



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109841839 A

(43)申请公布日 2019.06.04

(21)申请号 201711203419.7

(22)申请日 2017.11.27

(71)申请人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市中山路457号

申请人 大连融科储能技术发展有限公司

(72)发明人 刘涛 李先锋 张华民

(74)专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限

公司 21002

代理人 马驰

(51) Int. Cl.

H01M 4/86(2006.01)

H01M 4/88(2006.01)

H01M 4/90(2006.01)

H01M 8/18(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种液流电池用双极板及其制备和应用

(57)摘要

本发明涉及一种液流电池双极板及其制备和应用。所述双极板是由熔融指数为0.05-10的高密度聚乙烯、碳纳米管、导电炭黑以及润滑剂组成的碳塑复合板,或是由熔融指数为0.05-10的高密度聚乙烯、碳纳米管、润滑剂组成的碳塑复合板,高密度聚乙烯的质量分数为60-80%,碳纳米管的质量分数为15-35%,导电炭黑的质量分数为0%-24%,润滑剂的质量分数为0.1-2%。该双极板在保持高聚合物含量的同时具有较高的电导率,和电极框进行焊接时可以保证足够高的焊接强度,保证电堆的密封可靠性。

1. 一种液流电池用双极板,其特征在于:所述双极板是由熔融指数为0.05-10的高密度聚乙烯、碳纳米管、导电炭黑以及润滑剂组成的碳塑复合板,或是由熔融指数为0.05-10的高密度聚乙烯、碳纳米管、润滑剂组成的碳塑复合板,高密度聚乙烯的质量分数为60-80%,碳纳米管的质量分数为15-35%,导电炭黑的质量分数为0%-24%,润滑剂的质量分数为0.1-2%。

2. 根据权利要求1所述双极板,其特征在于:所述高密度聚乙烯为挤出级高密度聚乙烯,熔融指数优选0.05-2。

3. 根据权利要求1所述双极板,其特征在于:所述碳纳米管为多壁碳纳米管,直径为10-100nm,长度为5-100 μ m,纯度98%-99.9%,比表面积为100-250m²/g。

4. 根据权利要求1所述双极板,其特征在于:所述导电炭黑的粒径为20-50nm,比表面积为100-600m²/g。

5. 根据权利要求1所述双极板,其特征在于:所述润滑剂为聚乙烯蜡、硬脂酸、硬酯酸钙、硬酯酸锌、石蜡、乙烯基双硬脂酰胺中的一种或二种以上。

6. 根据权利要求1或2所述双极板,其特征在于:所述熔融指数为采用ASTM D1238标准测试方法在230 $^{\circ}$ C/2.16kg条件下测得。

7. 一种权利要求1-6任一所述双极板的制备方法,其特征在于:所述碳塑复合板通过将原料共混后采用挤出压延成型工艺制备而成。

8. 根据权利要求7所述双极板的制备方法,其特征在于:

(1) 采用密炼的方式按所需比例将高密度聚乙烯、碳纳米管、导电炭黑和润滑剂,或高密度聚乙烯、碳纳米管和润滑剂混合均匀,密炼温度为200-240 $^{\circ}$ C,转子转速为40-60r/min;

(2) 将混合均匀的密炼料用粉碎机粉碎,采用挤出压延成型工艺,使用单螺杆挤出机或者双螺杆挤出机制成碳塑复合双极板,料筒温度为160~250 $^{\circ}$ C,口模温度为180~240 $^{\circ}$ C,主机转速为5~15rpm。

9. 一种权利要求1任一所述双极板的应用,其特征在于:所述双极板应用于液流电池包括全钒液流电池、锌溴液流电池、多硫化钠溴液流电池或锌镍液流电池;优选应用于锌溴液流电池或锌镍电池中使用。

10. 根据权利要求9所述双极板的应用,其特征在于:液流电池电堆中的双极板和电极框之间不使用密封件密封,通过超声焊或者激光焊的方法将双极板和电极框焊接为一体使用。

一种液流电池用双极板及其制备和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及化学储能技术中的液流电池领域,特别涉及全钒液流电池的双极板及其制备方法。

背景技术

[0002] 全钒液流电池因其具有输出功率和容量相互独立,系统设计灵活;能量效率高,寿命长,运行稳定性和可靠性高,自放电低;选址自由度大,无污染、维护简单,运营成本低,安全性高等优点,在规模储能方面具有广阔的发展前景,被认为是解决太阳能、风能等可再生能源发电系统随机性和间歇性非稳态特征的有效方法,在可再生能源发电和智能电网建设中有着重大需求。

[0003] 双极板作为液流电池的关键部件,起着将单电池串联起来组成电堆的作用,需要具有良好的导电性、阻液性、化学稳定性以及一定的机械强度。目前主要用到的双极板材料为硬质石墨板和碳塑复合材料。硬质石墨板具有电导率高、阻液性和化学稳定性好的特点,但高成本、机械性能差限制了其实际应用。碳塑复合材料是目前广受关注的一种双极板材料,主要优点是加工简单,成本低廉,易于实现大规模生产。然而,这种材料导电性较差,为了提高导电性,需要提高材料中的导电填料含量。而导电填料含量过高会使复合板变脆,不宜于电堆组装。

[0004] 此外,目前液流电池的密封主要是采用氟橡胶线密封或面密封的方式,不仅成本高,而且可靠性差,橡胶老化后容易发生泄漏。因此,采取超声焊或者激光焊的方法将双极板和电极框焊接在一起是一种很好的解决办法。然而,高导电填料含量的复合板使用激光焊、超声焊等方式与电极框焊接时焊接强度不够高。因此,有必要研制高导电性低导电填料含量的碳塑复合双极板。

[0005] 全钒液流电池为追求高功率密度,要求低电池内阻,因此对双极板的电导率有较高要求,而要提高电导率,则要提高导电填料的含量。为制备体电导率高于5S/cm的碳塑复合双极板材料,通常导电填料的质量分数要达到50%以上,此时由于聚合物基体中含有大量的导电填料,在使用激光焊、超声焊等方式与电极框焊接时焊接强度不够高,无法起到密封的作用。

发明内容

[0006] 本发明旨在提供一种具有高导电性、高韧性、低导电填料含量、高焊接强度的液流电池用双极板及其制备方法。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案为:

[0008] 本发明提供的双极板是由熔融指数为0.05-10的高密度聚乙烯、碳纳米管、导电炭黑以及润滑剂组成的碳塑复合板,或是由熔融指数为0.05-10的高密度聚乙烯、碳纳米管、润滑剂组成的碳塑复合板,高密度聚乙烯的质量分数为60-80%,碳纳米管的质量分数为15-35%,导电炭黑的质量分数为0%-25%,润滑剂的质量分数为0.1-2%。

- [0009] 其中，
- [0010] 所述高密度聚乙烯为挤出级高密度聚乙烯，熔融指数优选0.05-2。
- [0011] 所述碳纳米管为多壁碳纳米管，直径为10-100nm，长度为5-100 μ m，纯度98%-99.9%，比表面积为100-250m²/g。
- [0012] 所述导电炭黑的粒径为20-50nm，比表面积为100-600m²/g。
- [0013] 所述润滑剂为聚乙烯蜡、硬脂酸、硬酯酸钙、硬酯酸锌、石蜡、乙烯基双硬脂酰胺中的一种或几种。
- [0014] 所述熔融指数为采用ASTM D1238标准测试方法在230℃/2.16kg条件下测得。
- [0015] 所述碳塑复合板通过将原料共混后采用挤出压延成型工艺制备而成。
- [0016] 本发明提供的制备该种双极板的方法包括如下步骤：
- [0017] (1) 采用密炼的方式按所需比例将高密度聚乙烯、碳纳米管、导电炭黑和润滑剂，或高密度聚乙烯、碳纳米管和润滑剂混合均匀，密炼温度为200-240℃，转子转速为40-60r/min；
- [0018] (2) 将混合均匀的密炼料用粉碎机粉碎，采用挤出压延成型工艺，使用单螺杆挤出机或者双螺杆挤出机制成碳塑复合双极板，料筒温度为160~250℃，口模温度为180~240℃，主机转速为5~15rpm。
- [0019] 本发明所述双极板可应用于全钒液流电池、锌溴液流电池、多硫化钠溴液流电池或锌镍液流电池中。
- [0020] 液流电池电堆中的双极板和电极框之间不使用密封件密封，通过超声焊或者激光焊的方法将双极板和电极框焊接为一体使用。
- [0021] 与现有技术相比，本发明具有如下优点：
- [0022] (1) 采用本发明的双极板，与现有的碳塑复合材料双极板相比，由于碳纳米管和导电炭黑含量较低，具有更高的韧性和抗拉强度，易于电堆组装。
- [0023] (2) 采用本发明的双极板，与现有的碳塑复合材料双极板相比，由于聚合物含量更高，在和电极框焊接时，可以保证足够高的焊接强度，保证电堆的可靠性。
- [0024] (3) 采用本发明的双极板，与现有的聚丙烯为基体的碳塑复合材料双极板相比，由于聚合物基体采用高密度聚乙烯，具有更高的耐腐蚀性，从而能够在电解液使用硫酸和盐酸的混合酸为支持电解质的全钒液流电池、其他含卤素的液流电池如锌溴液流电池、钒溴液流电池、多硫化钠溴液流电池以及碱性电解液液流电池中长期使用。
- [0025] (4) 本发明提出的双极板制备方法简单，生产过程容易控制，易于批量化制备，且所用原料价格低廉，可全部实现国产化。

具体实施方式

[0026] 下面通过具体实施例详述本发明。

[0027] 实施例1

[0028] 分别称取高密度聚乙烯(熔融指数为0.05)0.8kg，碳纳米管0.2kg，聚乙烯蜡5g，硬酯酸锌5g，其中，碳纳米管直径为20-30nm，长度为15-50 μ m，纯度99%，比表面积为160m²/g。将上述材料混合后加入到密炼机中，密炼温度为220℃，转子转速为40r/min，密炼时间20分钟。然后将混合均匀的密炼料经粉碎机粉碎后送入单螺杆挤出机中，挤出机料筒温度为200

℃,主机转速为15rpm,口模温度为230℃,挤出片材并压延成型制得1mm厚碳塑复合双极板。

[0029] 分别测试本实施例双极板和各比较例中碳塑复合板的电导率、力学性能和焊接强度,结果列于表1,相对于对比例1,本实施例双极板由于采用高的聚合物含量,韧性和焊接强度大幅提高;相对于对比例2,由于不同碳纳米管的选用,电导率大幅提高。

[0030] 实施例2

[0031] 分别称取高密度聚乙烯(熔融指数为0.5)0.7kg,碳纳米管0.15kg,导电碳黑0.15kg,石蜡10g,硬酯酸5g;其中,碳纳米管直径为15-30nm,长度为15-30μm,纯度99%,比表面积为200m²/g;导电炭黑的粒径为30nm,比表面积为250m²/g。将上述材料混合后加入到密炼机中,密炼温度为230℃,转子转速为45r/min,密炼时间20分钟。然后将混合均匀的密炼料经粉碎机粉碎后送入单螺杆挤出机中,挤出机料筒温度为220℃,主机转速为10rpm,口模温度为200℃,挤出片材并压延成型制得1mm厚碳塑复合双极板。

[0032] 实施例3

[0033] 分别称取高密度聚乙烯(熔融指数为2)0.65kg,碳纳米管0.2kg,导电碳黑0.15kg,聚乙烯蜡10g,硬酯酸钙10g,其中,碳纳米管直径为20-30nm,长度为15-50μm,纯度99%,比表面积为160m²/g。将上述材料混合后加入到密炼机中,密炼温度为220℃,转子转速为50r/min,密炼时间20分钟。然后将混合均匀的密炼料经粉碎机粉碎后送入单螺杆挤出机中,挤出机料筒温度为230℃,主机转速为8rpm,口模温度为200℃,挤出片材并压延成型制得1mm厚碳塑复合双极板。

[0034] 对比例1

[0035] 分别称取高密度聚乙烯(熔融指数为1)0.4kg,石墨粉0.3kg,碳黑0.3kg,聚乙烯蜡10g,硬酯酸锌10g,加入到密炼机中,密炼温度为220℃,转子转速为50r/min,密炼时间20分钟。然后将混合均匀的密炼料经粉碎机粉碎后送入单螺杆挤出机中,挤出机料筒温度为220℃,主机转速为10rpm,口模温度为190℃,挤出片材并压延成型制得1mm厚碳塑复合双极板。

[0036] 对比例2

[0037] 分别称取高密度聚乙烯(熔融指数为1)0.75kg,碳纳米管0.25kg,聚乙烯蜡10g,硬酯酸锌10g,其中,碳纳米管直径为20-30nm,长度为15-30μm,纯度>90%,比表面积为120m²/g。将上述材料混合后加入到密炼机中,密炼温度为220℃,转子转速为40r/min,密炼时间20分钟。然后将混合均匀的密炼料经粉碎机粉碎后送入单螺杆挤出机中,挤出机料筒温度为215℃,主机转速为10rpm,口模温度为200℃,挤出片材并压延成型制得1mm厚碳塑复合双极板。

[0038] 表1

[0039]

	电导率 (S/cm)	抗拉强度 (MPa)	抗弯强度 (MPa)	抗弯形变 (mm)	焊接强度 (MPa)
实施例 1	5	45	25	>30	40
实施例 2	7	38	28	>30	37
实施例 3	10	42	30	>30	38
对比例 1	6	25	48	12	15
比例 2	2	40	26	>30	38