



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116014161 A

(43) 申请公布日 2023.04.25

(21) 申请号 202211697187.6

(22) 申请日 2022.12.28

(71) 申请人 大连融科储能集团股份有限公司
地址 116450 辽宁省大连市花园口经济区
迎春街20号

(72) 发明人 陈文超 高新亮 王德录 郝中乾
李茜 郝琦

(51) Int.Cl.
H01M 8/0202 (2016.01)
H01M 8/18 (2006.01)

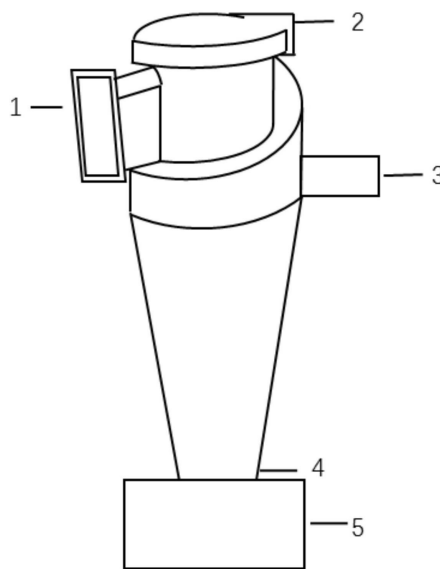
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种全钒液流电池双极板及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种全钒液流电池双极板及其制备方法,全钒液流电池双极板的制备方法,包括以下步骤:步骤1、按照如下重量配比称取各组分:石墨蠕虫70~90份;树脂10~30份;树脂粒径<石墨蠕虫孔径;步骤2、加热混合将各组分加热至超过树脂融化温度20℃以上,将石墨蠕虫和树脂依次或同时喷入混合设备,树脂在接触石墨蠕虫瞬间即粘附于蠕虫纤维表面,制备得到混合物料;步骤3、双极板成型。本发明通过优化树脂和石墨蠕虫的选取和用量,采用特定的混料设备和混料工艺,保证树脂与石墨蠕虫良好的混合状态,有效提升双极板导电性,并减少原料的损失率,从根本上节约成本,对于全钒液流电池双极板的规模化生产具有重要意义。



1. 一种全钒液流电池双极板的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、按照如下重量配比称取各组分:

石墨蠕虫 70~90份;

树脂 10~30份;

树脂粒径<石墨蠕虫孔径;

步骤2、加热混合

将各组分加热至超过树脂融化温度20℃以上,将石墨蠕虫和树脂依次或同时喷入混合设备,树脂在接触石墨蠕虫瞬间即粘附于石墨蠕虫纤维表面,制备得到混合物料;

步骤3、双极板成型。

2. 根据权利要求1所述全钒液流电池双极板的制备方法,其特征在于,步骤1所述石墨蠕虫孔径 $\geq 20\mu\text{m}$,树脂粒径 $< 20\mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求1所述全钒液流电池双极板的制备方法,其特征在于,所述石墨蠕虫由可膨胀石墨改性而成,所述可膨胀石墨改性方法包括以下步骤:将可膨胀石墨放置于高温膨胀炉中,设置温度500~850℃,膨胀反应时间10~15s,可膨胀石墨体积膨胀倍数为150~300。

4. 根据权利要求3所述全钒液流电池双极板的制备方法,其特征在于,所述可膨胀石墨目数为150—250。

5. 根据权利要求1所述全钒液流电池双极板的制备方法,其特征在于,所述树脂选自PTFE、PVDF、PE、FEP和PFA中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述全钒液流电池双极板的制备方法,其特征在于,所述混合设备为旋风除尘器。

7. 根据权利要求6所述全钒液流电池双极板的制备方法,其特征在于,所述步骤2加热混合过程如下:

S1设定旋风除尘器的进风口气流速度在12~20m/s,该气流速度可以保证物料不会伴随高温气流从排气管排除,同时也可以将膨胀倍数不足和形态破坏的石墨蠕虫去除;

S2设定旋风除尘器的压力为500~2000Pa,该压力下可以保证石墨蠕虫本身的形态不发生改变,可以有效避免在物料混合过程中石墨蠕虫破碎、形态不规则、棱角尖锐的情况;

S3设定旋风除尘器的气流温度为120~180℃,该温度下树脂受热软化呈熔融液滴粘结状态果;

S4首先通过旋风除尘器的进料口加入石墨蠕虫,加入石墨蠕虫15~25s后,观察出气口位置是否有细小且断裂、形状不规范的石墨蠕虫排除,若有则开始通过旋风除尘器的进料口加入石墨蠕虫,同时开启震打装置,震打混合15~20s后,通过出料口出料,由收集灰斗进行统一收集。

8. 根据权利要求1所述全钒液流电池双极板的制备方法,其特征在于,步骤3所述双极板成型包括将混合物料装入模压热压成型。

9. 根据权利要求8所述全钒液流电池双极板的制备方法,其特征在于,所述模压热压的成型压力20~35MPa,成型温度140~160℃,固化时间25~40min。

10. 一种全钒液流电池双极板,其特征在于,采用权利要求1-9任意一项所述全钒液流电池双极板的制备方法制备而成。

一种全钒液流电池双极板及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及全钒液流电池技术,尤其涉及一种全钒液流电池双极板及其制备方法。

背景技术

[0002] 全钒液流电池是一种具有能量转换效率高、运行安全、功率和容量可独立设计、使用寿命长、环境友好等优点的新型大容量储能电池,可作为电网调峰储能装置的补充,能有效提高对可再生能源发电的接纳能力和能源利用率,在新能源接入、智能电网建设等领域具有广阔的应用前景。钒电池的电解液为酸性环境,必须要求双极板具有较好的耐腐蚀性。石墨类的双极板的导电性能好,耐腐蚀能力在添加耐腐蚀材料和改进制备工艺后有所提高,但其机械性能较差,为了提高其机械性能,使用时一般增加其厚度,然而这样其造价成本也就比较昂贵。阻碍全钒液流电池双极板规模化生产的主要障碍是其初期投资的原料成本过高,而双极板作为全钒液流电池的关键部件之一,起到连接不同单电池的正负极并导通电流的作用,对全钒液流电池储能系统的成本和能量效率有显著影响,要求其具备良好的导电性、抗氧化性、耐酸腐蚀性和机械强度等。

[0003] 当前双极板主要分为石墨双极板和金属合金双极板两类,石墨双极板由于优异的化学稳定性、低廉的价格在燃料电池市场占主流地位,其主要使用石墨与树脂等粘结剂加热压制而成,其中粘结树脂占总重25%左右,具有非常广阔的市场空间。随着燃料电池轻型化的发展趋势,对双极板的生产提出了更高的要求,目前双极板的厚度已经降至1mm以下,因此对树脂粘结剂的粘结强度、机械性能提出了更高的要求。石墨作为双极板导电性能主要的保障,其巨大的使用量亦是双极板成本负担的主要原因,因此减少石墨利用损失率,保证石墨本身性能充分利用同样重要。

[0004] 当前国内主要使用一种或多种固体树脂粉末与不同石墨粉混合均匀、辊压或热模压后制得石墨双极板,其中的树脂粉末主要起到粘结石墨、增加双极板机械强度的作用,以热塑型树脂为主。由于两种粉末在混合过程中不均匀,会导致石墨双极板的流道尺寸精度较低、局部缝隙较大,机械强度不理想,残品率较高。

[0005] 当前模压双极板所使用的制板材料多数包含树脂和膨胀石墨这两类材料,这俩类材料的大量投入也是双极板成本提升的主要因素,目前对树脂和膨胀石墨使用前的筛选以及改性过程虽然有部分文献资料提及,但是其往往只能保证混合前良好的物料状态,利用混合设备混合过后的膨胀石墨的长径比遭到破坏,树脂和膨胀石墨的混合效果难以保障。

[0006] 目前可供选择用于的双极板组分中树脂和石墨的混合方式主要包括利用高速混料机、气流混合机进行多种物料的混合,高速混料机混料过程简捷快速,可大批量混合物料,但是在混料过程中对膨胀石墨破坏较大,不能很好地保证混出物料中膨胀石墨的长径比。膨胀石墨长径比过小,会导致由共混物料做成的产品拉伸强度与弯曲强度不达标。气流混合机可实现全容积内物料的快速均匀混合,却无法在混合过程中完成对不规则膨胀石墨的筛选去除,导致物料混合后膨胀石墨粒度不均匀、形状不规则、棱角尖锐,模压和辊压后,

双极板会存在局部空隙较大的瑕疵,严重影响双极板的密度均一性以及气密性,进而影响双极板的机械性能和电导率。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于,针对传统静电吸附法制备全钒液流电池双极板存在粘结力低、混合不均匀导致双极板导电性能不理想的问题,提出一种全钒液流电池双极板的制备方法,该方法通过优化树脂和石墨蠕虫的选取和用量,采用特定的混料设备和混料工艺,保证树脂与石墨蠕虫良好的混合状态,有效提升双极板导电性,并减少原料的损失率,从根本上节约成本,对于全钒液流电池双极板的规模化生产具有重要意义。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种全钒液流电池双极板的制备方法,包括以下步骤:

[0009] 步骤1、按照如下重量配比称取各组分:

[0010] 石墨蠕虫 70~90份;

[0011] 树脂 10~30份;

[0012] 树脂粒径<石墨蠕虫孔径

[0013] 步骤2、加热混合

[0014] 将各组分加热至超过树脂融化温度20℃以上,树脂成液滴状态,将石墨蠕虫和树脂依次或同时喷入混合设备,树脂在接触石墨蠕虫瞬间即粘附于石墨蠕虫纤维表面,形成牢固的粘接力,随时间延长不再脱落,制备得到混合物料;

[0015] 步骤3、双极板成型。

[0016] 进一步地,优选的石墨蠕虫为80~90份;树脂为10~20份。

[0017] 进一步地,步骤1中树脂粒径<石墨蠕虫孔径,这样可保证树脂(例如PVDF)在风力作用下进入石墨蠕虫微孔,形成两种物质的均匀分布。

[0018] 进一步地,步骤1所述石墨蠕虫孔径 $\geq 20\mu\text{m}$,树脂粒径 $< 20\mu\text{m}$ 。优选的所述石墨蠕虫孔径为20~60 μm 。

[0019] 进一步地,所述石墨蠕虫由可膨胀石墨改性而成。

[0020] 进一步地,所述可膨胀石墨改性方法包括以下步骤:将可膨胀石墨放置于高温膨胀炉中,设置温度500~850℃,膨胀反应时间10~15s,可膨胀石墨体积膨胀倍数为150~300,由片状变为蠕虫状,从而结构松散,多孔而弯曲,表面积扩大、表面能提高、吸附能力增强,蠕虫状石墨之间可自行嵌合,这样增加了它的柔软性、回弹性和可塑性。

[0021] 进一步地,所述石墨蠕虫孔径与其前体——可膨胀石墨的目数指标具有相关性,例如为保持石墨蠕虫表面微孔 $> 20\mu\text{m}$,其原料可膨胀石墨目数为150—250。

[0022] 膨胀石墨(Expanded Graphite,简称EG)是由天然石墨鳞片经插层、水洗、干燥、高温膨化得到的一种疏松多孔的蠕虫状物质。EG除了具备天然石墨本身的耐冷热、耐腐蚀、自润滑等优良性能以外,还具有天然石墨所没有的柔软、压缩回弹性、吸附性、生态环境协调性、生物相容性、耐辐射性等特性。膨胀石墨在改性前需要进行目数条件筛选,

[0023] 具体操作为:将用于改性的可膨胀石墨过筛筛选,保证其目数范围在150~250目之间,此目数范围内的可膨胀石墨不同于常规50、80、100目的可膨胀石墨,虽然其目数越小越容易膨胀且膨胀倍数也越大,但这种特性使得膨胀石墨表面微观膨胀的精准控制难以实

现,常规目数的膨胀石墨整体长径比较大,膨胀过程难以保证整体膨胀倍数的均一性,这也使得可膨胀石墨改性得到的石墨蠕虫表面微孔径不符合要求,影响后续石墨蠕虫与树脂的结合比例。可膨胀石墨目数范围在150~250目之间(最优目数=180目),改性后的石墨蠕虫表面微孔径保持在20~60um之间(最优孔径=30um),对应PVDF高温后的粒径状态,可以有效保证两者的结合比例。

[0024] 进一步地,所述树脂选自PTFE、PVDF、PE、FEP和PFA中的一种或多种。所述PTFE、PVDF、PE、FEP和PFA对几乎所有的有机和无机化合物,不管是酸性还是碱性,都有着很高的耐性。这些材料对酸、碱溶剂和氯化物,显示出普遍持久的耐性,同时还显示出耐磨性、冲击性和韧性等方面优良的抗机械破坏的品质,对于双极板气密性的提升起到关键作用。

[0025] 进一步地,所述树脂为改性树脂,所述改性树脂由以下方法制备而成:将颗粒树脂放入卧式砂磨机中,设置砂磨机线速度8~15m/s(最优线速度=10m/s),装填率70~80%,反应时间10~25min,得到粒度范围在<20um的树脂粉末。

[0026] 进一步地,所述混合设备为旋风除尘器,所述旋风除尘器的混料机理是使含物料气流作旋转运动,借助于离心力将物料从气流中分离并捕集于器壁,再借助重力作用使物料落入灰斗。本发明旨在通过控制石墨蠕虫、树脂的加入顺序以及加入比例,来实现混料混合的效果。

[0027] 进一步地,所述加热混合过程如下:

[0028] S1设定旋风除尘器的进风口气流速度在12~20m/s,最优进风口气流速度=18m/s,该气流速度可以保证物料粒度在15~30um的物料(树脂)不会伴随高温气流从排气管排除,同时也可以将膨胀倍数不足和形态破坏的石墨蠕虫去除,从而进一步提升混料混合的效果以及双极板辊压和模压的均一性;

[0029] S2设定旋风除尘器的压力为500~2000Pa,最优压力=1200Pa,该压力下可以保证石墨蠕虫本身的形态不发生改变,可以有效避免在物料混合过程中石墨蠕虫破碎、形态不规则、棱角尖锐的情况,不影响后续混合的效果,降低双极板的局部空间间隙;

[0030] S3设定旋风除尘器的气流温度为140~180℃,最优温度=160℃,该温度下树脂(PTFE、PVDF、PE、FEP、PFA中的一种或多种)受热软化呈熔融液滴粘结状态,这种状态有利于加强树脂与石墨蠕虫的结合绑定,使得混合均匀后的树脂和石墨蠕虫在物料转移和长时间存放过程中,仍然保持好的结合状态,改善树脂、与石墨蠕虫的混合效果;

[0031] S4其中物料加入顺序为先添加石墨蠕虫,后加入树脂;首先通过旋风除尘器的进料口1加入石墨蠕虫,加入石墨蠕虫15~25s后,观察出气口2位置是否有细小且断裂、形状不规范的石墨蠕虫排除,若有则开始通过旋风除尘器的进料口1加入石墨蠕虫,同时开启震打装置3,震打混合15~20s后,通过出料口4出料,由收集灰斗5进行统一收集,最终可以实现不破坏石墨蠕虫形态,物料混合均匀的效果。

[0032] 进一步地,步骤3所述双极板成型包括将混合物料装入模压热压成型。

[0033] 进一步地,所述模压热压的成型压力20~40MPa,成型温度140~180℃,固化时25~40min。

[0034] 本发明的另一个目的还公开了一种全钒液流电池双极板,采用上述方法制备而成。

[0035] 进一步地,所述全钒液流电池双极板厚度=0.85~0.9mm,密度=1.75~1.95g/

cm^3 , 抗弯强度=45~68MPa, 电导率=280~350s/cm。

[0036] 本发明全钒液流电池双极板及其制备方法, 通过物料的筛选和改性处理、物料加入方式以及最终的物料混合方式有效改善了物料混合效果、提升了全钒液流电池双极板的性能, 具体地与现有技术相比较具有以下优点:

[0037] 1) 双极板制造成本下降

[0038] 与传统工艺相比, 本发明使用的树脂粒度较小, 与石墨蠕虫更容易混合均匀, 树脂用量更少, 对比传统工艺树脂用量减少5%~8%; 同时归功于混合技术参数的优化, 石墨蠕虫在混合过程中损失量减少, 石墨蠕虫使用成本减少3%左右;

[0039] 2) 双极板电导率提升明显, 全钒液流电池效率提升

[0040] 得益于混料过程中对石墨蠕虫的形态保护, 双极板更好的延续了石墨本身良好的导电性能, 即与电极之间有较低的接触电阻, 降低了全钒液流电池的欧姆内阻, 提高了液流储能电池的能量效率全, 钒液流电池性能提升, 对应的电堆性能上升约4%;

[0041] 3) 物料混合均匀, 双极板耐酸腐蚀性能提升, 维护成本降低

[0042] 随着物料混合均匀程度的提升, 石墨蠕虫与小粒度树脂结合分布更加完善, 双极板本身出现局部缝隙的情况得到改善, 整体均一性提升, 密度和机械强度加强, 整体耐酸腐蚀能力提升, 双极板电堆的使用年限增加, 后期的维护成本降低约3%。

[0043] 综上, 针对传统全钒液流电池双极板制备过程的难题, 本发明通过优化树脂和石墨蠕虫的选取和用量, 利用特定的混料设备和混料工艺, 保证树脂与石墨蠕虫良好的混合状态, 有效提升双极板导电性, 减少两种材料的损失率, 从根本上节约成本, 对于全钒液流电池双极板的规模化生产具有重要意义。

附图说明

[0044] 图1为所述旋风除尘器的结构示意图。

具体实施方式

[0045] 以下结合实施例对本发明进一步说明:

[0046] 实施例1

[0047] 本实施例公开了一种全钒液流电池双极板的制备方法, 包括以下步骤:

[0048] 步骤1、按照如下重量配比称取各组分:

[0049] 石墨蠕虫80份;

[0050] 树脂(PVDF-聚偏氟乙烯)20份;

[0051] 石墨蠕虫目数150目, 石墨蠕虫表面微孔径=20 μm , 树脂粒度15 μm 。

[0052] 步骤2、加热混合

[0053] 1) 设定旋风除尘器的进风口气流速度在12m/s, 该气流速度可以保证物料不会伴随高温气流从排气管排除, 同时也可以将膨胀倍数不足和形态破坏的石墨蠕虫去除, 从而进一步提升混料混合的效果以及双极板辊压和模压的均一性;

[0054] 2) 设定旋风除尘器的压力为500Pa, 该压力下可以保证膨胀石墨本身的形态不发生改变, 可以有效避免在物料混合过程中膨胀石墨破碎、形态不规则、棱角尖锐的情况, 不影响后续混合的效果, 降低双极板的局部空间间隙;

[0055] 3) 设定旋风除尘器的气流温度为120℃,该温度下树脂受热软化呈熔融液滴粘状态,这种状态有利于加强树脂与膨胀石墨的结合绑定,使得混合均匀后的树脂和膨胀石墨在物料转移和长时间存放过程中,仍然保持好的结合状态,改善树脂、与膨胀石墨的混合效果;

[0056] 4) 其中物料加入顺序为先添加石墨蠕虫。首先通过旋风除尘器的进料口1加入石墨蠕虫,加入石墨蠕虫15s后,观察出气口2位置是否有细小且断裂、形状不规范的膨胀石墨排除,若有则开始连续进料石墨蠕虫并同时加入树脂,同时开启震打装置3,震打混合15s后,通过出料口4出料,由收集灰斗5进行统一收集,最终可以实现不破坏膨胀石墨形态,物料混合均匀的效果。

[0057] 步骤3、双极板成型

[0058] 将混合物料装入模压热压,成型压力20MPa,成型温度140℃,固化时间40min。制备得到的全钒液流电池双极板如表1所示,如无特殊说明本发明中%均为质量百分含量。

[0059] 表1双极板性能比较

性能	实施例1	对照例1
树脂用量	20%	20%
双极板密度g/cm ³	1.8	1.77
抗弯强度MPa	55	49
电导率s/cm	298	279

[0061] 本实施例1采用更高的混料温度,更好的保证的树脂的熔融状态,增加了树脂与石墨的混合强度,与对照例1相比,本发明密度较高。

[0062] 对照例1:与实施例1基本相同,不同的是进风口气流速度15m/s,混料压力1000Pa,混料温度=25℃,装入模压模具,成型压力20MPa,成型温度160℃,固化时间40min。

[0063] 实施例2

[0064] 本实施例公开了一种全钒液流电池双极板的制备方法,与实施例1基本相同,不同的是膨胀石墨含量85%,树脂含量15%,可膨胀石墨目数180目,石墨蠕虫表面微孔径=25um,树脂粒度18um,进风口气流速度18m/s,混料压力1200Pa,混料温度150℃,装入模压热压,成型压力45MPa,成型温度180℃,固化时间60min。制备得到的全钒液流电池双极板如表2所示。

[0065] 表2双极板性能比较

性能	实施例2	对照例2
树脂用量	15%	15%
双极板密度g/cm ³	1.92	1.89
抗弯强度MPa	61	57
电导率s/cm	290	300

[0067] 本实施例混料过程中采用震打装置,能减少物料混合及出料过程中树脂的损失量,与对照例2相比双极板整体的抗弯强度及双极板密度均有提升。

[0068] 对照例2:与实施例2基本相同,不同的是旋风除尘器混合过程中,没有震打过程。

[0069] 实施例3

[0070] 本实施例公开了一种全钒液流电池双极板的制备方法,与实施例1基本相同,不同

的是膨胀石墨含量90%，树脂含量10%，可膨胀石墨目数200目，石墨蠕虫表面微孔径=30um，树脂粒度21um，进风口气流速度12m/s，混料压力800Pa，混料温度120℃，装入模压热压，成型压力30MPa，成型温度190℃，固化时间40min。制备得到的全钒液流电池双极板如表3所示。

[0071] 表3双极板性能比较

性能	实施例3	对照例3
树脂用量	10%	10%
双极板密度g/cm ³	1.74	1.68
抗弯强度MPa	38	31
电导率s/cm	320	335

[0073] 与对照例3相比，本实施例可膨胀石墨的目数更大，石墨蠕虫表面微孔径均一性更好，石墨与树脂的结合效果更好，混合后的物料转移过程中，树脂和石墨分离的情况有所减轻。

[0074] 对照例3：与实施例3基本相同，不同的是采用目数小于100目的可膨胀石墨。

[0075] 实施例4

[0076] 本实施例公开了一种全钒液流电池双极板的制备方法，与实施例1基本相同，不同的是膨胀石墨含量82%，树脂含量18%，可膨胀石墨目数220目，石墨蠕虫表面微孔径=36um，树脂粒度15um，进风口气流速度12m/s，混料压力500Pa，混料温度180℃，装入模压热压，成型压力30MPa，成型温度140℃，固化时间40min；制备得到的全钒液流电池双极板如表4所示。

[0077] 表4双极板性能比较

性能	实施例4	对照例4
树脂用量	18%	18%
双极板密度g/cm ³	1.8	1.75
抗弯强度MPa	57	52
电导率s/cm	265	255

[0079] 与对照例4相比，本实施例采用旋风除尘器装置进行石墨与树脂的混合过程，整体混合效果要优于球模混合方式，实施例4双极板的整体性能相较于对照例4有所提升。

[0080] 对照例4：与实施例4基本相同，不同的是采用球磨混合石墨和树脂。

[0081] 实施例5

[0082] 本实施例公开了一种全钒液流电池双极板的制备方法，与实施例1基本相同，不同的是膨胀石墨含量85%，树脂含量15%，可膨胀石墨目数250目，石墨蠕虫表面微孔径=50um，树脂粒度21um，进风口气流速度15m/s，混料压力1000Pa，混料温度150℃，装入模压模具，成型压力30MPa，成型温度150℃，固化时间30min；制备得到的全钒液流电池双极板如表5所示。

[0083] 表5双极板性能比较

性能	实施例5	对照例5
树脂用量	15%	15%

双极板密度g/cm ³	1.67	1.65
抗弯强度MPa	43	40
电导率s/cm	285	291

[0085] 本实施例采用的是粒度较小的树脂,并且树脂粒度远小于石墨蠕虫表面微孔径,而对照例5的树脂粒度大于石墨蠕虫表面微孔径,在同等的双极板配方下,实施例5的致密性更好,机械强度和密度也优于对照例5.

[0086] 对照例5:与实施例5基本相同,不同的是树脂粒度=65um。

[0087] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

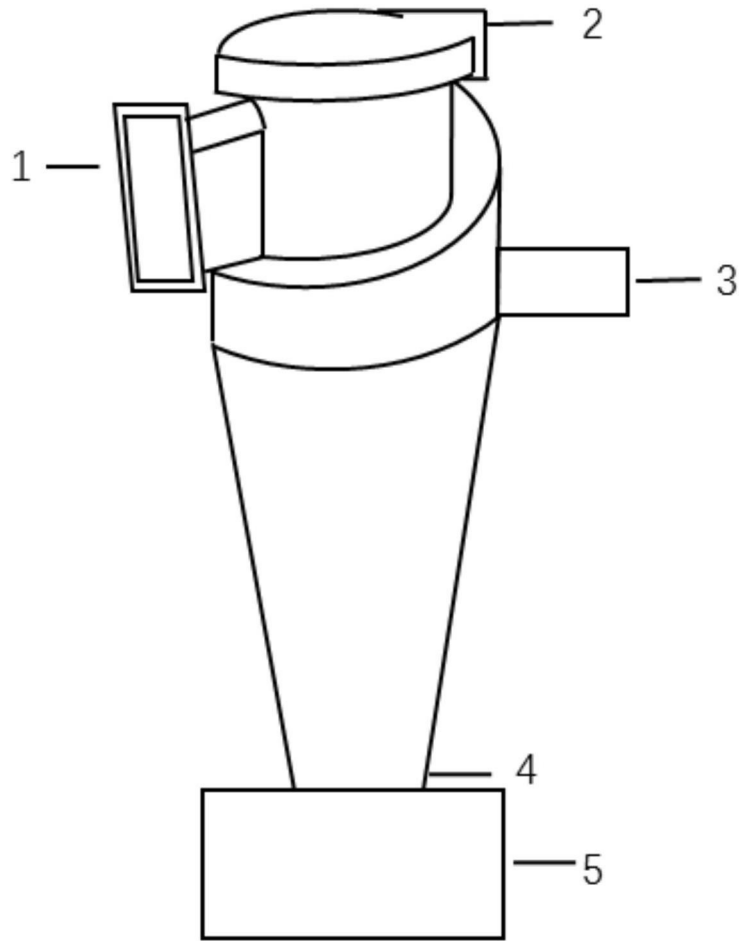


图1