



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117154128 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 01

(21) 申请号 202311186240.0

(22) 申请日 2023.09.14

(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 刘宗浩 仇进国 王世宇  
倪胜蓝 陶媛媛

(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 8/0286 (2016.01)

H01M 8/0284 (2016.01)

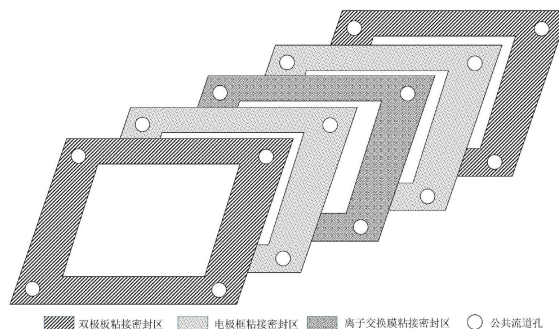
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

### (54) 发明名称

一种电极框与离子交换膜或双极板的粘接密封方法及其应用

### (57) 摘要

本发明涉及电池电堆领域,公开了一种电极框与离子交换膜或双极板的粘接密封方法及其应用,通过对不含有反应活性的电极框和双极板密封区表面进行磺化处理引入磺酸基团,通过磺酸基团与1,1'-羰基二咪唑反应,再进一步与芳香二伯胺类物质反应将电极框密封粘接区表面的磺酸基团与离子交换膜或双极板粘接密封区中的磺酸基团进行偶合和化学交联,达到粘接密封的目的。该方法可以有效地将极性和材质相差较大的电极框与离子交换膜或双极板粘接密实且可靠牢固,不会带来密封材料自身老化的风险,大幅度降低或避免了电堆漏液的风险,而且不会增加电堆的固有重量和厚度,适合工业化推广和应用。



1. 一种电极框与相邻结构的粘接密封方法,其特征在于,所述相邻结构为离子交换膜或双极板,当所述相邻结构为离子交换膜时,包含以下步骤:

(A1) 将电极框粘接密封区的表面进行充分磺化处理后用去离子水冲洗干净,并进行干燥;

(A2) 在电极框粘接密封区经磺化处理的表面和离子交换膜的粘接密封区表面分别喷涂过量的1,1'-羰基二咪唑溶液或分散液,充分反应后,用去离子水将残余的1,1'-羰基二咪唑冲洗干净,并进行干燥;

(A3) 根据离子交换膜的离子交换容量和面密度以及粘接密封区面积计算离子交换膜粘接密封区单面的全氟磺酸离子基团的摩尔量X,然后在步骤(A2)所述的电极框粘接密封区表面涂覆含有摩尔量为(0.8-1.2)X的芳香二伯胺类物质的溶液或分散液,随后将离子交换膜的密封粘接区与电极框密封粘接区对应结合,并在一定压力下充分反应粘接。

2. 根据权利要求1所述的电极框与相邻结构的粘接密封方法,其特征在于,当所述相邻结构为双极板时,包含以下步骤:

(B1) 双极板和电极框的粘接密封区进行充分磺化处理后用去离子水冲洗干净,并进行干燥;

(B2) 将磺化后的双极板粘接密封区取样后,通过酸碱滴定的方法计算出双极板单面密封区的面离子交换容量,根据粘接密封区面积计算双极板单面的磺酸离子基团的摩尔量Y;

(B3) 在电极框和双极板表面的经磺化处理的粘接密封区表面分别喷涂过量的1,1'-羰基二咪唑溶液或分散液,充分反应后,用去离子水将残余的1,1'-羰基二咪唑冲洗干净,并进行干燥;

(B4) 在步骤(B3)处理后的电极框粘接密封区表面涂覆含有摩尔量为Y的芳香二伯胺类物质的溶液或分散液,再将步骤(B3)处理后的双极板的粘接密封区与电极框粘接密封区对应结合,并在一定压力下充分反应粘接。

3. 根据权利要求1所述的电极框与相邻结构的粘接密封方法,其特征在于,单面的全氟磺酸离子基团的摩尔量 $X_{mol} = (\text{离子交换容量mol/g} \times \text{面密度g/m}^2 \times \text{粘接密封区面积m}^2) / 2$ ,不考虑厚度及膜内部离子交换基团。

4. 根据权利要求2所述的电极框与相邻结构的粘接密封方法,其特征在于,单面的磺酸离子基团的摩尔量 $Y_{mol} = \text{粘接密封区面积m}^2 \times \text{双极板单面密封区的面离子交换容量mol/m}^2$ 。

5. 根据权利要求1或2所述的电极框与相邻结构的粘接密封方法,其特征在于,所述电极框的材质为PP、PE、PMMA、PPS、PVC;所述充分磺化处理的方法为使用浓硫酸、氯磺酸、发烟硫酸、三氧化硫进行磺化。

6. 根据权利要求1所述的电极框与相邻结构的粘接密封方法,其特征在于,所述离子交换膜为阳离子类型的磺酸类离子交换膜,包括但不限于全氟磺酸离子交换膜、磺化聚醚醚酮离子交换膜。

7. 根据权利要求2所述的电极框与相邻结构的粘接密封方法,其特征在于,所述双极板为碳塑材料复合双极板。

8. 根据权利要求1或2所述的电极框与相邻结构的粘接密封方法,其特征在于,所述芳香二伯胺类物质为对苯二胺、联苯二胺、二胺萘、二胺蒽、二胺菲。

9. 根据权利要求1或2所述的电极框与相邻结构的粘接密封方法, 其特征在于, 所述步骤(A3)和(B4)中的一定压力为促进贴合粘接过程, 压力为0.1MPa以上。

10. 根据权利要求1或2所述的电极框与相邻结构的粘接密封方法, 其特征在于, 所述方法在电池电堆组装过程粘接密封的应用, 所述电堆包括但不限于液流电池电堆、燃料电池电堆。

## 一种电极框与离子交换膜或双极板的粘接密封方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电池电堆领域,特别是一种电极框与离子交换膜或双极板的粘接密封方法及其应用。

### 背景技术

[0002] 在电池电堆组装过程中,双极板、电极框、离子交换膜等材料按照次序堆叠进行组装。其中的关键之一是需要将上述材料的间隙(双极板与电极框、离子交换膜与电极框)加以密封,以防止电池电堆在运行过程中电解液通过材料间隙中漏液情况的发生。目前为止,对于电池电堆的密封方式来说,主要有线密封、面密封、线-面组合密封以及激光焊接密封等方式。对于线密封来说,需要对线密封材料的回弹性能有十分严格的要求,这是因为在电堆组装运行过程中,持续的压力会使线密封材料产生应力松弛现象,导致线密封效果降低或密封失效,带来电堆漏液的风险;对于面密封来说,通常使用一定厚度(通常大于1mm)的密封垫或者热熔胶膜来实现,其主要存在的问题是,密封垫或热熔胶膜的使用会在一定程度上增加电堆的重量和厚度,并且若密封垫(常用的如硅橡胶垫、EVA橡胶垫等)或热熔胶膜(PP热熔膜、PE热熔膜等)为非氟材料,其在密封后电堆运行过程中,断面会与电解液直接接触,较长时间运行后,面密封层会逐渐被电解液腐蚀,造成渗液漏液的情况的发生;即使使用耐电解液腐蚀的含有氟材料的氟橡胶垫(含氟热熔胶膜未工业化生产和应用),但是也会带来增加电堆重量和厚度的问题和高昂成本的代价;对于激光焊接来说,仅适合于树脂材料组成相近、极性相近的材料的密封焊接,如含PP的碳塑复合双极板、PP电极框以及非氟类型离子交换膜间的密封。但是,目前电堆中使用最多的是耐腐蚀性优异且极性较强的全氟磺酸离子交换膜和含氟双极板,其难以通过激光焊接的方式与非氟树脂电极框进行焊接,激光焊接的方法的应用有所受限。针对上述电池电堆在粘接密封出现的问题,开发一种有效的可靠的能将非氟树脂电极框与离子交换膜或双极板进行粘接密封的方法是本领域研究的重要方向之一。

### 发明内容

[0003] 本发明技术方案如下:

[0004] 一种电极框与离子交换膜的粘接密封方法,包含以下步骤:

[0005] (A1) 将电极框粘接密封区的表面进行充分磺化处理后用去离子水冲洗干净,并进行干燥;

[0006] (A2) 在电极框粘接密封区经磺化处理的表面和离子交换膜的粘接密封区表面分别喷涂过量的1,1'-羰基二咪唑的溶液/分散液,充分反应后,用去离子水将残余的1,1'-羰基二咪唑冲洗干净,并进行干燥;

[0007] (A3) 根据离子交换膜的离子交换容量和面密度以及粘接密封区面积估算离子交换膜粘接密封区单面的全氟磺酸离子基团的摩尔量 $X$ (注:单面的全氟磺酸离子基团的摩尔量 $X$ (单位:mol) = 离子交换容量(单位:mol/g) × 面密度(单位:g/m<sup>2</sup>) × 粘接密封区面积(单

位： $\text{m}^2$ )/2,估算过程不考虑厚度及膜内部离子交换基团),然后在步骤(A2)所述的电极框粘接密封区表面涂覆含有摩尔量为(0.8-1.2)X的芳香二伯胺类物质的溶液或分散液,随后将离子交换膜的密封粘接区与电极框密封粘接区对应结合,并在一定压力下充分反应粘接。

[0008] 一种电极框与双极板的粘接密封方法,包含以下步骤:

[0009] (B1) 双极板和电极框的粘接密封区进行充分磺化处理后用去离子水冲洗干净,并进行干燥;

[0010] (B2) 将磺化后的双极板粘接密封区取样后,通过酸碱滴定的方法计算出双极板单面密封区的面离子交换容量,根据粘接密封区面积计算双极板单面的磺酸离子基团的摩尔量Y;(注:单面的磺酸离子基团的摩尔量Y(单位: $\text{mol}$ ) = 粘接密封区面积(单位: $\text{m}^2$ ) × 双极板单面密封区的面离子交换容量(单位: $\text{mol}/\text{m}^2$ ))

[0011] (B3) 在电极框和双极板表面的经磺化处理的粘接密封区表面分别喷涂过量的1,1'-羰基二咪唑的溶液/分散液,充分反应后,用去离子水将残余的1,1'-羰基二咪唑冲洗干净,并进行干燥;

[0012] (B4) 在步骤(B3)处理后的电极框粘接密封区表面涂覆含有摩尔量为Y的芳香二伯胺类物质的溶液或分散液,再将步骤(B3)处理后的双极板的粘接密封区与电极框粘接密封区对应结合,并在一定压力下充分反应粘接。

[0013] 进一步的,所述电极框的材质为常见的PP、PE、PMMA、PPS、PVC等容易被磺化的树脂材质;所述充分磺化处理的方法为使用浓硫酸、氯磺酸、发烟硫酸、三氧化硫等进行磺化,磺化方法为成熟的工业化方法,在此不做限定和要求。

[0014] 进一步的,所述离子交换膜为阳离子类型的磺酸类离子交换膜(含均质膜和复合增强膜),包括但不限于全氟磺酸离子交换膜、磺化聚醚醚酮离子交换膜等,具体成分不做要求和限定。

[0015] 进一步的,所述双极板为碳塑材料复合双极板。

[0016] 进一步的,所述芳香二伯胺类物质为对苯二胺、联苯二胺、二胺萘、二胺蒽、二胺菲等含有共轭芳香二胺结构的物质。使用芳香二伯胺的目的是保证氨基的反应活性,使其更易参与反应,并且芳香结构具有较大的位阻,适合作为本发明中两种材料表面的交联过程,减少或避免材料本体自身内部交联反应情况的发生。

[0017] 进一步的,步骤(A2)、(A3)、(B3)和(B4)所述的溶液/分散液所使用的溶剂/分散剂为可将溶质溶解或均匀分散的有机低沸点溶剂,如丙酮、甲醇、乙醇、乙酸乙酯等,以便在粘接反应后,溶剂能及时挥发排除掉,其具体选择不会对最终结果有影响,在此不做具体要求和限定。

[0018] 进一步的,步骤(A3)中所述估算离子交换膜粘接密封区单面的全氟磺酸离子基团的摩尔数X,其不能准确计算是因为离子交换膜自身具有一定厚度,部分磺酸根基团在膜的内部,没有暴露在膜表面进而无法参与实际表面的粘接化学反应,因此接下来单面所使用的芳香二伯胺类物质的摩尔量限定在(0.8-1.2)X范围实际是根据膜的厚度和经验进行调控。

[0019] 进一步的,所使用的芳香二伯胺的用量需要根据粘接密封区离子交换膜表面的离子交换基团数或双极板表面的离子交换基团数确定,是因为电极框为高塑料含量材质,电极框的本体的磺化程度或磺酸基团数量会远高于对应的离子交换膜或双极板中离子交换

基团的数量,因此,以磺酸根数量较少的一侧来确定,以避免芳香二伯胺大幅过量,造成损失浪费以及残余物残留在粘接密封区,导致粘接密封失效。

[0020] 进一步的,所述步骤(A3)和(B4)中的一定压力为促进贴合粘接过程,压力建议为0.1MPa以上,但不得高于电极框材料或双极板材料的耐压上限,防止材料受压破坏。

[0021] 本发明的另一个目的是保护上述方法在电池电堆组装过程粘接密封的应用,所述电堆包括但不限于液流电池电堆、燃料电池电堆等。

[0022] 本发明的发明点是:通过对不含有反应活性的电极框和双极板密封区表面进行磺化处理引入磺酸基团,通过磺酸基团与1,1'-羰基咪唑反应,再进一步与芳香二伯胺类物质反应将电极框密封粘接区表面的磺酸基团与离子交换膜或双极板粘接密封区中的磺酸基团进行偶合和化学交联,达到粘接密封的目的。因为离子交换膜和双极板的密封粘接区为非电极反应区,此处的磺酸根离子交换基团参与反应后不会影响最终电池电堆的性能。

[0023] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0024] 本发明提供了一种可以将电极框与离子交换膜或双极板化学交联粘接密封的方法,该方法可以有效地将极性和材质相差较大的电极框与离子交换膜或双极板粘接密实且可靠牢固,不会带来密封材料自身老化的风险,大幅度降低或避免了电堆漏液的风险,而且不会增加电堆的固有重量和厚度,适合工业化推广和应用。

## 附图说明

[0025] 图1是电堆单节电池中在离子交换膜上或双极板上与电极框的粘接密封区示意图。

## 具体实施方式

[0026] 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电极框与离子交换膜或双极板的粘接密封方法及其应用,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。

[0027] 实施例1

[0028] 电极框与离子交换膜粘接密封:

[0029] 使用粘接密封区充分磺化的PP材质的电极框、Nafion 212全氟磺酸离子交换膜(厚度为50 $\mu\text{m}$ ,离子交换容量为0.91mmol/g,面密度1.04g/dm<sup>2</sup>),粘接密封区面积为8.9dm<sup>2</sup>,密封粘接区离子交换膜单面表面磺酸根含量预估为(8.9 $\times$ 1.04 $\times$ 0.91/2=4.21mmol),则使用4,4'-联苯二胺的摩尔量为1.0 $\times$ 4.21mmol=4.21mmol,用丙酮溶解后均匀喷涂在电极框密封粘接区表面后,于0.1MPa下压制10min。

[0030] 电极框与双极板粘接密封:

[0031] 使用粘接密封区充分磺化的PP材质电极框、挤出PP双极板(厚度为0.9mm,磺化后单面密封区的面离子交换容量1.81mmol/dm<sup>2</sup>),粘接密封区面积为8.9dm<sup>2</sup>,粘接密封区双极板单面表面磺酸根含量为(8.9 $\times$ 1.81=16.11mmol),则使用4,4'-联苯二胺的摩尔量为16.11mmol,用丙酮溶解后均匀喷涂在电极框密封粘接区表面后,于0.1MPa下压制10min。

[0032] 按照上述电极框与离子交换膜或双极板的粘接密封方法组装10台全钒液流电池电堆。

[0033] 实施例2

[0034] 电极框与质子交换膜粘接密封:

[0035] 使用粘接密封区充分磺化的PMMA材质电极框,Gore M788.12质子交换膜(厚度为12 $\mu\text{m}$  ePTFE增强膜,离子交换容量0.86mmol/g,面密度为0.21g/dm<sup>2</sup>),粘接密封区为1.8dm<sup>2</sup>,密封粘接区离子交换膜单面表面磺酸根含量预估为 $(1.8 \times 0.21 \times 0.86 / 2 = 0.16\text{mmol})$ ,则使用1,6-二胺萘的摩尔量为 $1.2 \times 0.16\text{mmol} = 0.192\text{mmol}$ ,用无水乙醇分散后均匀喷涂在电极框密封粘接区表面后,于0.2MPa下压制10min。

[0036] 电极框与双极板粘接密封:

[0037] 使用粘接密封区充分磺化的PMMA材质电极框、模压浸渍柔性石墨双极板(聚丙烯酸类树脂,厚度为0.6mm,磺化后单面密封区的面离子交换容量2.51mmol/dm<sup>2</sup>),粘接密封区面积为1.8dm<sup>2</sup>,密封粘接区双极板单面表面磺酸根含量为 $(1.8 \times 2.51 = 4.52\text{mmol})$ ,则使用1,6-二胺萘的摩尔量为4.52mmol,用无水乙醇分散后均匀喷涂在电极框密封粘接区表面后,于0.1MPa下压制10min。

[0038] 按照上述电极框与离子交换膜或双极板的粘接密封方法组装10台氢燃料电池电堆。

[0039] 实施例3

[0040] 电极框与质子交换膜粘接密封:

[0041] 使用粘接密封区充分磺化的PVC材质电极框、磺化聚醚醚酮全氟磺酸离子交换膜(厚度为84 $\mu\text{m}$ ,离子交换容量为1.23mmol/g,面密度1.51g/dm<sup>2</sup>),粘接密封区面积为8.9dm<sup>2</sup>,密封粘接区离子交换膜单面表面磺酸根含量预估为 $(8.9 \times 1.51 \times 1.23 / 2 = 8.26\text{mmol})$ ,则使用对苯二胺的摩尔量为 $0.8 \times 8.26\text{mmol} = 6.6\text{mmol}$ ,用丙酮溶解后均匀喷涂在电极框密封粘接区表面后,于0.1MPa下压制15min,进而组装液流电池电堆。

[0042] 电极框与双极板粘接密封:

[0043] 使用粘接密封区充分磺化的PVC材质电极框、模压柔性石墨双极板(PVDF树脂,厚度为0.8mm,磺化后单面密封区的面离子交换容量0.56mmol/dm<sup>2</sup>),粘接密封区面积为8.9dm<sup>2</sup>,密封粘接区双极板单面表面磺酸根含量为 $(8.9 \times 0.56 = 4.98\text{mmol})$ ,则使用对氨基苯的摩尔量为4.98mmol,用无水乙醇分散后均匀喷涂在电极框密封粘接区表面后,于0.1MPa下压制10min。

[0044] 按照上述电极框与离子交换膜或双极板的粘接密封方法组装10台全钒液流电池电堆。

[0045] 以上电堆经在实际项目中长时间运行(超过1年)或15000次循环,均无漏液现象发生,体现出本发明所述方法具有的可靠且优异的密封性和实用性。

[0046] 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。

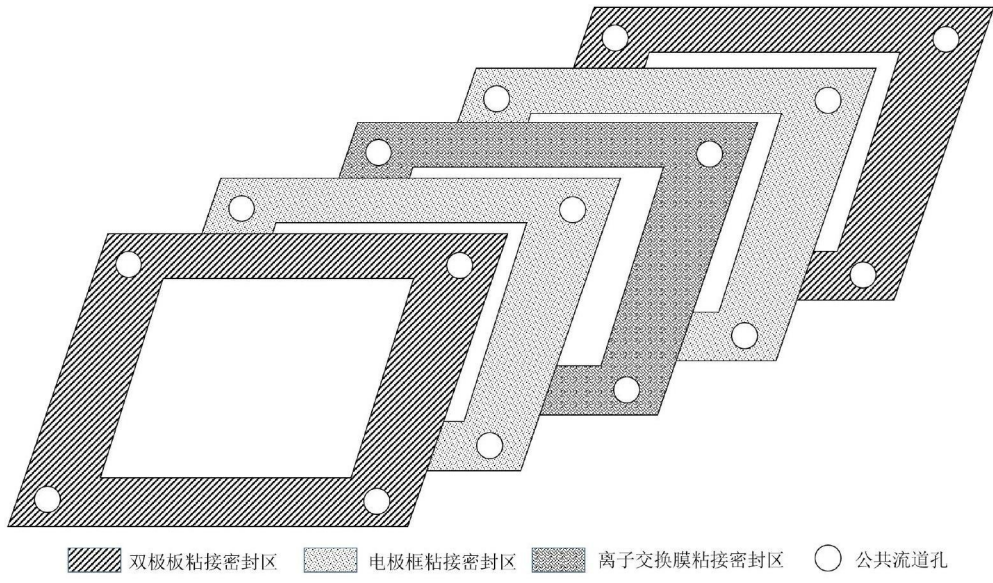


图1