



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117039035 A

(43) 申请公布日 2023.11.10

(21) 申请号 202311044896.9

H01M 4/88 (2006.01)

(22) 申请日 2023.08.18

H01M 8/18 (2006.01)

B29C 48/07 (2019.01)

(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 仇进国 陶媛媛 刘宗浩  
王世宇 姜竹婷 钱金宝 孙佳汉  
张磊 鲁志颖 冯伟 张雅薇

(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 8/0226 (2016.01)

H01M 8/0213 (2016.01)

H01M 8/0221 (2016.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种利用废旧柔性石墨双极板制备的双极板及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于液流电池双极板材料技术领域，公开了一种利用废旧柔性石墨双极板制备的双极板及其制备方法和应用，将热处理后的废旧柔性石墨双极板制备的粉状颗粒、热塑性树脂、炭导电填料以及润滑剂充分混合均匀后，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。本发明提供的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。本发明所制备的双极板具有良好导电性能和电池效率，可以替代现有的挤出工艺成型的双极板材料应用于液流电池储能领域。

1. 一种利用废旧柔性石墨双极板制备的双极板,其特征在于,以废旧柔性石墨双极板材料、热塑性高分子树脂、碳导电填料及润滑剂为原料,通过挤出成型工艺制备而成,柔性石墨双极板是指以柔性石墨为基材或原料制备的双极板,废旧柔性石墨双极板材料是指电堆生产过程中的新柔性石墨双极板在裁剪后剩下的边角余料、破损柔性石墨双极板、拆堆后不能再重新组装回电堆的柔性石墨双极板以及制备柔性石墨双极板过程中产生的不合格双极板。

2. 如权利要求1所述的利用废旧柔性石墨双极板制备的双极板,其特征在于,所述热塑性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中的一种。

3. 如权利要求1所述的利用废旧柔性石墨双极板制备的双极板,其特征在于,所述炭导电填料包括导电炭黑、天然石墨、碳纳米管、碳纤维、石墨烯中的一种或两种。

4. 如权利要求1所述的利用废旧柔性石墨双极板制备的双极板,其特征在于,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。

5. 如权利要求1所述的利用废旧柔性石墨双极板制备的双极板,其特征在于,所述润滑剂为聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、液体石蜡。

6. 如权利要求1所述的利用废旧柔性石墨双极板制备的双极板,其特征在于,所述润滑剂用量为高分子树脂、废旧柔性石墨双极板材料和炭导电填料总质量的0.5-2%。

7. 一种利用废旧柔性石墨双极板制备双极板的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 称取重量为X的废旧柔性石墨双极板,并将其在粉碎机中充分粉碎,得到平均粒径小于1微米的粉状颗粒;检测粉状颗粒中的树脂含量和柔性石墨含量,分别记为a和1-a,则其中树脂质量为 $Xa$ ,柔性石墨质量为 $X(1-a)$ ;

(2) 将(1)中粉状颗粒在惰性气体氛围中于150-400℃下进行热处理1-6h后冷却取出;

(3) 根据(1)中的树脂质量和柔性石墨质量计算出所需要加入的热塑性树脂的质量Y,使得 $0.4 \leq (Xa+Y)/(X+Y) \leq 0.6$ ;

(4) 根据废旧柔性石墨双极板X和热塑性树脂的质量Y计算所需添加的炭导电填料的质量Z,使得 $0.05 \leq Z/(X+Y) \leq 0.2$ ;

(5) 将热处理后的废旧柔性石墨双极板制备的粉状颗粒、热塑性树脂、炭导电填料以及润滑剂充分混合均匀后,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。

8. 如权利要求7所述的利用废旧柔性石墨双极板制备双极板的方法,其特征在于,所述密炼温度和双螺杆或单螺杆挤出机机头温度为热塑性树脂熔点以上50-150℃。

9. 如权利要求7所述的利用废旧柔性石墨双极板制备双极板的方法,其特征在于,所述热处理条件为在惰性气体氛围中于150-400℃下进行热处理1-6h。

10. 一种利用废旧柔性石墨双极板制备的双极板的应用,其特征在于,在液流电池储能中的应用。

## 一种利用废旧柔性石墨双极板制备的双极板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,特别是一种利用废旧柔性石墨双极板制备的双极板及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 随着新能源领域的发展,液流电池、燃料电池等领域的落地项目越来越多,碳塑复合双极板作为液流电池和燃料电池电堆的核心关键材料的用量越来越大,同时带来的双极板废料也越来越多。双极板废料主要是指新双极板在裁剪后剩下的边角余料、破损双极板、拆堆后不能再重新组装回电堆的双极板以及制备双极板过程中产生的不合格双极板,每年累计有数十吨,如果直接丢弃会造成很大的资源浪费,因此,若能将这些废旧双极板资源加以回收利用,将会在一定程度上节省成本,从而降低钒电池综合成本,提高钒电池的市场竞争力。

[0003] 一般来讲,液流电池和燃料电池使用的碳塑复合双极板制备方法主要有三种工艺:挤出成型工艺、热模压成型工艺、模压浸渍工艺三种。挤出成型工艺是指将炭材料(如石墨、炭黑、碳纤维等)与热塑性塑料/树脂混合密炼后挤出成板,其中热塑性塑料/树脂含量通常超过40wt%,使得挤出工艺生产的双极板废料可以经过粉碎机粉碎后重新加入到挤出机中挤出成板,所以这种双极板废料的回收利用不是问题;对于热模压成型工艺双极板,常是将柔性石墨和树脂充分混合均匀后通过热模压的工艺制备而成,其树脂含量相对较低(<20wt%),碳含量相对较高,体密度通常大于 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ ,使得这些废旧双极板难以重新分散均匀,进而不易回收重新制备热模压双极板;对于模压浸渍成型工艺双极板,其通常是将柔性石墨板浸渍在液态树脂或树脂溶液中,利用真空或负压将树脂填充到柔性石墨板孔隙中,以增加双极板的阻液性和机械强度,最后取出浸渍完成的板在一定条件下将树脂固化得到模压浸渍成型工艺双极板。在这种工艺中,所用的树脂通常为热固性树脂(如酚醛树脂、环氧树脂、交联丙烯酸树脂)等,使得这些双极板难以二次加工,从而限制了其回收使用。

[0004] 基于上述描述,热模压成型工艺和模压浸渍工艺制备的柔性石墨双极板废料难以回收和进行再加工处理,造成资源的浪费。因此,能够将上述两种方法制备的柔性石墨双极板废料加以回收利用,将会在一定程度上节约成本,具有广阔的应用前景。

### 发明内容

[0005] 为了回收利用废旧柔性石墨双极板,减少资源浪费和成本投入,本发明提供了一种利用废旧柔性石墨双极板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] 一种利用废旧柔性石墨双极板制备的双极板,以废旧柔性石墨双极板材料、热塑

性高分子树脂、碳导电填料及润滑剂为原料,通过挤出成型工艺制备而成;

[0008] 所述柔性石墨双极板是指以柔性石墨为基材或原料制备的双极板,主要为热模压工艺和模压浸渍工艺制备的双极板材料;在此值得说明的是,未经浸渍工艺生产的柔性石墨板可认为是树脂含量为0的柔性石墨双极板,也属于本发明所述柔性石墨双极板材料范畴。

[0009] 所述废旧柔性石墨双极板材料是指在液流电池和燃料电池等领域中,电堆生产过程中的新柔性石墨双极板在裁剪后剩下的边角余料、破损柔性石墨双极板、拆堆后不能再重新组装回电堆的柔性石墨双极板以及制备柔性石墨双极板过程中产生的不合格双极板;

[0010] 所述热塑性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中的一种;

[0011] 所述炭导电填料包括导电炭黑、天然石墨、碳纳米管、碳纤维、石墨烯中的一种或两种;

[0012] 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,可以为聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、液体石蜡等,种类不做限定,其用量为高分子树脂、废旧柔性石墨双极板材料和炭导电填料总质量的0.5-2%,在此不做具体限定。

[0013] 如上所述一种利用废旧柔性石墨双极板制备的双极板的制备方法,包括以下步骤:

[0014] (1) 称取重量为X的废旧柔性石墨双极板,并将其在粉碎机中充分粉碎,得到平均粒径小于1微米的粉状颗粒;检测粉状颗粒中的树脂含量和柔性石墨含量,分别记为a和1-a,则其中树脂质量为Xa,柔性石墨质量为X(1-a);

[0015] (2) 将(1)中粉状颗粒在惰性气体氛围中于150-400℃下进行热处理1-6h后冷却取出;

[0016] (3) 根据(1)中的树脂质量和柔性石墨质量计算出所需要加入的热塑性树脂的质量Y,使得 $0.4 \leq (Xa+Y)/(X+Y) \leq 0.6$ ;

[0017] (4) 根据废旧柔性石墨双极板X和热塑性树脂的质量Y计算所需添加的炭导电填料的质量Z,使得 $0.05 \leq Z/(X+Y) \leq 0.2$ ;

[0018] (5) 将热处理后的废旧柔性石墨双极板制备的粉状颗粒、热塑性树脂、炭导电填料以及润滑剂充分混合均匀后,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热塑性树脂熔点以上50-150℃,制备得到本发明所述利用废旧柔性石墨双极板制备的双极板。

[0019] 所述(1)中粉状颗粒中树脂和柔性石墨含量的检测方法,可以使用热重分析法(TGA)进行测试,其原理为,将粉状颗粒在惰性气体氛围下从常温加热到800℃,其中的树脂材料会分解成为小分子物质随惰性气体气流挥发出去,残余的柔性石墨炭材料则不会分解,则未分解部分含量即为柔性石墨含量,分解部分含量即为树脂含量。(注:此方法为常用方法,计算树脂含量和柔性石墨含量也可以使用其他方法,在此不做限定);

[0020] 对于步骤(2)值得说明的是,本发明所述柔性石墨双极板在制备过程中都涉及到柔性石墨的模压工艺,在高压下柔性石墨板中柔性石墨结合紧密,不易拆散,因此需要在一定温度下和惰性气体氛围中进行热处理,其目的是释放柔性石墨双极板粉末颗粒内部柔性

石墨间的应力,使其变得疏松多孔,惰性气体氛围是保护内部树脂不被空气氧化,具体热处理实施温度要根据树脂实际分解温度设定,需要在对应树脂分解温度以下完成,一般来讲热处理温度低,热处理时间越长,热处理温度高,热处理时间越短。根据综合考虑,设置热处理条件为在惰性气体氛围中于150-400℃下进行热处理1-6h。所述惰性气体为氮气、氩气等常规条件下不参加反应的气体,在此不做限定。

[0021] 本发明第三个目的是请求保护所述的一种利用废旧柔性石墨双极板制备的双极板在液流电池储能中的应用。

[0022] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0023] (1) 本发明提供了一种将废旧柔性石墨双极板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。

[0024] (2) 本发明所制备的双极板具有良好导电性能和电池效率,可以替代现有的挤出工艺成型的双极板材料应用于液流电池储能领域。

### 具体实施方式

[0025] 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柔性石墨双极板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。

[0026] 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柔性石墨双极板作为原料,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,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。

[0027] 本发明最主要的有益效果即为废物利用降低成本,这也是本发明的核心。

[0028] 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;

[0029] 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;

[0030] 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。

[0031] 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℃。

[0032] 实施例1

[0033] 将10kg废旧柔性石墨板(柔性石墨板近似认为100%,树脂含量为0%),将其在粉碎机中充分粉碎,得到平均粒径小于1微米的粉状颗粒;将得到的粉状颗粒在氮气氛围中,400℃下热处理1h,冷却至室温后取出;加入10kg聚丙烯(PP),1kg炭纳米管,0.42kg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。

## [0034] 实施例2

[0035] 将1kg碳纳米管更换成2.5kg短切碳纤维,其他同实施例1一致,得到厚度为1mm的双极板材料。

## [0036] 实施例3

[0037] 将10kg废旧柔性石墨板(柔性石墨板近似认为100%,树脂含量为0%),将其在粉碎机中充分粉碎,得到平均粒径小于1微米的粉状颗粒;将得到的粉状颗粒在氮气氛围中,400℃下热处理1h,冷却至室温后取出;加入15kg聚氯乙烯(PVC),1.25kg石墨烯,0.5kg聚丙烯蜡充分混合后在230℃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260-280℃进行挤出成型,得到厚度为1mm的双极板材料。

## [0038] 实施例4

[0039] 将10kg废旧SGLPV15双极板(热模压双极板,经测试,柔性石墨板质量分数为83%,树脂含量为17%),将其在粉碎机中充分粉碎,得到平均粒径小于1微米的粉状颗粒;将得到的粉状颗粒在氮气氛围中,250℃下热处理3h,冷却至室温后取出;加入10.75kg聚偏氟乙烯(PVDF),4.15kg导电碳黑,0.25kg液体石蜡充分混合后在235℃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260-280℃进行挤出成型,得到厚度为1mm的双极板材料。

## [0040] 实施例5

[0041] 将10kg废旧国鸿氢能双极板(模压浸渍双极板,经测试,柔性石墨板质量分数为65%,树脂含量为35%),将其在粉碎机中充分粉碎,得到平均粒径小于1微米的粉状颗粒;将得到的粉状颗粒在氩气氛围中,150℃下热处理6h,冷却至室温后取出;加入6.25kg高密度聚乙烯(HDPE),0.81kg天然石墨,0.16kg聚乙烯蜡充分混合后在250℃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270-285℃进行挤出成型,得到厚度为1mm的双极板材料。

## [0042] 对比例1

[0043] 选择典型挤出双极板工艺配方作为参照:10kg天然石墨、15kg导电碳黑、25kg聚丙烯、1kg聚乙烯蜡充分混合后,在260℃下密炼,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。

## [0044] 表1实施例1-5制备的双极板的性能数据

## [0045]

编号	电导率(S/cm)	电压效率(%)
实施例1	11.5	89.3
实施例2	12.2	89.6
实施例3	9.6	88.0
实施例4	10.0	88.5
实施例5	10.5	89.1
对比例1	8.5	87.6

[0046] 从表1中我们可以看出,本发明方法制备的双极板相比于典型挤出双极板(对比例1)来说,具有相对较高的导电性能的钒电池电压效率。这是由废旧柔性石墨双极板的粉状颗粒经热处理后与炭导电填料共同作用的结果。

[0047] 由于双极板在电池中的主要作用之一是导通电流,因此,其自身导电性能关乎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。

[0048] 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。

[0049] 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。