



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115295819 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 04

(21) 申请号 202210959293.0

(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 冯伟 吴琼 江杉
王世宇

(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 8/0202 (2016.01)

H01M 8/18 (2006.01)

H01M 8/008 (2016.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种利用废旧电极制备的双极板及其制备方法和在液流电池中的应用

(57) 摘要

本发明涉及液流电池双极板材料技术领域,特别是一种利用废旧电极制备的双极板及其制备方法和在液流电池中的应用,适合于液流电池用双极板材料。通过以碳毡碳布碳纸等废旧电极材料、高分子树脂、碳导电填料及润滑剂为原料,通过挤出成型工艺或模压工艺制备而成。所制备的双极板材料具有较高的导电率、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液流电池储能领域。本发明提供了一种将废旧电极材料回收利用制备液流电池用双极板及其方法,该方法可以减少资源浪费和成本投入,制备过程简单,适合工厂生产。

1. 一种利用废旧电极制备的双极板,其特征在于,所述双极板以废旧电极材料、高分子树脂、碳导电填料及润滑剂为原料,通过挤出成型工艺或模压工艺制备而成。

2. 如权利要求1所述的一种利用废旧电极制备的双极板,其特征在于,所述废旧电极材料是指在液流电池领域中,电堆生产过程中裁剪残余的边角余料、破损电极以及拆堆后性能有所衰减的清洗干净的电极材料。

3. 如权利要求1所述的一种利用废旧电极制备的双极板,其特征在于,所述废旧电极材料使用前须经过裁剪或粉碎成尺寸小于 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的碎块。

4. 如权利要求1所述的一种利用废旧电极制备的双极板,其特征在于,所述高分子树脂为聚乙烯PE、聚丙烯PP、聚氯乙烯PVC、聚偏氟乙烯PVDF、聚四氟乙烯PTFE中的任意一种。

5. 如权利要求1所述的一种利用废旧电极制备的双极板,其特征在于,所述高分子树脂与废旧电极材料的质量比为 $(0.25-1.5):1$ 。

6. 如权利要求1所述的一种利用废旧电极制备的双极板,其特征在于,所述碳导电填料包括导电炭黑、天然石墨、柔性石墨、碳纳米管、碳纤维、石墨烯中的一种或两种,碳导电填料与废旧电极材料的质量比为 $(0.1-1):1$ 。

7. 如权利要求1所述的一种利用废旧电极制备的双极板,其特征在于,所述润滑剂的用量为高分子树脂、废旧电极材料和碳导电填料总质量的 $0-2\%$ 。

8. 一种利用废旧电极制备的双极板的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:将废旧电极材料、高分子树脂、碳导电填料和润滑剂充分混合后,通过密炼机进行充分密炼后冷却造粒,最后通过双螺杆或单螺杆挤出机进行挤出成型;所述密炼机密炼温度和双螺杆或单螺杆挤出机机头温度为聚合物熔点以上 $50-150^{\circ}\text{C}$ 。

9. 一种利用废旧电极制备的双极板的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:将废旧电极材料、高分子树脂、碳导电填料和润滑剂充分混合后,在水平面上进行均匀布料,然后在压力大于 10MPa 钢辊下进行预辊压,最后在平板模具中进行真空热模压成型,热模压压力大于 15MPa ,温度为聚合物熔点以上 $50-150^{\circ}\text{C}$ 。

10. 一种利用废旧电极制备的双极板的应用,其特征在于,应用在液流电池储能中。

一种利用废旧电极制备的双极板及其制备方法和在液流电池中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及液流电池双极板材料技术领域,特别是一种利用废旧电极制备的双极板及其制备方法和在液流电池中的应用。

背景技术

[0002] 全钒液流电池的基本结构包括电极、双极板和离子交换膜等核心关键材料以及密封结构、电极框等辅助部件组成,其中电极材料和双极板材料除了共同的传递电子的作用外,还分别起到氧化还原电对的反应载体和分隔正负极电解液的作用。

[0003] 随着液流电池的发展和技术的进步,越来越多的储能项目逐步落地,储能电池的需求日益旺盛,其中液流电池技术得到了充足的发展,但液流电池发展所带来的电极废料也越来越多,电极废料主要是指新电极在裁剪后剩下的边角余料、破损电极以及拆堆后性能有所衰减的清洗干净的电极,每年累计数量数以吨计,这些电极材料不能再次作为电极在液流电池中使用,但是其中碳纤维的导电性能却基本保持不变,造成了较大的资源浪费,因此能将这些电极重新回收利用是液流电池节省成本的重要方向。

[0004] 储能电池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、碳纤维等)混合制备而成。一般来讲,将碳纤维加入到双极板材料中可以提高双极板机械强度和电导率,可作为双极板生产辅料。电极材料通常是由碳纤维为原料通过一定的工艺制备而成,因此也有很多研究人员使用电极材料来制备双极板,来提高其导电性。中科院金属所严川伟老师团队公开了一种将树脂板与电极通过热压成型的方式,使树脂完全渗透到电极中,制备钒电池用双极板的方法(专利201210552504.5),该方法使用完整碳毡或石墨毡作为原料可以改善双极板的导电性能。云廷志等将碳毡/石墨毡压入含碳导电板中,制备复合导电塑料板(双极板)可提高其导电性和稳定性(专利201010579793.9)。但是以上这些方法使用整块新碳毡作为原料,本体价格较高,且工艺精度和复杂程度较高,限制了其在液流电池领域的应用。基于此,将廉价的富含碳纤维的废旧电极材料作为原料投入双极板的生产中,也有希望达到改善双极板性能,提高双极板机械强度和电导率的作用。

发明内容

[0005] 为了回收利用废旧电极,减少资源浪费和成本投入,开发具有较高机械强度和电导率的双极板材料,本发明提供了一种利用废旧电极制备的双极板及其制备方法和在液流电池中的应用,这种方法生产工艺简单,适合规模化生产。

[0006] 本发明技术方案如下:

[0007] 一种利用废旧电极制备的双极板,以废旧电极材料、高分子树脂、碳导电填料及润滑剂为原料,通过挤出成型工艺或模压工艺制备而成;

[0008] 电极材料是指在液流电池领域中作为电极使用的如碳毡、碳布和碳纸等以碳纤维

为主要组分的碳电极材料,所述废旧电极材料是指在液流电池领域中,电堆生产过程中裁剪残余的边角余料、破损电极以及拆堆后性能有所衰减的清洗干净的电极材料,为了废旧电极材料在双极板制备过程中更好的分散,在使用前须经过裁剪或粉碎成尺寸小于 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 的碎块;

[0009] 所述高分子树脂为聚乙烯PE、聚丙烯PP、聚氯乙烯PVC、聚偏氟乙烯PVDF、聚四氟乙烯PTFE,其与废旧电极材料的质量比为 $(0.25-1.5):1$;

[0010] 所述碳导电填料包括导电炭黑、天然石墨、柔性石墨、碳纳米管、碳纤维、石墨烯中的一种或两种,碳导电填料的作用是补充延续由废旧电极构成的导电网络,其与废旧电极材料的质量比为 $(0.1-1):1$;

[0011] 所述润滑剂为降低加工过程原料与设备之间的摩擦阻力的助剂,可以使聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、液体石蜡等,种类不做限定,其用量为高分子树脂、废旧电极材料和碳导电填料总质量的 $0-2\%$ 。

[0012] 如上所述一种利用废旧电极制备的双极板的制备方法,包括以下步骤:

[0013] 对于挤出成型工艺:将废旧电极材料、高分子树脂、碳导电填料和润滑剂充分混合后,通过密炼机在一定温度下进行充分密炼后冷却造粒,最后通过双螺杆或单螺杆挤出机进行挤出成型;所述密炼温度和双螺杆或单螺杆挤出机机头温度为聚合物熔点以上 $50-150^{\circ}\text{C}$,制备本发明所述双极板;

[0014] 对于模压成型工艺:将废旧电极材料、高分子树脂、碳导电填料和润滑剂充分混合后,在水平面上进行均匀布料,然后在压力大于 10MPa 钢辊下进行预辊压,最后在平板模具中进行真空热模压成型,热模压压力大于 15MPa ,温度为聚合物熔点以上 $50-150^{\circ}\text{C}$,制备本发明所述双极板。

[0015] 在此值得说明的是,热模压成型过程需保持真空环境,这是因为废旧电极材料碎块多为碳纤维构成的孔隙结构,若热模压过程不使用真空环境,孔隙结构中就无法完全填充入树脂材料,使得双极板内部产生气泡,影响双极板机械强度和阻液性。

[0016] 本发明第三个目的是请求保护所述的一种利用废旧电极制备的双极板在液流电池储能中的应用。

[0017] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0018] (1) 本发明提供了一种将废旧电极材料回收利用制备液流电池用双极板及其方法,该方法可以减少资源浪费和成本投入,制备过程简单,适合工厂生产。

[0019] (2) 本发明所制备的双极板具有较高导电性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液流电池储能领域。

具体实施方式

[0020] 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利用废旧电极制备的双极板及其制备方法和应用,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。

[0021] 关于本发明中双极板的制造方法,本制造方法的创新性在于使用废旧电极、使用

发明内容中所述的配比原料和工艺流程参数,对于挤出成型工艺和模压成型工艺,均是本领域专业技术人员熟知的可以参照制备双极板板材的方法,未详细介绍部分在正常操作情况下不会对双极板性能有显著影响,细节无须进一步赘述。

[0022] 关于本发明电极废料用来制备双极板,相比于制备电极具备的优势,对于液流电池来说,为了保证电堆内部的电化学反应的均匀性和一致性,所使用的电极需要符合一定尺寸的整张电极,不可以进行拼接缝合使用,因此,对于破碎的电极和电极边角料就无法再作为电极进行使用,无法再制备电极;另外,对于性能衰减的电极来说,使其电极恢复到原来初始状态下的物理性状和电池性能基本上是不可能完成的任务,液流电池电极的失效多数为不可逆的,因此用此再作为电极有较大困难。但是若将这些保存有碳纤维的电极材料回收制备双极板,其在工艺可行性上具有明显优势,既回收了废旧原料,也会降低双极板制备成本,因此具有显著优势。

[0023] 本发明最主要的有益效果即为废物利用降低成本,也是本发明的核心。

[0024] 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;

[0025] 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;

[0026] 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;

[0027] 本发明中实施例以常见的液流电池——全钒液流电池作为样例来进行阐述。

[0028] 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/cm²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⁺的混酸电解液溶液,电池工作温度为37℃。

[0029] 实施例1

[0030] 将15kg聚丙烯(PP)、10kg废旧碳毡碎块、0.5kg天然石墨、0.5kg导电碳黑和0.052kg聚乙烯蜡充分混合后在260℃下进行密炼,密炼均匀后冷却造粒,然后在双螺杆挤出机中于280-300℃进行挤出成型,得到厚度为1mm的双极板材料。

[0031] 实施例2

[0032] 将15kg聚丙烯(PP)、10kg废旧碳布碎块、0.5kg天然石墨、0.5kg导电碳黑和0.052kg聚乙烯蜡充分混合后在260℃下进行密炼,密炼均匀后冷却造粒,然后在双螺杆挤出机中于280-300℃进行挤出成型,得到厚度为1mm的双极板材料。

[0033] 实施例3

[0034] 将15kg聚丙烯(PP)、10kg废旧碳纸碎块、0.5kg天然石墨、0.5kg导电碳黑和0.052kg聚乙烯蜡充分混合后在260℃下进行密炼,密炼均匀后冷却造粒,然后在双螺杆挤出机中于280-300℃进行挤出成型,得到厚度为1mm的双极板材料。

[0035] 实施例4

[0036] 将12kg高密度聚乙烯(HDPE)、10kg废旧碳纸碎块、1kg短切碳纤维、1kg碳纳米管和0.024g聚乙烯蜡充分混合后在220℃下进行密炼,密炼均匀后冷却造粒,然后在单螺杆挤出

机中于250-275℃进行挤出成型,得到厚度为1mm的双极板材料。

[0037] 实施例5

[0038] 将10kg聚氯乙烯(PVC)粉末、10kg废旧碳布碎块、2kg石墨烯充分混合后铺于水平面上,在12MPa钢辊下进行预辊压成型,最后在平板模具中在300℃,16MPa下进行真空热模压成型,然后在保压下冷却至常温,脱模,制备厚度为1mm的双极板材料。

[0039] 实施例6

[0040] 将5kg聚偏氟乙烯(PVDF)、10kg废旧碳纸碎块、5kg柔性石墨充分混合后铺于水平面上,在13MPa钢辊下进行预辊压成型,最后在平板模具中在300-310℃,20MPa下进行热模压成型,然后在保压下冷却至常温,脱模,制备厚度为1mm的双极板材料。

[0041] 实施例7

[0042] 将5kg聚偏氟乙烯(PVDF)、10kg废旧碳纸碎块、2.5kg柔性石墨和2.5kg天然石墨充分混合后铺于水平面上,在13MPa钢辊下进行预辊压成型,最后在平板模具中在300-310℃,20MPa下进行热模压成型,然后在保压下冷却至常温,脱模,制备厚度为1mm的双极板材料。

[0043] 实施例8

[0044] 将2.5kg聚四氟乙烯(PTFE)、10kg废旧碳纸碎块、8kg柔性石墨和2kg导电炭黑充分混合后铺于水平面上,在13MPa钢辊下进行预辊压成型,最后在平板模具中在400-420℃,20MPa下进行热模压成型,然后在保压下冷却至常温,脱模,制备厚度为1mm的双极板材料。

[0045] 对比例1

[0046] 将15kg聚丙烯(PP)、5.5kg天然石墨、5.5kg导电炭黑和0.052kg聚乙烯蜡充分混合后在260℃下进行密炼,密炼均匀后冷却造粒,然后在双螺杆挤出机中于280-300℃进行挤出成型,得到厚度为1mm的双极板材料。

[0047] 表1实施例1-8制备的双极板、SGL PV15模压双极板的性能数据

[0048]

编号	电导率(S/cm)	拉伸强度(MPa)	电压效率(%)
实施例1	46	40.6	88.9
实施例2	58	45.5	89.1
实施例3	71	43.1	89.5
实施例4	75	40.2	89.5
对比例1	13	31.3	88.0
实施例5	256	46.2	90.4
实施例6	386	46.4	91.9
实施例7	359	43.6	91.2
实施例8	397	45.9	92.3
SGLPV15	352	33.8	91.2

[0049] 从表1中我们可以看出,本发明方法制备的双极板在相同制备工艺下,具有相对较高的导电性能和机械强度。这是由于废旧碳毡、碳布、碳纸中的碳纤维可以起到增加导电通路、改善各组分之间的连接结构,从而提高导电性能和机械强度的作用。

[0050] 由于双极板在电池中的主要作用之一是导通电流,因此,其自身导电性能关系到钒电池的内阻大小,相同条件下,导电性能越好,对应内阻越低,电池的电压效率越高,在实验的数据中也可以看出,电压效率和电导率具有正相关性。

[0051] 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。

[0052] 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。