



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111082090 A

(43)申请公布日 2020.04.28

(21)申请号 201911226755.2

(22)申请日 2019.12.04

(71)申请人 大连融科储能技术发展有限公司
地址 116025 辽宁省大连市高新区信达街
22号

(72)发明人 李全龙 梁加富 王杰 王良
马相坤 宋清爽 张华民

(74)专利代理机构 大连智高专利事务所(特殊
普通合伙) 21235

代理人 毕进

(51)Int.Cl.

H01M 8/0226(2016.01)

H01M 8/18(2006.01)

B82Y 40/00(2011.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

具有纳米微坑表面的双极板及其制备方法和应用

(57)摘要

具有纳米微坑表面的双极板及其制备方法和应用,属于液流电池双极板材料领域,要的是使用纳米尺度二氧化硅球与导电的高分子复合材料混合后轧辊成复合导电塑料板,然后用氢氟酸蚀刻的方式除掉表面的二氧化硅粒子,效果是增加液流电池中碳毡电极与双极板之间的接触面积,可以有效的降低电池内阻,提高能量效率和电压效率。本发明生产工艺简单,原料来源广泛,适合大规模生产。

1. 一种具有纳米微坑表面的双极板的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - S1. 将纳米尺度二氧化硅球与导电的高分子复合材料按比例混合均匀后,使用加热的双辊辊压制成复合导电塑料板;
 - S2. 将压制成的所述复合导电塑料板在通风橱中浸泡在氢氟酸水溶液中,待充分反应后,用清水清洗表面,晾干后得到具有纳米微坑表面的双极板。
2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,纳米尺度的二氧化硅球的平均粒径为50-500nm。
3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,纳米尺度的二氧化硅球的质量占导电的高分子复合材料总质量的5-15%。
4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述氢氟酸水溶液的浓度为0.01-0.1wt%。
5. 如权利要求1-4任一所述的方法,导电高分子复合材料为聚丙烯与石墨粉混合制备的复合材料,其中石墨粉占复合材料质量的10-30wt%。
6. 权利要求1-5任一方法制备的具有纳米微坑表面的双极板。
7. 权利要求6所述的具有纳米微坑表面的双极板在液流电池中提高与碳纤维毡电极之间的接触面积的应用。
8. 权利要求6所述的具有纳米微坑表面的双极板在全钒液流电池中的应用。

具有纳米微坑表面的双极板及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于液流电池双极板材料技术领域,具体涉及具有纳米微坑表面的双极板及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 全钒液流电池是大规模储能应用的首选技术之一,电池基本结构包括双极板、密封结构、电极框、电极和离子交换膜等部件组成,其中双极板具有传递电子以及分隔正负极电解液的作用。双极板需要具有耐氧化、耐酸性腐蚀的性质,其一般由高分子材料与导电添加剂混合制备而成,其中高分子材料是为了保证双极板的机械强度,导电添加剂是为了提高双极板的导电性能。目前双极板大多数研究方向是在保证具有符合要求的机械强度的条件下,提高双极板的电导率,降低双极板的电阻,从而降低电池内阻。专利CN 107046140A通过向聚合物材料中加入石墨蠕虫,提高双极板的电导率;专利CN106299389A通过向双极板中引入镍网表面接枝碳纳米管来改善双极板的导电性能。然而鲜有报道通过改善双极板表面结构,降低双极板与碳毡电极之间接触电阻来减小电池内阻的方法。

发明内容

[0003] 为弥补现有技术的不足,本发明提供一种成本较低、操作步骤简便的双极板的制备方法。所得到的双极板具有纳米微坑表面,可以显著增加双极板与电极的接触面积,降低接触电阻,从而降低电池内阻。

[0004] 为了实现上述目的,本发明技术方案如下,具有纳米微坑表面的双极板的制备方法,包括以下步骤:

[0005] (1) 将纳米尺度二氧化硅硅球与导电的高分子复合材料按一定比例混合均匀后,使用加热的双辊辊压制成复合导电塑料板;

[0006] (2) 在通风橱中,将(1)中压制成的复合导电塑料板浸泡在氢氟酸水溶液中,待充分反应后,用清水清洗表面,晾干后得到本发明所述的具有纳米微坑表面的双极板。

[0007] 所述纳米尺度的二氧化硅硅球的平均粒径为50-500nm;所述纳米尺度的二氧化硅硅球的质量占导电的高分子复合材料总质量的5-15%;所述氢氟酸水溶液的浓度为0.01-0.1wt%,氢氟酸仅为蚀刻双极板表面的二氧化硅硅球而用,其实际使用浓度随二氧化硅硅球的数量和粒径有关,二氧化硅硅球粒径越大,数目越多,所用的浓度越高。

[0008] 所述导电高分子复合材料为聚丙烯(PP)与石墨粉混合制备的复合材料,其中石墨粉占混合材料质量的10-30wt%,石墨粉所占比重兼顾材料的机械性能与电导率,一般来讲石墨粉比例越大,材料电导率越高,机械强度越低。

[0009] 本发明的另一个目的是保护上述方法制备的具有纳米微坑表面的双极板;

[0010] 本发明的第三个目的是保护上述方法制备的具有纳米微坑表面的双极板在液流电池中的应用;

[0011] 本发明的第四个目的是保护上述方法制备的具有纳米微坑表面的双极板在全钒

液流电池中的应用。

[0012] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0013] (1) 本发明提供了一种生产工艺简单,原料来源广泛的双极板的制备方法;

[0014] (2) 本发明制备的具有纳米微坑表面的双极板能够很好地解决与碳毡电极之间的接触面小的问题,提高接触面积,降低接触电阻,减少电池内阻。

具体实施方式

[0015] 下面通过具体实施例详述本发明,但不限制本发明的保护范围。如无特殊说明,本发明所采用的实验方法为常规方法,所用实验器材、材料、试剂等均可从化学公司购买。

[0016] 本发明中使用的纳米尺度二氧化硅硅球为单分散的硅球,可使用正硅酸乙酯 (TEOS) 在氨水催化条件下制备而得,其制备方法可参考文献 *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113, 3168-3175 或其他方法。

[0017] 实施例和对比例所制备的双极板应用于全钒液流电池性能测试时,电池内阻通过 HIOKI BT3563 电池内阻测试仪测得。

[0018] 实施例和对比例所制备的双极板的拉伸强度参考中华人民共和国能源行业标准 NB/T 42007-2013《全钒液流电池用双极板测试方法》,将双极板截取 70mm×10mm 的矩形材料作为试样,试样标距为 50mm,以 2mm/min 的速度拉伸进行测试。

[0019] 双极板的全钒液流电池性能测试条件:在电流密度为 80mA/cm² 条件下进行充放电实验,充电至 1.55V,放电至 1.00V,使用北京晶龙特碳科技有限公司生产的石墨碳毡作为反应电极,电极有效工作面积为 48cm²,使用杜邦公司的 Nafion 212 全氟磺酸离子交换膜作为电池隔膜,正负极电解液分别为 VO²⁺/VO₂⁺ 和 V²⁺/V³⁺ 的硫酸溶液,电池工作温度为 37℃。

[0020] 实施例 1

[0021] 将 50g 粒径为 50nm 的二氧化硅硅球与 1000g 聚丙烯 (PP) 与石墨粉复合材料 (石墨粉占 20wt%) 混合均匀后,调整轧辊间距,在加热熔化状态下使用双轧辊压制成为厚度为 1mm 的复合导电塑料板;

[0022] 在通风橱中,将所得到的复合导电塑料板浸泡在浓度为 0.01wt% 的氢氟酸水溶液中,充分反应后,取出用清水洗净,晾干,得到本发明所述的双极板。

[0023] 实施例 2

[0024] 将 50g 粒径为 150nm 的二氧化硅硅球与 1000g 聚丙烯 (PP) 与石墨粉复合材料 (石墨粉占 20wt%) 混合均匀后,调整轧辊间距,在加热熔化状态下使用双轧辊压制成为厚度为 1mm 的复合导电塑料板;

[0025] 在通风橱中,将所得到的复合导电塑料板浸泡在浓度为 0.01wt% 的氢氟酸水溶液中,充分反应后,取出用清水洗净,晾干,得到本发明所述的双极板。

[0026] 实施例 3

[0027] 将 50g 粒径为 300nm 的二氧化硅硅球与 1000g 聚丙烯 (PP) 与石墨粉复合材料 (石墨粉占 20wt%) 混合均匀后,调整轧辊间距,在加热熔化状态下使用双轧辊压制成为厚度为 1mm 的复合导电塑料板;

[0028] 在通风橱中,将所得到的复合导电塑料板浸泡在浓度为 0.05wt% 的氢氟酸水溶液中,充分反应后,取出用清水洗净,晾干,得到本发明所述的双极板。

[0029] 实施例4

[0030] 将50g粒径为500nm的二氧化硅球与1000g聚丙烯(PP)与石墨粉复合材料(石墨粉占20wt%)混合均匀后,调整轧辊间距,在加热熔化状态下使用双轧辊压制厚度为1mm的复合导电塑料板;

[0031] 在通风橱中,将所得到的复合导电塑料板浸泡在浓度为0.1wt%的氢氟酸水溶液中,充分反应后,取出用清水洗净,晾干,得到本发明所述的双极板。

[0032] 实施例5

[0033] 将100g粒径为150nm的二氧化硅球与1000g聚丙烯(PP)与石墨粉复合材料(石墨粉占20wt%)混合均匀后,调整轧辊间距,在加热熔化状态下使用双轧辊压制厚度为1mm的复合导电塑料板;

[0034] 在通风橱中,将所得到的复合导电塑料板浸泡在浓度为0.01wt%的氢氟酸水溶液中,充分反应后,取出用清水洗净,晾干,得到本发明所述的双极板。

[0035] 实施例6

[0036] 将150g粒径为150nm的二氧化硅球与1000g聚丙烯(PP)与石墨粉复合材料(石墨粉占20wt%),混合均匀后,调整轧辊间距,在加热熔化状态下使用双轧辊压制厚度为1mm的复合导电塑料板;

[0037] 在通风橱中,将所得到的复合导电塑料板浸泡在浓度为0.05wt%的氢氟酸水溶液中,充分反应后,取出用清水洗净,晾干,得到本发明所述的双极板。

[0038] 实施例7

[0039] 将石墨粉比例由20wt%变为10wt%,其他条件同实施例2一致。

[0040] 实施例8

[0041] 将石墨粉比例由20wt%变为30wt%,其他条件同实施例2一致。

[0042] 对比例1

[0043] 不向体系中加入二氧化硅球,其他条件同实施例2,制备出厚度为1mm的双极板。

[0044] 表1实施例1-8和对比例1所制备的双极板的性能数据

[0045]

编号	电池内阻 (mΩ)	能量效率 (%)	电压效率 (%)	拉伸强度 (MPa)
实施例1	18.9	90.2	91.8	29.1
实施例2	20.2	89.6	91.2	28.9
实施例3	23.6	88.9	90.4	28.4
实施例4	27.6	88.0	89.9	27.9
实施例5	19.5	89.9	91.5	28.3
实施例6	18.4	90.6	92.1	27.8
实施例7	23.6	87.4	88.1	32.5
实施例8	16.5	91.3	92.5	27.1
对比例1	32.6	85.6	87.0	29.6

[0046] 从实施例1-4可以看出,在相同二氧化硅球质量掺量的情况下,硅球粒径越小,其对应着电池内阻越低,电池能量效率和电压效率越高,这是因为较小的硅球粒径具有较高的比表面积,使得双极板表面微坑的面积增加,提高了双极板与碳毡电极之间的接触面积,从而降低电池内阻,减少电池反应的能量损失,能量效率和电压效率提高;从实施例2,5

和6可以看出,相同硅球粒径的情况下,质量掺量越多,电池内阻越低,电压效率和能量效率越高,这说明更多的硅球贡献了更大的比表面积;从实施例2,7和8可以看出,石墨在双极板中的含量可以显著影响电池内阻和双极板的机械性能;从实施例和对比例可以看出,掺入硅球加工得到的双极板的拉伸强度相比未掺加工的双极板略低,原因可能为微小的表面缺陷所致,并且硅球粒径越大,拉伸强度降低越多,但总体上讲,双极板的拉伸强度可以满足全钒液流电池系统对拉伸强度的需要。

[0047] 传统液流电池双极板表面光滑,与碳纤维毡电极之间的接触面积有限,使得其接触电阻变大。本发明提供一种双极板及其制备方法,这种双极板具有纳米微坑表面结构,这种结构使得双极板与纤维多孔结构的碳毡电极之间接触面积增大,从而降低了双极板与碳毡电极之间的接触电阻,从而降低电池内阻。

[0048] 以上所述,仅为本发明创造较佳的具体实施方式,但本发明创造的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明创造披露的技术范围内,根据本发明创造的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明创造的保护范围之内。