



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112909280 A

(43) 申请公布日 2021.06.04

(21) 申请号 202110064585.3

H01M 8/18 (2006.01)

(22) 申请日 2021.01.18

G09D 4/00 (2006.01)

(66) 本国优先权数据

202011632801.1 2020.12.31 CN

(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 梁加富 李全龙 汪平 李超

江杉

(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 8/0221 (2016.01)

H01M 8/0228 (2016.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种使双极板表面边缘绝缘的方法及其应
用

(57) 摘要

本发明属于液流电池领域,公开了一种使双极板表面边缘绝缘的方法及其应用。包括将碳塑复合双极板的表面非电极区打磨粗糙,将含氟高分子单体与交联剂的混合物在预聚合后涂覆在打磨区表面,采用 γ 射线辐照聚合的方式使其发生交联反应,形成薄膜,起到绝缘和耐腐蚀的作用。该方法制得的双极板可以在电堆流道处直接与电解液接触,有效防止在流道处漏电电流作用下电解液析出颗粒,长期累积而堵塞流道问题的发生。另外,由于含氟绝缘膜较薄,可以进一步缩减电极的厚度,减小电池极化内阻和提高电池性能;该方法简便易控,生产速度快、效率高,可实现大规模生产。

1. 一种使双极板表面边缘绝缘的方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - S1:将碳塑复合双极板的表面非电极区打磨粗糙,表面粗糙度Ra值在3.2~25范围;
 - S2:将含氟丙烯酸酯单体和热分解型引发剂混合后在惰性气体氛围下进行预聚合,形成预聚体;
 - S3:在预聚体溶液内加入二乙烯基苯,搅拌均匀,涂覆在双极板表面打磨区;
 - S4:在惰性气体保护下,利用 γ 射线辐照引发单体产生交联聚合反应,在双极板表面形成一层含氟塑料薄膜。
2. 根据权利要求1所述的一种使双极板表面边缘绝缘的方法,其特征在于,步骤S2中含氟丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸三氟乙酯、甲基丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸八氟戊酯中的一种。
3. 根据权利要求1所述的一种使双极板表面边缘绝缘的方法,其特征在于,步骤S2中热分解型引发剂为过氧化苯甲酰或偶氮二异丁腈。
4. 根据权利要求3所述的一种使双极板表面边缘绝缘的方法,其特征在于,含氟丙烯酸酯单体与过氧化苯甲酰的摩尔比为400:1。
5. 根据权利要求1所述的一种使双极板表面边缘绝缘的方法,其特征在于,步骤S2中预聚合的温度控制在75-85℃范围,时间为45min。
6. 根据权利要求1所述的一种使双极板表面边缘绝缘的方法,其特征在于,所述含氟丙烯酸酯单体与二乙烯基苯的摩尔比为25:1。
7. 根据权利要求1所述的一种使双极板表面边缘绝缘的方法,其特征在于,步骤S4中含氟塑料薄膜的厚度根据绝缘性及耐磨强度进行调整。
8. 根据权利要求7所述的一种使双极板表面边缘绝缘的方法,其特征在于,所述含氟薄膜的厚度为50 μ m。
9. 如权利要求1所述方法制备的一种双极板。
10. 如权利要求10所述的双极板在全钒液流电池中的应用。

一种使双极板表面边缘绝缘的方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于液流电池领域,本发明涉及一种使双极板表面边缘绝缘的方法及其应用。

背景技术

[0002] 双极板作为全钒液流电池的关键原材料之一,占据非常重要的地位,根据全钒液流电池电堆结构的设计及正负极间电解液密封的必要性,双极板的边缘一般延伸到电极框的流道处,这样在漏电电流作用下就会发生化学反应,析出电解液颗粒,长此以往颗粒沉积就会堵塞流道,严重影响电池的正常运行。传统的解决办法是在双极板的流道口处贴一层塑料挡板,使双极板与电解液不发生接触;然而,塑料挡板的厚度一般在1mm以上,这无疑增加了电堆电极区的厚度,进而增大电池的极化内阻,最终影响电池性能。

发明内容

[0003] 鉴于现有技术存在的弊端,本发明提供了一种使双极板表面边缘绝缘的方法,以有效解决背景技术中所提及的技术问题。

[0004] γ 射线辐照交联聚合是指在 γ 射线的辐照下,体系中的单体受激发产生自由基而引发交联聚合反应得到所需的高聚物,该反应常温下即可进行,且具有能量高、反应速度快、安全、穿透力强等优点。

[0005] 本发明所提供的是在碳塑复合板的表面通过 γ 射线辐照交联聚合一层含氟塑料薄膜,使其边缘部位具有绝缘性和化学惰性,在电堆组装中可以直接与电解液接触,减去传统塑料盖板占用的空间,达到既防止在流道处漏电电流作用下发生电化学反应析出电解液颗粒而堵塞流道的情况发生,又可实现进一步减薄电极,减小电池极化内阻,提高电池性能的目的。

[0006] 一种使双极板表面边缘绝缘的方法及其应用,其特征在于,包括如下步骤:

[0007] S1:将碳塑复合双极板的表面非电极区打磨粗糙,表面粗糙度Ra值在3.2~25范围;

[0008] S2:将含氟丙烯酸酯单体和热分解型引发剂混合后在惰性气体氛围下进行预聚合,形成预聚体;

[0009] S3:在预聚体溶液中加入二乙烯基苯,搅拌均匀,涂覆在双极板表面打磨区;

[0010] S4:在惰性气体保护下,利用 γ 射线辐照引发单体产生交联聚合反应,最终在双极板表面形成一层含氟塑料薄膜。

[0011] 上述步骤中,S1将双极板表面打磨粗糙,是为了让双极板表面形成凹凸不平的沟壑,增加涂覆过程中预聚体与板的接触面积;另外,碳塑复合板在粗糙化过程会有较多的塑料成分裸露,在辐照聚合过程正好嵌入了新生成的含氟膜体内,使双极板与膜的结合更加牢固。打磨区粗糙度值的确定与所涂覆溶液的性质及碳塑复合板中塑料类型和含量有关,本发明所使用的涂覆液和双极板,如果粗糙度太小会导致板体塑料成分暴露不明显或涂覆

液难以渗透,如果粗糙度太大又不能使双极板单位面积上的塑料成分暴露较多,且外露塑料纤维参差较大的难以掩盖,这两者均会减小双极板与膜的结合强度。

[0012] 步骤S2中,所述的含氟丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸三氟乙酯、甲基丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸八氟戊酯中的一种;以上试剂均为小分子单体,常温下呈液态,便于混合与涂覆;热分解型引发剂为过氧化苯甲酰或偶氮二异丁腈,本发明在实施过程中优选过氧化苯甲酰,并优选含氟丙烯酸酯单体与热分解型引发剂的摩尔比为400:1;预聚合的温度控制在75-85℃范围,时间为45min。

[0013] 步骤S3中,预聚体溶液内加入交联剂二乙烯基苯的量占预聚体总质量1%~10%,本发明在实施过程中优选含氟丙烯酸单体与二乙烯基苯的摩尔比为25:1;厚度根据最终得到的含氟薄膜的厚度进行调整,本发明实施过程中结合膜体的绝缘性及耐磨强度两方面综合考虑,优选含氟薄膜的厚度为50μm;步骤S4中,γ射线辐照引发单体产生交联聚合反应,总辐照剂量为2000~5000Gray。

[0014] 本发明同时请求保护上述方法制备的一种双极板及所述的双极板在全钒液流电池中的应用。

[0015] 本发明与现有技术相比的有益效果是:

[0016] (1) 本发明提供了一种使双极板表面边缘绝缘的方法,使双极板表面边缘部位(即非电极区)绝缘,防止双极板与电解液在流道处直接接触导通电流,在漏电电流作用下发生化学反应使电解液析出颗粒,并在长期运行下颗粒沉积而堵塞流道。

[0017] (2) 本发明提供的表面覆有一层含氟绝缘薄膜的双极板,可以省去电堆结构中双极板与流道处的塑料盖板,能够有效压缩电极空间和减薄电极厚度,减小电池的极化内阻,提高电池性能。

[0018] (3) 采用辐照聚合的方法使双极板表面覆上一层含氟薄膜,具有膜体薄、结合强度高、化学惰性好等优点,且辐照聚合的方法简便易控,生产速度快、效率高,可实现大规模生产。

具体实施方式

[0019] 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均为常规方法,所用实验器材、材料、试剂等均可从商业途径获得。

[0020] 本发明说明书实施例中所使用的双极板有两种,一种是德国西格里公司(SGL)提供的Sigracell PV15型号碳塑复合板,PVDF含量15%;另一种是自研自产的PP碳塑复合板,塑料含量40%。

[0021] 实施例1

[0022] 选用Sigracell PV15型号碳塑复合板进行表面打磨,使表面粗糙度Ra值为3.2;

[0023] 将200g甲基丙烯酸三氟乙酯、0.72g过氧化苯甲酰在圆底烧瓶内混合,充入氩气,控制温度在75℃进行预聚合,45min后得到该物质的预聚体,冷却,加入6.2g二乙烯基苯,搅拌均匀;用自动涂覆机将预聚体均匀涂覆在双极板打磨区域,氩气保护下用γ射线对双极板表面涂覆区进行辐照,总辐照剂量为2000Gray;最终使双极板表面边缘部位覆有一层厚度为50μm的含氟塑料薄膜。

[0024] 实施例2:

[0025] 选用Sigracell PV15型号碳塑复合板进行表面打磨,使表面粗糙度Ra值为12.5;

[0026] 将200g甲基丙烯酸六氟丁酯、0.48g过氧化苯甲酰在圆底烧瓶内混合,充入氩气,控制温度在75℃进行预聚合,45min后得到该物质的预聚体,冷却,加入4.16g二乙烯基苯,搅拌均匀;用自动涂覆机将预聚体均匀涂覆在双极板打磨区域,氩气保护下用 γ 射线对双极板表面涂覆区进行辐照,总辐照剂量为3000Gray;最终使双极板表面边缘部位覆有一层厚度为50 μ m的含氟塑料薄膜。

[0027] 实施例3:

[0028] 将实施例2中Sigracell PV15型号碳塑复合板打磨区域的表面粗糙度Ra值变化为25,其他条件保持不变,最终使双极板表面边缘部位覆有一层厚度为50 μ m的含氟塑料薄膜。

[0029] 实施例4:

[0030] 选用自研自产的PP碳塑复合板进行表面打磨,使表面粗糙度Ra值为12.5;

[0031] 将200g甲基丙烯酸八氟戊酯、0.4g过氧化苯甲酰在圆底烧瓶内混合,充入氩气,控制温度在85℃进行预聚合,45min后得到该物质的预聚体,冷却,加入3.47g二乙烯基苯,搅拌均匀;用自动涂覆机将预聚体均匀涂覆在双极板打磨区域,氩气保护下用 γ 射线对双极板表面涂覆区进行辐照,总辐照剂量为5000Gray;最终使双极板表面边缘部位覆有一层厚度为50 μ m的含氟塑料薄膜。

[0032] 实施例5:

[0033] 将实施例4中碳塑复合板打磨区域的表面粗糙度Ra值变化为25,氩气保护下,控制温度在80℃进行预聚合,其他条件保持不变,最终使双极板表面边缘部位覆有一层厚度为50 μ m的含氟塑料薄膜。

[0034] 实施例1-5所制备的非电极区覆有含氟薄膜的双极板均具有良好的电绝缘性,绝缘电阻大于1.0兆欧,符合低压电器装置的绝缘电阻要求,且满足双极板非反应区绝缘要求;其次,就目测判断以上实施例中膜体与双极板都有很好的接触,包括边缘部位未发现膜体开裂或翘起现象,证明膜与板的接合情况很好。

[0035] 此外,为了验证双极板边缘绝缘对减小流道处漏电电流,进而抑制钒离子析出堵塞流道的效果,选取实施例1方法制备的双极板作为实验对象,使用的10kW电堆进行装堆实验,并且与表面未作处理的双极板作对比,充放电模式为10kW恒功率充电至电堆OCV=1.50V,后恒功率放电至OCV=1.25V,进行循环测试,各组装20个10kW的实验电堆,经500循环后拆开电堆检查状况,结果显示,表面未作处理的双极板电堆流道口钒离子结晶析出的数量为15个,使用实施例1边缘绝缘双极板在流道口未有电解液结晶析出。由此可见,双极板的非电极区绝缘对抑制电堆流道处电解液钒离子析出具有十分显著的效果。

[0036] 对比例1:

[0037] 将实施例1中Sigracell PV15型号碳塑复合板表面不做打磨处理,经检测该板的原始表面粗糙度Ra值为1.6,其他条件保持不变,最终制得双极板表面边缘部位覆有一层厚度为50 μ m的含氟塑料薄膜。

[0038] 对比例2:

[0039] 将实施例4中研自产的PP碳塑复合板进行表面打磨的粗糙度值为50,其他条件保持不变,最终制得双极板表面边缘部位覆有一层厚度为50 μ m的含氟塑料薄膜。

[0040] 将对比例1和2所得的双极板进行观察,肉眼即可发现对比例1所得双极板表层含

氟薄膜的边缘部位出现裂缝、翘起的现象,这是由于在未打磨情况下板的表面没有较多的塑料成分暴露,不能在辐照聚合成膜过程中嵌入膜内部起到增大黏结的作用所致;再观察对比例2所得的双极板,由于打磨的粗糙度大,塑料暴露的太多,在涂覆过程中难以将露出的塑料成分掩盖,导致最终所得的板的表面凹凸不平,对后续应用中的密封工序十分不利。

[0041] 将实施例1-5所得的双极板浸入至50℃,70%SOC状态的混酸电解液中浸泡,观察涂层状态。结果发现一年左右均未发生起层脱落现象,这充分证明,采用本发明提供的方法能使双极板本体与表层含氟薄膜牢固的结合,并且具有较强的耐腐蚀性。

[0042] 以上所述实施方式仅为本发明的优选实施例,而并非本发明可行实施的全部实施例。对于本领域一般技术人员而言,在不背离本发明原理和精神的前提下对其所作出的任何显而易见的改动,都应当被认为包含在本发明的权利要求保护范围之内。