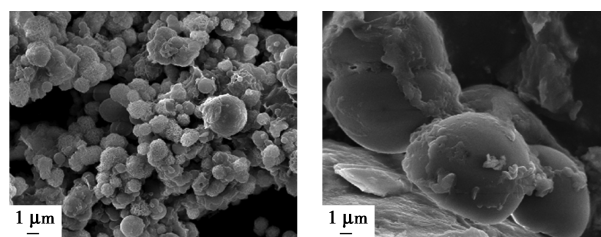


1— H_2SO_4 ; 2— HCl ; 3— NH_4Cl

图 2 不同沉淀剂制备的 SiO_2 基复合相变微胶囊的 DSC 图

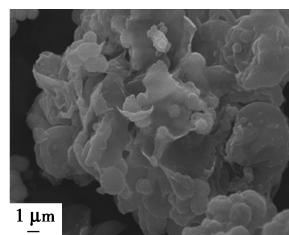
2.2 SiO_2 基复合相变微胶囊扫描电镜分析

不同沉淀剂制备的 SiO_2 基复合相变微胶囊的 SEM 图如图 3 所示。从图 3(a) 中可以看出,有数量较多粒径较均一的类球形颗粒,微胶囊表面光滑度一般,这是由于硅酸凝胶是层层包覆在芯材表面所致。从图 3(b) 中可以看出,在相同倍数下,微胶囊颗粒的粒径则大很多,这一结果既体现在合成的宏观形貌上也体现在微观形貌中。从图 3(c) 中可以看出,球形颗粒较少,有较明显的片状结构的团聚和堆积现象,这是由于未成功包裹或后期因壳材包裹不良破裂所形成的。



(a) HCl 为沉淀剂

(b) H_2SO_4 为沉淀剂



(c) NH_4Cl 为沉淀剂

图 3 不同沉淀剂制备的 SiO_2 基复合相变微胶囊的 SEM 图

2.3 SiO_2 基复合相变微胶囊的 XRD 和 FT-IR 表征

SiO_2 基复合相变微胶囊的 XRD 光谱如图 4 所示。

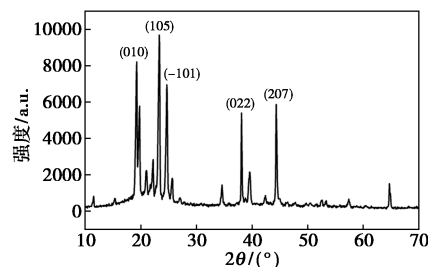


图 4 SiO_2 基复合相变微胶囊的 XRD 图

从图 4 中可以看出, SiO_2 基复合相变微胶囊仍具有较好的结晶性能。其中晶面 (010)、(105)、(-101)、(022)、(207) 为正十八烷的特征衍射峰^[17]。二氧化硅壳材为非晶态,衍射峰强度低,在 18~25° 隆起一个较宽的衍射包。该谱图较好地体

现了芯壁材的2种物相的叠加,未见新的衍射峰出现,说明两者未发生化学反应。

SiO₂基复合相变微胶囊 FT-IR 谱图如图 5 所示。

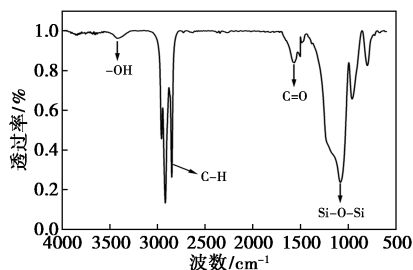


图 5 SiO₂基复合相变微胶囊 FT-IR 图

从图 5 中可以看出,在约 3 500~3 000 cm⁻¹处产生的吸收峰是官能团—OH 和硅酸凝胶中的—OH 的伸长振动峰和弯曲振动峰,由于合成的相变微胶囊经过干燥后测试,所以—OH 的强度较弱。在 2 956 cm⁻¹和 2 848 cm⁻¹左右出现吸收峰是正十八烷的 C—H 的伸缩振动峰;在 1 573 cm⁻¹出现吸收峰是 C=O 的伸缩振动峰。在 1 089 cm⁻¹和 964 cm⁻¹附近的强烈吸收峰是二氧化硅壳材的 Si—O—Si 的伸缩振动吸收峰。且谱图中未见新的官能团,说明正十八烷与 SiO₂ 只进行了物理包覆。

2.4 SiO₂基复合相变微胶囊的导热系数

SiO₂基复合相变微胶囊在不同温度点下的导热系数如表 2 所示。从表 2 中可以看出,正十八烷的导热系数较低, SiO₂ 的导热系数较高,为 0.27 W/(m·K),通过 SiO₂ 壳材包覆后,相变微胶囊材料的导热系数增加幅度达 48.9%。且随着温度的升高,相变微胶囊的导热系数也随之增大,有效提升了正十八烷相变芯材的导热系数。原因是由于二氧化硅具有一定的孔隙结构,内比表面积较大,能有效提高复合材料的导热系数^[18-20]。

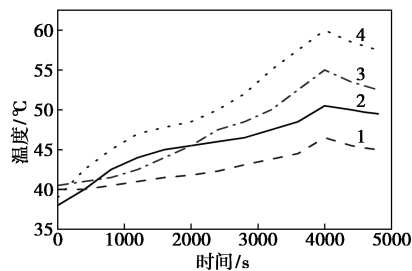
表 2 SiO₂基复合相变微胶囊在不同温度点下的导热系数

试样	导热系数/[W·(m·K) ⁻¹]		20℃导热系数 增长幅度/%
	20℃	30℃	
正十八烷芯材	0.2151	0.1864	—
SiO ₂ 基复合相变微胶囊	0.3203	0.3660	48.9

2.5 SiO₂基复合相变微胶囊对高温下锂离子电池组的热管理

在 40℃ 高温下,对比自然冷却和 SiO₂ 基复合相变微胶囊冷却的锂离子电池组在放电倍率为 1 C 和 3 C 情况下对锂离子电池组表面温度的影响如图 6

所示。



1—1 C 下相变微胶囊冷却;2—1 C 下自然冷却;
3—3 C 下相变微胶囊冷却;4—3 C 下自然冷却

图 6 不同放电倍率下自然冷却和 SiO₂ 基复合相变微胶囊冷却对锂离子电池组表面温度的影响

从图 6 中可以看出,当电池组处于较高温环境(40℃),自然冷却的电池组由于没有相变材料的包覆,在 1 C 放电倍率初始,表面温度略有降低,为 38℃,后续温度随时间的延长而不断增长,增长速率较微胶囊包覆的电池组的温度较高,自然冷却电池组的温度波动范围较微胶囊包覆电池组的温度波动范围高大约 3~4℃。3 C 放电倍率下 2 种不同冷却方式下的电池组表面温度的变化曲线与 1 C 放电倍率相似,但放电倍率越高,电池组发热情况越明显,2 种冷却方式的最大温差可达 5~6℃,故采用相变微胶囊冷却能有效控制电池组的工作温度范围,延长其使用寿命。

3 结论

(1) 采用盐酸、硫酸和氯化铵 3 种沉淀剂制备 SiO₂ 基复合相变微胶囊材料,根据微胶囊的包覆效率和储能效率,沉淀剂的选用先后顺序为:盐酸>硫酸>氯化铵。相变微胶囊的粒径均匀且分散性好,包覆率和储能效率能接近 70%。

(2) XRD 和红外分析结果表明, SiO₂ 基复合相变微胶囊的谱图中均为芯材正十八烷和 SiO₂ 壳材图谱的集合,未见新的物相和官能团,表明芯壁材间未发生化学反应。SiO₂ 的包覆能有效提高复合相变微胶囊的导热系数。

(3) 采用 SiO₂ 基复合相变微胶囊对锂离子电池组进行热管理的实验表明:在不同的放电倍率下,与自然冷却相比,相变微胶囊能有效改善电池组的散热效果,可有效降低电池组的温度。

参考文献

- [1] 凌子夜,方晓明,汪双凤,等.相变材料用于锂离子电池热管理系统的研究进展[J].储能科学与技术,2013,9(5):451-458.

- [2] 马先锋,邹得球,刘小诗,等.动力电池热管理用相变材料的研究进展[J].化工新型材料,2017,45(9):23-25.
- [3] Javani N, Dincer I, Naterer G F, *et al.* Heat transfer and thermal management with PCMs in a Li-ion battery cell for electric vehicles [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, 72: 690-703.
- [4] Hallaj S A I, Selman J R. A novel thermal management system for electric vehicle batteries using phase-change material [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(9): 3231-3236.
- [5] Khateeb S A, Farid M M, Selman J R, *et al.* Design and simulation of a lithium-ion battery with a phase change material thermal management system for an electric scooter [J]. Journal of Power Sources, 2004, 128(2): 292-307.
- [6] Pradyumna G, Stanislav L, Aditya D, *et al.* Graphene-enhanced hybrid phase change materials for thermal management of Li-ion batteries thermal management of Li-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2014, 248: 37-43.
- [7] 张国庆,张文静,张云云,等.基于泡沫铜/石蜡的动力电池散热性能研究[J].热科学与技术,2013,12(1):42-46.
- [8] Wu S, Li T X, Yan T, *et al.* High performance form-stable expanded graphite/stearic acid composite phase change material for modular thermal energy storage [J]. International Journal of Heat & Mass Transfer, 2016, 102(11): 733-744.
- [9] 金露,谢鹏,赵彦琦,等.基于相变材料的电动汽车电池热管理研究进展[J].材料导报,2021,35(21):21113-21126.
- [10] 包艳华,王庭慰.脂肪酸相变材料的研究进展及应用[J].现代化工,2010,30(2):33-36.
- [11] Zhang G H, Bon S A F, Zhao C Y. Synthesis, characterization and thermal properties of novel nanoencapsulated phase change materials for thermal energy storage [J]. Sol Energy, 2012, 86(5): 1149-1160.
- [12] 尉菁华,刘欢,连慧琴,等.棕榈酸/二氧化硅相变微胶囊的制备及性能研究[J].中国塑料,2020,34(2):1-8.
- [13] Chen Z, Cao L, Fang G, *et al.* Synthesis and characterization of microencapsulated paraffin microcapsules as shape-stabilized thermal energy storage materials [J]. Nanoscale & Microscale Thermophysical Engineering, 2013, 17(2): 112-123.
- [14] Luo R, Wang S, Wang T, *et al.* Fabrication of paraffin@SiO₂ shape-stabilized composite phase change material via chemical precipitation method for building energy conservation [J]. Energy & Buildings, 2015, 108(12): 373-380.
- [15] 王彦红,张成亮,俞会根,等.相变材料在动力电池热管理中的应用研究进展[J].功能材料,2013,44(22):3213-3218.
- [16] Su J F, Wang L X, Ren L. Synthesis of polyurethane microPCMs containing n-octadecane by interfacial polycondensation; Influence of styrene-maleic anhydride as a surfactant [J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2007, 299(3): 268-275.
- [17] 申晋琛,林明桂,马中义,等.十八烷@聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊相变材料的制备及表征[J].燃料化学学报,2022,50(11): 1511-1516.
- [18] He F, Wang X, Wu D. Phase-change characteristics and thermal performance of form-stable n-alkanes/silica composite phase change materials fabricated by sodium silicate precursor [J]. Renewable Energy, 2015, 74: 689-698.
- [19] 黄际伟.相变微胶囊的制备及其在锂离子电池组热管理系统中的应用[D].广州:广东工业大学,2014.
- [20] 黄菊花,陈瑞可,曹铭,等.双层相变材料的制备及其对锂离子电池控温性能的影响[J].化工新型材料,2023,51(5): 79-84, 91. ■

华中科技大学攻克芯片光刻胶关键技术

近日,华中科技大学武汉光电国家研究中心团队在国内率先攻克合成光刻胶所需的原料和配方,助推我国芯片制造关键材料突破瓶颈。其研发的 T150A 光刻胶系列产品已通过半导体工艺量产验证,实现了原材料全部国产、配方全自主设计,有望开创国内半导体光刻制造新局面。

光刻胶是一种感光材料,用于芯片制造的光刻环节,工作原理类似于照相机的胶卷曝光。芯片制造时,会在晶圆上涂上光刻胶,在掩模版上绘制好电路图。当光线透过掩模版照射到光刻胶上会发生曝光,经过一系列处理后,晶圆上就会得到所需的电路图。由于光刻胶是芯片制造的关键材料,国外企业对其原料和配方高度保密,目前我国所使用的光刻胶九成以上依赖进口。

武汉光电国家研究中心团队研发的这款半导体专用光刻胶对标国际头部企业主流 KrF 光刻胶系列。相较于国外同系列某产品,T150A 在光刻工艺中表现出的极限分辨率达到 120nm,且工艺宽容度更大、稳定性更高、留膜率更优,其对刻蚀工艺表现更好,通过验证发现 T150A 中密集图形经过刻蚀,下层介质的侧壁垂直度表现优异。

团队负责人表示:“以光刻技术的分子基础研究和原材料的开发为起点,最终获得具有自主知识产权的配方技术,这只是个开始。我们团队还会发展一系列应用于不同场景下的 KrF 与 ArF 光刻胶,致力于突破国外卡脖子关键技术,为国内相关产业带来更多惊喜。”

(华中科技大学官微)