



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115954484 A

(43) 申请公布日 2023.04.11

(21) 申请号 202211684077.6

(22) 申请日 2022.12.27

(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 胡伊宁 王紫雪 李全龙 张宇哲
冯伟 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 宋文君

(51) Int. Cl.

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 4/96 (2006.01)

H01M 8/18 (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种全钒液流电池电极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明属于液流电池电极制备技术领域,公开了一种全钒液流电池电极材料的制备方法。包括碳毡亲水处理、碳毡浸泡缓冲溶液处理、碳毡碳化处理,本发明单宁酸-聚乙烯亚胺改性电极材料,具有优良的电化学活性,增加了电池容量,提高了电池的效率。

1. 一种全钒液流电池的电极材料的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

S1. 碳毡亲水处理:将碳毡悬挂于马弗炉中,在空气氛围、温度300~600℃下热处理3h;

S2. 配置pH值为8.5的三羟甲基氨基甲烷-稀盐酸缓冲溶液,取上述缓冲溶液100mL,将步骤S1制备的碳毡浸泡在100mL缓冲溶液中,随之添加0.1~0.2g的单宁酸和0.1~0.2g聚乙烯亚胺共沉积;在25~40℃恒温条件下,空气氛围下中使用磁力搅拌器搅拌6~12h后取出,放入烘箱中70℃下烘干多余水分;

S3. 将步骤S2处理后的碳毡放入管式炉中,在惰性气体氛围下以5℃/min升温至800~900℃高温碳化处理1.5h,得到单宁酸-聚乙烯亚胺改性电极材料。

2. 根据权利要求1所述的全钒液流电池的电极材料的制备方法,其特征在于,步骤S1所述碳毡裁剪为3cm×3cm后悬挂于马弗炉中。

3. 根据权利要求1所述的全钒液流电池的电极材料的制备方法,其特征在于,步骤S3所述惰性气体为氮气或氩气其中一种。

一种全钒液流电池电极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于液流电池电极制备技术领域,具体涉及一种全钒液流电池电极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 在全钒液流电池中,电极主要提供氧化还原反应的活性位点,除此之外,还必须要优良的导电性和电化性稳定性。由于聚丙烯腈基碳毡的导电性优于粘胶基碳毡,目前全钒液流电池中使用的电极材料主要是聚丙烯腈基的碳毡、石墨毡、碳布、碳纸等材料,其中石墨毡、碳毡由于其高孔隙率应用最为广泛。为了提高电极材料的电化活性及改善疏水性,提出的活化方案:专利CN113809338A通过石墨烯掺杂及多巴胺改性,在一定程度上提高石墨毡的比表面积和表面能,提高电极材料的亲水性和电化活性。专利CN106450351A通过气相沉积阶段引入的碳纳米管呈现有序排列,可以将碳纳米管上引入的官能团最大化的呈现出来,但是多巴胺、碳纳米管、石墨烯等价格昂贵,制备工艺复杂并不适合工业化生产。因此开发一种原料价格低廉,工艺简单,涂层均匀稳定的电极是该领域研究人员的研究方向。

发明内容

[0003] 为了克服现有技术的不足,本发明提供一种全钒液流电池的电极材料的制备方法,使用单宁酸-聚乙烯亚胺改性电极材料,具有优良的电化活性,增加了电池容量,提高了电池的效率。

[0004] 本发明的上述目的是通过以下技术方案实现的:一种全钒液流电池的电极材料的制备方法,具体步骤如下:

[0005] 1. 碳毡亲水处理:将碳毡悬挂于马弗炉中,在空气氛围、温度300~600℃下热处理3h;

[0006] 2. 配置pH值为8.5的三羟甲基氨基甲烷-稀盐酸缓冲溶液,取上述缓冲溶液100mL,将步骤1制备的碳毡浸泡在100mL缓冲溶液中,随之添加0.1~0.2g的单宁酸和0.1~0.2g聚乙烯亚胺共沉积,在25~40℃恒温条件下,空气氛围下中使用磁力搅拌器搅拌6~12h后取出,放入烘箱中70℃下烘干多余水分;

[0007] 3. 将步骤2处理后的碳毡放入管式炉中,在惰性气体氛围下以5℃/min升温至800~900℃高温碳化处理1.5h,得到单宁酸-聚乙烯亚胺改性电极材料。

[0008] 进一步的,步骤1所述碳毡裁剪为3cm×3cm后悬挂于马弗炉中。

[0009] 进一步的,步骤3所述惰性气体为氮气或氩气其中一种。

[0010] 本发明与现有技术相比的有益效果是:

[0011] 多巴胺由于常温常压能下能自聚合形成聚多巴胺,具有强粘附性,高温处理后获得碳层,操作简单且高效,是碳纤维表面包覆的研究热点。但多巴胺价格高昂,不适合量产。而单宁酸作为植物多酚类物质,广泛存在于自然界的植物中,价格低廉,且具有与多巴胺有

类似结构,是多巴胺的优良替代品,在工厂生产等需大批量使用环境中具有良好的发展潜力。

[0012] 由于聚乙烯亚胺可以与单宁酸交联,通过席夫碱/迈克尔加成反应提供大量氨基,与单宁酸的邻苯二酚、邻苯三酚形成强共价键,加速聚合过程,增加了碳纤维上沉积层的均匀性和稳定性。

[0013] 碳纤维表面光滑,疏水性强,活性官能团含量较少,用于液流电池电极材料存在电池容量、效率较低等缺点,而目前很多对碳纤维的改性方法都存在易脱落、均匀性较差等问题。通过单宁酸-聚乙烯亚胺共沉积,整体工艺简单,操作条件可控,令碳纤维表面的沉积层具有良好的亲水性和黏附性,高温碳化后获得均匀的碳包覆层,具有良好的润湿性,促进了液体的流动,高的比表面积,提高了反应面积。因此单宁酸-聚乙烯亚胺改性电极材料,具有优良的电化学活性,增加了电池容量,提高了电池的效率。

具体实施方式

[0014] 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。

[0015] 实施例1

[0016] 首先裁剪3cm×3cm碳毡,在马弗炉中空气氛围下,500℃热处理3h,制备热处理碳毡;配置三(羟甲基)氨基甲烷-稀盐酸缓冲溶液,调整pH值为8.5,将制备的预备毡浸泡在100mL的缓冲溶液中,随之将0.1g单宁酸、0.2g聚乙烯亚胺溶解于缓冲溶液中,在常温空气氛围下中使用磁力搅拌器搅拌6h后取出,放入烘箱中70℃下烘干,然后放入管式炉中,氮气氛围条件,以5℃/min升温至800℃高温碳化处理1.5h,得到单宁酸-聚乙烯亚胺改性电极材料,将得到的碳毡组装单电池,对比未经改性的原毡,在200mA/cm²条件下,能量效率提高6.3%。

[0017] 实施例2

[0018] 首先裁剪3cm×3cm碳毡,在马弗炉中空气氛围下,500℃热处理3h,制备热处理碳毡;配置三(羟甲基)氨基甲烷-稀盐酸缓冲溶液,调整pH值为8.5,将制备的预备毡浸泡在100mL的缓冲溶液中,随之将0.2g单宁酸、0.1g聚乙烯亚胺溶解于缓冲溶液中,在40℃恒温,空气氛围下中使用磁力搅拌器搅拌8h后取出,放入烘箱中70℃下烘干,然后放入管式炉中,氮气氛围条件,以5℃/min升温至800℃高温碳化处理1.5h,得到单宁酸-聚乙烯亚胺改性电极材料,将得到的碳毡组装单电池,对比未经改性的原毡,在200mA/cm²条件下,能量效率提高8.5%。

[0019] 实施例3

[0020] 首先裁剪3cm×3cm碳毡,在马弗炉中空气氛围下,500℃热处理3h,制备热处理碳毡;配置三(羟甲基)氨基甲烷-稀盐酸缓冲溶液,调整pH值为8.5,将制备的预备毡浸泡在100mL的缓冲溶液中,随之将0.2g单宁酸、0.2g聚乙烯亚胺溶解于缓冲溶液中,在40℃恒温,空气氛围下中使用磁力搅拌器搅拌8h后取出,放入烘箱中70℃下烘干,然后放入管式炉中,氮气氛围条件,以5℃/min升温至800℃高温碳化处理1.5h,得到单宁酸-聚乙烯亚胺改性电极材料,将得到的碳毡组装单电池,对比未经改性的原毡,在200mA/cm²条件下,能量效率提高7.3%。

[0021] 实施例4

[0022] 首先裁剪3cm×3cm碳毡,在马弗炉中空气氛围下,600℃热处理3h,制备热处理碳毡;配置三(羟甲基)氨基甲烷-稀盐酸缓冲溶液,调整pH值为8.5,将制备的预备毡浸泡在100mL的缓冲溶液中,随之将0.2g单宁酸、0.1g聚乙烯亚胺溶解于缓冲溶液中,在40℃恒温,空气氛围下中使用磁力搅拌器搅拌8h后取出,放入烘箱中70℃下烘干,然后放入管式炉中,氮气氛围条件,以5℃/min升温至900℃高温碳化处理1.5h,得到单宁酸-聚乙烯亚胺改性电极材料,将得到的碳毡组装单电池,对比未经改性的原毡,在200mA/cm²条件下,能量效率提高10.2%。

[0023] 实施例5

[0024] 首先裁剪3cm×3cm碳毡,在马弗炉中空气氛围下,600℃热处理3h,制备热处理碳毡;配置三(羟甲基)氨基甲烷-稀盐酸缓冲溶液,调整pH值为8.5,将制备的预备毡浸泡在100mL的缓冲溶液中,随之将0.2g单宁酸、0.1g聚乙烯亚胺溶解于缓冲溶液中,在25℃恒温,空气氛围下中使用磁力搅拌器搅拌8h后取出,放入烘箱中70℃下烘干,然后放入管式炉中,氮气氛围条件,以5℃/min升温至900℃高温碳化处理1.5h,得到单宁酸-聚乙烯亚胺改性电极材料,将得到的碳毡组装单电池,对比未经改性的原毡,在200mA/cm²条件下,能量效率提高7.9%。

[0025] 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。