



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115295808 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 04

(21) 申请号 202210956710.6

(22) 申请日 2022.08.10

(71) 申请人 大连融科储能技术发展有限公司  
地址 116023 辽宁省大连市高新技术产业  
园区信达街22号

(72) 发明人 李全龙 张雅薇 鲁志颖 石振家  
王世宇 江杉 宋清爽

(74) 专利代理机构 大连智高专利事务所(特殊  
普通合伙) 21235  
专利代理师 胡景波

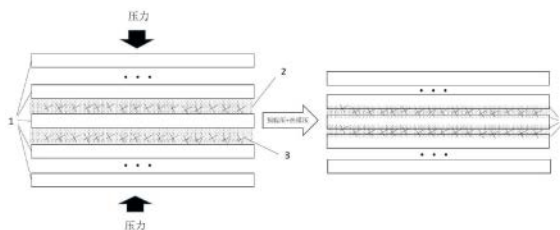
(51) Int. Cl.  
H01M 4/86 (2006.01)  
H01M 4/88 (2006.01)  
H01M 8/18 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称  
一种复合双极板材料及其制备方法和应用

### (57) 摘要

本发明涉及液流电池双极板材料技术领域，公开了一种复合双极板材料及其制备方法和应用，适合于液流电池用双极板材料。通过使用柔性石墨纸、含氟高分子树脂粉末、短切碳纤维为原料，通过多次层叠铺装后，然后进行常温预辊压，最后以热模压的方式制备成型。所制备的复合双极板材料同时具有较高的导电率、不易分层、良好机械性能和较高钒电池效率等性能，可以替代现有的双极板应用于钒电池储能领域，本发明原料来源广泛且相对廉价，适合于大规模的工业化生产。



1. 一种复合双极板材料,其特征在于,按柔性石墨纸(1)、含氟高分子树脂粉末(2)和短切碳纤维(3)、柔性石墨纸(1)的顺序进行若干次交替层叠铺装,然后进行常温预辊压,最后以热模压的方式制备成型,相邻的柔性石墨纸(1)层与含氟高分子树脂粉末(2)和短切碳纤维(3)层之间形成了树脂渗透层(4)。

2. 如权利要求1所述的一种复合双极板材料,其特征在于,所述柔性石墨纸(1)的厚度为0.1-0.3mm。

3. 如权利要求1所述的一种复合双极板材料,其特征在于,所述的含氟高分子树脂粉末(2)为PVF、PVDF、PTFE中的任何一种,其最大粒径 $\leq 30\text{nm}$ 。

4. 如权利要求1所述的一种复合双极板材料,其特征在于,所使用的短切碳纤维(3)的纤维长度范围为0.5-3mm。

5. 如权利要求1所述的一种复合双极板材料,其特征在于,所述一种复合双极板的密度 $\geq 1.70\text{g}/\text{cm}^3$ ,厚度为0.7-1.0mm,柔性石墨纸(1)的铺装层数为5-9层。

6. 一种复合双极板材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1. 在第一层柔性石墨纸(1)上均匀铺装含氟高分子树脂粉末(2)和短切碳纤维(3),覆盖第二层柔性石墨纸(1),再在第二层柔性石墨纸(1)上继续均匀铺装含氟高分子树脂粉末(2)和短切碳纤维(3),覆盖上第三层柔性石墨纸(1),如此循环往复若干次,最后一层覆盖上柔性石墨纸(1),得到结构A;

S2. 将结构A在一定压力下进行钢辊预辊压,得到结构B;

S3. 将结构B放在平板模具中进行热模压成型,得到本发明所述的复合双极板材料。

7. 如权利要求6所述的一种复合双极板材料的制备方法,其特征在于,步骤S1中所述含氟高分子树脂粉末(2)每次的铺装量为 $20-30\text{g}/\text{m}^2$ ,短切碳纤维(3)每次的铺装量为 $5-15\text{g}/\text{m}^2$ 。

8. 如权利要求6所述的一种复合双极板材料的制备方法,其特征在于,步骤S2所述钢辊预辊压的压力 $\geq 10\text{MPa}$ 。

9. 如权利要求6所述的一种复合双极板材料的制备方法,其特征在于,步骤S3中热模压成型的温度为含氟高分子树脂粉末(2)熔点温度以上 $10-30^\circ\text{C}$ ,压力大于步骤S2中钢辊预辊压的压力。

10. 一种复合双极板材料的应用,其特征在于,应用在钒电池储能。

## 一种复合双极板材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及液流电池双极板材料技术领域,特别是一种复合双极板材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 全钒液流电池的基本结构包括双极板、电极和离子交换膜等核心关键材料以及及密封结构、电极框等辅助部件,其中双极板具有传递电子以及分隔正负极电解液的作用。双极板需要具有较高的导电性能、良好的耐电解液腐蚀性,特别是混酸(盐酸+硫酸)电解液腐蚀,和较高的机械强度,其一般由高分子材料与碳材料(如炭黑、石墨等)混合制备而成。专利CN107046140A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。但是,一系列的经验证明,使用非氟类型的高分子树脂材料作为基材的双极板难以在混酸电解液体系中长时间运行使用,长时使用会出现性能下降的情况。

[0003] 专利CN 107819136A公开了一种使用柔性石墨纸层间加入改性树脂薄膜的结构,该结构虽然在一定程度上提高了双极板的阻液性能,但是,由于柔性石墨纸层间的改性树脂薄膜不是电子导体,使得双极板纵向电导率相对较低,而且薄膜在模压过程中较难渗透入柔性石墨纸层形成渗透层,因此,该板分层现象较明显。

[0004] 因此开发一种同时具有高导电性、不易分层、耐混酸电解液腐蚀和较高机械强度的液流电池用复合双极板是该领域研究人员的研究方向。

### 发明内容

[0005] 为开发同时具备高导电性、不易分层、耐混酸电解液腐蚀和较高机械强度的液流电池用复合双极板,本发明提供了一种复合双极板材料及其制备方法和应用,这种方法的合成原料价格相对便宜且来源较广,适合工业化生产。

[0006] 本发明技术方案如下:

[0007] 一种复合双极板材料,按柔性石墨纸、含氟高分子树脂粉末和短切碳纤维、柔性石墨纸的顺序进行多次交替层叠铺装,然后进行常温预辊压,最后以热模压的方式制备成型,相邻的柔性石墨纸层与含氟高分子树脂粉末和短切碳纤维层之间形成了树脂渗透层。

[0008] 在此值得说明的是,含氟高分子树脂粉末中氟原子具有较强的电负性,其与碳原子之间能形成稳定的共价键结构,不易被破坏,因此具有较强的耐腐蚀性,其在混酸电解液中可以稳定存在。

[0009] 优选的,所述柔性石墨纸的厚度为0.1-0.3mm。

[0010] 优选的,所使用的含氟高分子树脂粉末为PVF、PVDF、PTFE中的任何一种,其最大粒径 $\leq 30\text{nm}$ 。含氟高分子树脂粉末粒径小于30nm有助于使粉末均匀分散,提高均匀性。

[0011] 优选的,所使用的短切碳纤维的纤维长度范围为0.5-3mm。使用短切碳纤维的作用是在保证其容易均匀铺装的基础上,在相同铺装质量条件下,具有较多的纤维断面,铺

装过程能保证具有较多的纵向纤维,有利于桥联贯通相邻两层柔性石墨纸,形成导电通路,有利于提高双极板的电导率。而使用过长的碳纤维不利于铺装的均匀分散,且在接下来的模压过程中,更容易取向成横向纤维,不易达到更好的导电效果,直径<0.5mm的过短的碳纤维不易形成桥联结构,导电性能较差。

[0012] 优选的,所述一种复合双极板材料的密度 $\geq 1.70\text{g}/\text{cm}^3$ ,较高的密度可以使得到的双极板自身更加致密,有利于提高阻液性和电导率。

[0013] 上述任何一项的一种复合双极板材料的制备方法,包括以下步骤:

[0014] (1)在第一层柔性石墨纸上均匀铺装含氟高分子树脂粉末和短切碳纤维,覆盖第二层柔性石墨纸,再在第二层柔性石墨纸上继续均匀铺装含氟高分子树脂粉末和短切碳纤维,覆盖上第三层柔性石墨纸,如此循环往复多次,最后一层覆盖上柔性石墨纸,得到结构A;

[0015] (2)将结构A在一定压力下钢辊下进行预辊压,得到结构B;

[0016] (3)将结构B放在平板模具中进行热模压成型,得到本发明所述的复合双极板材料。

[0017] 优选的,步骤(1)中所述含氟高分子树脂粉末每次的铺装量为 $20\text{-}30\text{g}/\text{m}^2$ ,短切碳纤维每次的铺装量为 $5\text{-}15\text{g}/\text{m}^2$ 。步骤(1)的铺装次数由最终想要得到的双极板厚度决定,需要通过多次实验累积经验来确定最终双极板目标厚度与铺装次数的对应关系。对于此,双极板厚度优选为 $0.7\text{-}1.0\text{mm}$ ,铺装层数为 $5\text{-}9$ 层。层数过少或厚度较小会影响双极板的阻液性能,层数过多或厚度过大会使自身厚度均匀性变差,工艺变得更加复杂,原材料用量提高,成本增加。

[0018] 优选的,步骤(2)所述钢辊预辊压的压力 $\geq 10\text{MPa}$ ;

[0019] 步骤(3)中热模压成型的温度和压力由所选含氟高分子树脂材料的熔点决定,一般为高分子树脂熔点温度以上 $10\text{-}30^\circ\text{C}$ ,热模压温度压力通常需大于钢辊预辊压的压力,在此不作限定。

[0020] 本发明第三个目的是请求保护所述的一种复合双极板材料在钒电池储能中的应用。

[0021] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0022] 本发明通过使用柔性石墨纸、含氟高分子树脂粉末、短切碳纤维为原料,通过多次层叠铺装后,然后进行常温预辊压,最后以热模压的方式制备成型。

[0023] (1)本发明提供了一种复合双极板材料及其制备方法,原料来源广泛且相对廉价,制备过程中无溶剂使用,适合于大规模的工业化生产;

[0024] (2)本发明所制备的复合双极板材料具有高导电性、不易分层,耐混酸电解液腐蚀和较高机械强度等性能,可以替代现有的双极板材料应用于钒电池储能领域。

[0025] 与专利CN 107819136A相比,本申请具备以下优点:

[0026] (1)使用树脂粉末而不是树脂薄膜。

[0027] ①使用树脂粉末具有更高的导电性:树脂薄膜与树脂粉末相比更加致密,而树脂薄膜自身不是电子导体,不具有导电性,使用致密的树脂薄膜在一定程度上阻碍了相邻两层柔性石墨纸之间的导电连接,即使树脂薄膜表面涂布有改性浆料也无法改善这一问题,而本发明在相邻柔性石墨纸层之间采取短切碳纤维+树脂粉末的手段,可以更好的解决这

一问题。

[0028] ②使用树脂粉末更有利于熔化渗透入柔性石墨纸层,形成树脂渗透层,从而增加层与层之间的粘接力,减少双极板分层现象的发生。

[0029] (2) 本发明双极板制备过程中避免了溶剂的使用,减少了制备浆料和除溶剂的过程,制备过程更加简单。

[0030] (3) 本发明使用含氟树脂,具有优异的耐混酸腐蚀性能,对比文件中主要使用非氟树脂,耐混酸性较差。

## 附图说明

[0031] 图1是本发明双极板材料制备过程示意图。

[0032] 图中:1. 柔性石墨纸;2. 含氟高分子树脂粉末;3. 短切碳纤维;4. 树脂渗透层。

## 具体实施方式

[0033] 为了更好的理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于以下几个实施例。以下实施例更加详细地描述了本发明中一种复合双极板材料及其制备方法,并且这些实施例以说明的方式给出,但这些实施例不限制本发明的范围。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。

[0034] 实施例和对比例所制备的双极板的厚度采用数显千分尺进行测试;

[0035] 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,试样初始标距为50mm,以2mm/min的速度拉伸进行测试;

[0036] 实施例和对比例所制备的双极板的电导率通过使用双电测四探针电阻率测试仪进行测试;

[0037] 双极板的全钒液流电池性能测试条件:使用铜板作为集流板,在电流密度为80mA/cm<sup>2</sup>条件下进行充放电实验,充电至1.55V,放电至1.00V,使用辽阳金谷炭材料股份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48cm<sup>2</sup>,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VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup>和V<sup>2+</sup>/V<sup>3+</sup>的混酸电解液溶液,电池工作温度为37℃。

[0038] 实施例1

[0039] 使用厚度为0.1mm的柔性石墨纸,含氟高分子树脂粉末为PVDF,其平均粒径为25nm,铺装量为20g/m<sup>2</sup>,短切碳纤维长度为0.5mm,铺装量为5g/m<sup>2</sup>。制备步骤如下:

[0040] (1) 在0.1mm厚的柔性石墨纸上按照20g/m<sup>2</sup>的量铺装PVDF粉末,按照5g/m<sup>2</sup>的量铺装长度为0.5mm的短切碳纤维,覆盖上第二层柔性石墨纸,继续铺装,如此循环,最后一层为第9层柔性石墨纸;

[0041] (2) 在11MPa下对其进行预辊压操作;

[0042] (3) 将其放入平板模具中,在195℃下进行热模压(PVDF熔点约为170℃),制得厚度为0.84mm,密度为1.72g/cm<sup>3</sup>的复合双极板。

[0043] 在此值得说明的是,厚度为0.1mm及以上的柔性石墨纸密度通常均小于1.3g/cm<sup>3</sup>,

因此其在高压模压的过程中,其自身厚度会有一定程度的减薄,密度会提高,并且由于树脂的加入,使得熔化后的树脂部分渗透入柔性石墨纸中,降温固化后可以一定程度上保持其减薄后的厚度。这也就是本实施例中9层0.1mm厚的柔性石墨纸和其他原材料经过辊压和高温模压工艺后,得到的双极板厚度仅为0.84mm的原因。以下实施例和对比例同理,不赘述。

[0044] 实施例2

[0045] 使用0.19mm的柔性石墨纸,铺装过程中最后一层为第5层柔性石墨纸,其他参数步骤同实施例1保持一致,制备得到厚度为0.86mm,密度为 $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ 的复合双极板。

[0046] 实施例3

[0047] 每层PVDF的铺装量为 $25\text{g}/\text{m}^2$ ,其他参数步骤同实施例1保持一致,制备得到厚度为0.87mm,密度为 $1.72\text{g}/\text{cm}^3$ 的复合双极板。

[0048] 实施例4

[0049] 每层PVDF的铺装量为 $30\text{g}/\text{m}^2$ ,其他参数步骤同实施例1保持一致,制备得到厚度为0.89mm,密度为 $1.74\text{g}/\text{cm}^3$ 的复合双极板。

[0050] 实施例5

[0051] 每层短切碳纤维的铺装量为 $10\text{g}/\text{m}^2$ ,其他参数步骤同实施例1保持一致,制备得到厚度为0.82mm,密度为 $1.72\text{g}/\text{cm}^3$ 的复合双极板。

[0052] 实施例6

[0053] 每层短切碳纤维的铺装量为 $15\text{g}/\text{m}^2$ ,其他参数步骤同实施例1保持一致,制备得到厚度为0.83mm,密度为 $1.72/\text{cm}^3$ 的复合双极板。

[0054] 实施例7

[0055] 将PVDF换成PVF,平均粒径为22nm,短切碳纤维长度为1.9mm,预辊压压力为10.4MPa,热模压温度为 $210^\circ\text{C}$ (PVF熔点为 $190\text{-}200^\circ\text{C}$ ),其他参数步骤同实施例1保持一致,制备得到厚度为0.83mm,密度为 $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ 的复合双极板。

[0056] 实施例8

[0057] 将PVDF换成PTFE,平均粒径为26nm,预辊压压力为11.6MPa,短切碳纤维长度为3.0mm,热模压温度为 $349^\circ\text{C}$ (PTFE熔点为 $327^\circ\text{C}$ ),其他参数步骤同实施例1保持一致,制备得到厚度为0.85mm,密度为 $1.77\text{g}/\text{cm}^3$ 的复合双极板。

[0058] 对比例1

[0059] 取消铺装PVDF粉末,其他条件同实施例1一致,制得厚度为0.95mm,密度为 $1.52\text{g}/\text{cm}^3$ 的双极板材料。

[0060] 对比例2

[0061] 取消铺装短切碳纤维,其他条件同实施例1一致,制得厚度为0.79mm,密度为 $1.78\text{g}/\text{cm}^3$ 的双极板材料。

[0062] 对比例3

[0063] 将短切碳纤维长度改为4.5mm,其他条件同实施例1一致,制得厚度为0.81mm,密度为 $1.69\text{g}/\text{cm}^3$ 的双极板材料。

[0064] 对比例4

[0065] 将短切碳纤维长度改为6.8mm,其他条件同实施例1一致,制得厚度为0.76mm,密度为 $1.68\text{g}/\text{cm}^3$ 的双极板材料。

[0066] 对比例5

[0067] 将短切碳纤维长度改为0.3mm,其他条件同实施例1一致,制得厚度为0.80mm,密度为1.71g/cm<sup>3</sup>的双极板材料。

[0068] 表1实施例1-8和对比例1-5制备的双极板以及商品化双极板SGLPV15双极板的性能数据

[0069]

编号	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	电导率 (S/cm)	拉伸强度 (MPa)	初始电压效率 (%)
实施例1	1.72	401	40.6	92.6
实施例2	1.70	396	38.5	92.4
实施例3	1.72	384	41.3	92.0
实施例4	1.74	362	44.0	91.5
实施例5	1.72	423	46.0	92.9
实施例6	1.72	441	48.2	93.3
实施例7	1.70	398	39.2	92.6
实施例8	1.77	406	36.8	92.7
对比例1	1.52	230	16.8	90.1
对比例2	1.78	294	29.6	90.6
对比例3	1.69	321	42.1	91.0
对比例4	1.68	299	42.0	90.8
对比例5	1.71	301	31.0	90.5
SGLPV15	1.71	352	33.8	91.2

[0070] 从表1中我们可以看出,本发明方法制备的双极板具有较高的导电性能和机械强度,进而具有较高的电压效率。从实施例1,3和4可以看出,含氟高分子树脂的增加会提高双极板的强度,但同时也会降低双极板的导电性能;从实施例1,5和6可以看出,短切碳纤维的增加会提高双极板的电导率和机械强度;从实施例1和对比例1可以看出,含氟高分子树脂会提高双极板的密度和电导率,这是因为若不添加含氟高分子树脂,柔性石墨纸和碳纤维就没有更好的“粘接”媒介,双极板的密度无法提升,且机械强度会大幅度下降。从实施例1和对比例2可以看出,碳纤维可以提高双极板的拉伸强度和电导率,说明碳纤维的加入会桥联双极板内部各组分,增加双极板的导电通路,提高双极板自身强度。从实施例1和对比例3和4可以看出,当碳纤维长度超出本发明限定的0.5-3mm范围后,过长的纤维虽然能使双极板的机械强度有一定的提升,但是其电导率大幅下降,这是由于较长的碳纤维会使相邻柔性石墨纸之间构成较少的导电通路,从而影响板的径向电导率。从实施例1和对比例5可以看出,碳纤维过短使得双极板的导电性能和机械性能均有所下降。因此碳纤维长度对该双极板性能起重要影响。

[0071] 除此之外,实施例1-8和对比例2制备的双极板在混酸单电池的试验中,2000循环单电池电压效率衰减值均不超过1%,证明了该双极板具有优异的耐混酸电解液性能,适合在混酸电解液中使用。对比例1在单电池试验中,由于双极板中不含有高分子树脂材料,使得自身密度低、阻液性能不好,电解液通过双极板发生泄露,不适合使用。

[0072] 在实际生产应用中,需要考虑原料成本、能耗、加工工艺难易程度等方面因素,综合考虑最终双极板的制备工艺,达到最高的性价比要求。

[0073] 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。

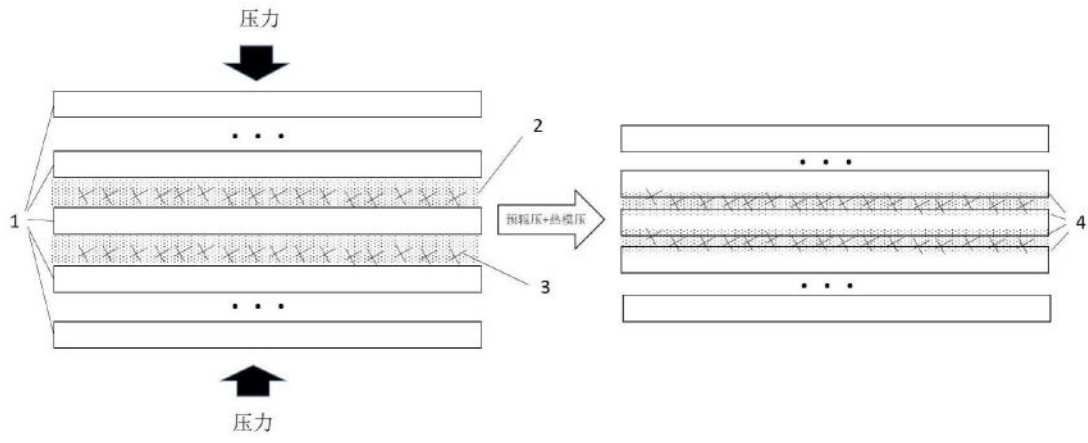


图1