



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117096356 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 21

(21) 申请号 202311044889.9

(22) 申请日 2023.08.18

(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 陶媛媛 仇进国 刘宗浩

王世宇 鲁志颖 张雅薇 冯伟

胡伊宁 汪平 王良

(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 4/88 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 8/18 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种具有高比表面积碳毡及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于液流电池领域,公开了一种具有高比表面积碳毡及其制备方法和应用,制备方法包含:(1)将聚丙烯腈基预氧化纤维毡浸入聚丙烯腈溶液中,置于真空环境中充分浸泡至少10min后取出,并充分干燥以完全除掉残余溶剂,得到毡体A;(2)将(1)得到的毡体A放在空气中,在200-500℃的下对附着在毡体A上的聚丙烯腈进行充分预氧化处理,得到毡体B;(3)将(2)得到的毡体B依次经过炭化、石墨化和活化处理后,得到本发明所述的具有高比表面积的碳毡材料。其制备方法简单,适合规模化工业生产;碳毡具有较高的比表面积和电化学活性位点,不会影响碳毡自身强度,并且具有良好的长期稳定性,可以替代现有的碳毡电极材料应用于液流电池储能领域。

1. 一种具有高比表面积碳毡的制备方法,其特征是,包含以下步骤:

(1) 将聚丙烯腈基预氧化纤维毡浸入聚丙烯腈溶液中,置于真空环境中充分浸泡至少10min后取出,并充分干燥以完全除掉残余溶剂,得到毡体A;

(2) 将(1)得到的毡体A放在空气中,在200-500℃的下对附着在毡体A上的聚丙烯腈进行充分预氧化处理,得到毡体B;

(3) 将(2)得到的毡体B依次经过炭化、石墨化和活化处理后,得到本发明所述的具有高比表面积的碳毡材料。

2. 如权利要求1所述的具有高比表面积的碳毡的制备方法,其特征是,所述聚丙烯腈的分子量为10-150kDa。

3. 如权利要求1所述的具有高比表面积的碳毡的制备方法,其特征是,所述聚丙烯腈溶液的溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、硝酸亚乙基酯、二甲基亚砷、水中的任意一种或多种混合。

4. 如权利要求1所述的具有高比表面积的碳毡的制备方法,其特征是,步骤(2)中所述充分预氧化处理的标准为:连续10min取样,毡体A自身的增重不超过毡体A初始自重的0.01%。

5. 如权利要求1所述的具有高比表面积的碳毡的制备方法制备的碳毡。

6. 如权利要求1所述的具有高比表面积的碳毡的制备方法制备的碳毡在液流电池中的应用。

一种具有高比表面积碳毡及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及液流电池领域,特别是一种具有高比表面积碳毡及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 碳毡材料具有良好的导电性、耐腐蚀性和较大的比表面积,可以作为电极材料广泛应用于液流电池、电解水或硫化氢制氢气等新能源诸多领域。其中,聚丙烯腈基碳毡材料是新能源领域中应用最为广泛的电极材料,其主要的生产工艺分为以下步骤:①将聚丙烯腈纤维在空气中一定温度下预氧化,得到预氧纤维;②将预氧纤维通过裁剪切割成一定长度的短切碳纤维,再经过梳理、无纺针刺等工艺,制备预氧纤维毡材料;③将预氧纤维毡在高温惰性气体氛围下进行炭化和石墨化处理,得到石墨毡材料;④将石墨毡在一定条件下进行活化处理,得到具有电化学活性的活化石墨毡材料。(注:为方便起见,本发明中将活化石墨毡称为“碳毡”)。

[0003] 由于其生产工艺限制,在保持自有宏观外形状态下,提升碳毡材料的比表面积,增加电化学反应的活性位点,提高电化学反应效率是新能源领域的重点研究方向之一。目前为止,实现这一目标主要有两种方案,一是通过化学刻蚀的方法在碳纤维表面“挖坑”,即将碳纤维表面上的碳质与化学物质进行反应,随后再移除,留下坑或洞的结构(如文献RSCAdvances,2020,10,13374等);二是在碳纤维表面“种树”,即通过气相沉积、聚合物碳化或其他物理吸附方法在碳纤维表面引入诸如石墨烯或石墨碳、无定形碳等结构(如专利CN107579259B等)。对于“挖坑”,会使碳纤维本体发生一定程度的破坏,可能会使纤维强度下降,带来“掉渣”的风险;对于“种树”,上述方法在碳纤维表面引入的碳材料与碳纤维本体之间仅为物理性连接,其结合并不牢固,因此当经过流体(特别是液体)较长时间冲刷摩擦后,具有十分高的脱落风险,进而影响其自身性能。因此,开发一种不降低原始碳纤维材料强度、具有良好的长期稳定性的提高碳毡电极比表面积的方法具有较高的实用价值。

发明内容

[0004] 为了解决上述问题,本发明提供了一种具有高比表面积碳毡及其制备方法和应用。该方法不利用直接在成型电极上进行“挖坑”或“种树”的模式,而是在成型电极生产过程中的碳化前的预氧化阶段便开始进行技术方案设计,经论证,该方案具有实用性和可行性。

[0005] 本发明技术方案如下:

[0006] 一种具有高比表面积碳毡的制备方法,包含以下步骤:

[0007] (1) 将聚丙烯腈基预氧化纤维毡浸入聚丙烯腈溶液中,置于真空环境中充分浸泡至少10min后取出,并充分干燥以完全除掉残余溶剂,得到毡体A;

[0008] (2) 将(1)得到的毡体A放在空气中,在200-500℃下对附着在毡体A上的聚丙烯腈进行充分预氧化处理,得到毡体B;

[0009] (3)将(2)得到的毡体B依次经过炭化、石墨化和活化处理后,得到本发明所述的具有高比表面积的碳毡材料。

[0010] 进一步的,所述聚丙烯腈的分子量为10-150kDa,若分子量过小,其在溶液中难以与预氧纤维相互勾连,附着能力很差;若分子量过高,聚丙烯腈在溶剂中的溶解性变低甚至不溶解,在此方案中无法实施。

[0011] 进一步的,所述聚丙烯腈溶液的溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、硝酸亚乙基酯、二甲基亚砷、水等单一或混合极性溶剂,能将聚丙烯腈充分溶解即可,溶剂种类基本不会影响最终碳毡的性质,在此不做限定;

[0012] 值得说明的是,溶液中的聚丙烯腈含量相比于聚丙烯腈基预氧化纤维毡来说是远远过量的,并且加以真空环境,使预氧纤维毡与溶液中的聚丙烯腈充分接触吸附;

[0013] 进一步的,步骤(2)中将毡体A上附着的聚丙烯腈在空气分为中充分预氧化,会使得附着上的聚丙烯腈变成与预氧毡本体纤维一致的分子结构,有助于二者相互融合形成一体结构,所述200-500℃为聚丙烯腈纤维常用的预氧化温度,在此不做限定。另外,毡体A充分预氧化与否可以通过预氧化过程中,连续10min取样,毡体A自身的增重不超过毡体A初始自重的0.01%作为判断依据。

[0014] 进一步的,步骤(3)中炭化石墨化活化处理工艺为预氧毡制备电化学活性碳毡生产的常用工步,在此不做赘述。

[0015] 本发明的最主要创新点是,在预氧毡阶段,在预氧毡上引入聚丙烯腈并预氧化,会使得附着上的聚丙烯腈变成与预氧毡本体纤维一致的分子结构,有助于二者在接下来的共同炭化和石墨化工艺中相互融合形成一体结构,使得纤维表面附着的结构与纤维本体化学性结合,不易从纤维上脱落,再加上最后的活化工步,使得碳毡具有更高的比表面积和电化学反应活性位点。

[0016] 本发明的另一个目的是保护上述方法制备的具有高比表面积的碳毡;

[0017] 本发明的第三个目的是保护上述方法制备的具有高比表面积的碳毡在液流电池中的应用。

[0018] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0019] (1)一种具有高比表面积的碳毡及其制备方法,其制备方法简单,适合规模化工业生产;

[0020] (2)本发明所制备的碳毡具有较高的比表面积和电化学反应活性位点,不会影响碳毡自身强度,并且具有良好的长期稳定性,可以替代现有的碳毡电极材料应用于液流电池储能领域。

具体实施方式

[0021] 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具有高比表面积的碳毡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。

[0022] 本发明所述预氧毡从必达福环境技术(无锡)有限公司购买的聚丙烯腈基预氧毡;

[0023] 在本发明实施例中碳毡在液流电池中的应用,选取常见的全钒液流储能电池作为样例进行阐述,但并不限制本发明所述碳毡在其他液流电池中的应用。

[0024] 炭化石墨化活化处理制备活性碳毡电极是液流电池领域中电极的常规方法,炭化:通常是将预氧毡在1000-1500℃范围惰性气体氛围中进行炭化操作,使预氧化聚丙烯腈纤维中的氢、氧、氮等元素得以脱出形成单一的碳单质;石墨化:是指将炭化后的毡体继续升温至1800-2200℃,使得无定型的碳结构转变为较为规则的石墨化结构;活化:是指将上述石墨化后的毡进行提高电化学活性的方法,常见的为引入活性官能团、引入电催化活性粒子等。

[0025] 碳毡电极的全钒液流储能电池性能测试条件:在电流密度为110mA/cm²条件下进行充放电实验,充电至1.55V,放电至1.00V,电极压缩比为25%,有效工作面积为48cm²,使用硬质石墨板作为双极板,正负极电解液分别为含有VO²⁺/VO₂⁺和V²⁺/V³⁺的硫酸电解液,电池工作温度为37℃。

[0026] 实施例1

[0027] 将预氧毡在真空中充分浸入到聚丙烯腈(分子量为10kDa)的N,N-二甲基甲酰胺溶液中后取出,并充分干燥;然后将其置于空气中,在400℃下对附着上的聚丙烯腈进行预氧化处理;最后将其依次经过炭化石墨化和空气活化处理,得到本发明所述的碳毡材料。

[0028] 实施例2

[0029] 将聚丙烯腈分子量由10kDa改为75kDa,其他条件同实施例1,得到本发明所述的碳毡材料。

[0030] 实施例3

[0031] 将聚丙烯腈分子量由10kDa改为150kDa,其他条件同实施例1,得到本发明所述的碳毡材料。

[0032] 对比例1

[0033] 将预氧毡不经过聚丙烯腈溶液浸泡,直接按照实施例1中的炭化石墨化和空气活化处理,得到碳毡材料。

[0034] 对比例2

[0035] 根据专利CN 107579259B授权文件中实施例1载明的CVD改性碳毡试验方法,处理本发明中对比例1得到的碳毡,得到对比例2所述的碳毡材料。

[0036] 对比例3

[0037] 根据文献“Preparation of a porous graphite felt electrode for advance vanadium redox flow batteries”(出自RSC Advances,2020,10,13374)上载明的试验方法,处理本发明中对比例1得到的碳毡,使碳纤维表面通过化学蚀刻方法引入孔洞,得到对比例3所述的碳毡材料。

[0038] 表1实施例1-3、对比例1-3所制备的碳毡的性能数据

编号	拉伸断裂最大力 (N)	BET 比表面积 (m ² /g)	单电池运行 1000 循环后的 BET 比表面积 (m ² /g)	钒电池初始能量效率 (%)	单电池运行 1000 循环后的钒电池能量效率 (%)
[0039] 实施例 1	15.8	4.31	4.02	87.7	87.2
实施例 2	16.0	7.44	7.19	88.3	88.0
实施例 3	16.2	10.52	10.45	89.0	88.6
[0040] 对比例 1	15.6	0.75	0.73	86.5	86.3
对比例 2	15.7	3.62	0.89	87.4	86.1
对比例 3	6.9	2.89	2.80	87.0	86.8

[0041] 从表1中我们可以看出,本发明所制备的碳毡电极具有较大的比表面积和更高的能量效率(对应于更多的电化学反应活性位点);与采用“种树”策略的对比例2来说,本发明所制备的碳毡除具有更高的比表面积外,还具有更强的循环稳定性(1000循环后BET和能量效率衰减较低),这是由于气相沉积的碳材料与碳纤维本体之间结合不紧密脱落造成的;与采用“挖坑”策略的对比例3来说,本发明制备的碳毡还具有更高的抗拉性能(更高的拉伸断裂最大力),说明纤维本体机械强度没有发生变化,降低了纤维“掉渣”的风险。

[0042] 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。