



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119008996 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 22

(21) 申请号 202411120944.2

H01M 8/18 (2006.01)

(22) 申请日 2024.08.15

B29C 43/02 (2006.01)

B29K 507/04 (2006.01)

(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 倪胜蓝 张雅薇 王良  
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 毕进

(51) Int. Cl.

H01M 8/0228 (2016.01)

H01M 8/0213 (2016.01)

H01M 8/0226 (2016.01)

H01M 8/0221 (2016.01)

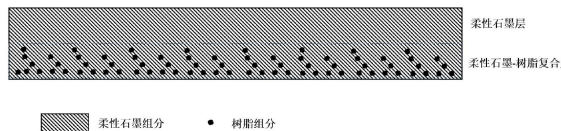
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

## (54) 发明名称

一种与集流板接触的端极板材料及其制备  
方法和应用

## (57) 摘要

本发明属于液流电池材料技术领域,公开了一种与集流板接触的端极板材料及其制备方法和应用,其结构上层为柔性石墨层,下层为柔性石墨-树脂复合层,柔性石墨层厚度与柔性石墨-树脂复合层厚度的比例为1:(0.8-8)。其中,柔性石墨层厚度范围为0.1mm-1.0mm,且柔性石墨层厚度与柔性石墨-树脂复合层总厚度不超过2.0mm。本发明原料来源广泛且相对廉价,制备工艺简单,适合于大规模的工业化生产;本发明所制备的与集流板接触的端极板双极板具有高导电性,可以与集流板之间紧密贴合,降低接触电阻,提高液流电池电堆的电压效率。



1. 一种与集流板接触的端极板材料,其特征在于,上层为柔性石墨层,下层为柔性石墨-树脂复合层,柔性石墨层厚度与柔性石墨-树脂复合层厚度的比例为1:(0.8-8)。

2. 根据权利要求1所述的与集流板接触的端极板材料,其特征在于,柔性石墨层厚度范围为0.1mm-1.0mm,且柔性石墨层厚度与柔性石墨-树脂复合层总厚度不超过2.0mm。

3. 根据权利要求1所述的与集流板接触的端极板材料,其特征在于,利用四探针电阻率测试仪测试电导率,从柔性石墨层面测试,其电导率数值应在600S/cm及以上;从柔性石墨-树脂复合层面测试,其电导率数值应在300S/cm及以上。

4. 根据权利要求1所述的与集流板接触的端极板材料,其特征在于,其氢气透过率应 $< 1.0 \times 10^{-6} \text{cm}^3/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ 。

5. 一种与集流板接触的端极板材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将一定粒径的柔性石墨粉与一定粒径的聚合物树脂粉末充分混合后,平铺在一定尺寸的水平模具中,在振实机中以一定频率振动一段时间;

(2) 将振动后的水平模具置于模压机中,在常温下进行预模压,预模压压力应在8MPa以上,得到毛坯板A;

(3) 将毛坯板A放在平板模具中进行热模压成型,随后在保压条件下自然冷却至常温,得到本发明所述的端极板材料。

6. 根据权利要求1所述的与集流板接触的端极板材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述的聚合物树脂粉末为PP、PE、PVDF、PTFE粉末中的一种。

7. 根据权利要求1所述的与集流板接触的端极板材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述柔性石墨粉和聚合物的投料质量比为(10-100):1。

8. 根据权利要求1所述的与集流板接触的端极板的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述柔性石墨粉与聚合物树脂的粒径之比为(1-10):1。

9. 根据权利要求1所述的与集流板接触的端极板材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)振实机振动频率为(1-100)Hz,振动时间为(0.5-5)h。

10. 一种与集流板接触的端极板材料在液流电池储能中的应用,其特征在于,柔性石墨层与金属集流板接触,柔性石墨-树脂复合层与电极和电解液接触,不需额外的双极板。

## 一种与集流板接触的端极板材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及液流电池材料技术领域,特别是一种与集流板接触的端极板材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 在液流电池电堆中,集流板是电堆中电能与外部进行交换的核心部件和关键材料,集流板通常具有优异的导电性能(通常电导率 $>1000\text{S/cm}$ ),来使电流迅速传导如电池电堆中并促进电流在电池反应区分布均匀,比如金属板(如铜板、铝板等)和硬质石墨板等。对于液流电池电堆来说,在电堆组装过程中,需要对电堆施加较大的压力,来保证电堆紧固,防止漏液情况的发生。但是由于硬质石墨板自身质地较脆,在较高压力情况下极易破裂损坏,因此限制了其在电堆中的使用。但是如果直接使用金属板作为集流板,其与电解液直接接触容易造成腐蚀,因此通常情况下,金属集流板需要和碳塑复合双极板叠加在一起配合使用,来达到集流导电的作用。但是,由于金属板和双极板材料均为硬质材料,其接触平面难以保证极度平整,因此二者之间的不良接触会产生较大的接触电阻(接触电阻占电池本体电阻中很大的比例),从而增大液流电池电阻,影响液流电池性能。因此,降低金属集流板与碳素复合双极板之间的接触电阻是液流电池研究的一项重要内容。

### 发明内容

[0003] 为了降低金属集流板与碳素复合双极板之间的接触电阻,提高液流电池性能,本发明提供了一种与集流板接触的端极板及其制备方法和应用。

[0004] 本发明技术方案如下:

[0005] 一种与集流板接触的端极板材料,其结构包含柔性石墨层和柔性石墨-树脂复合层,上层为柔性石墨层,下层为柔性石墨-树脂复合层,柔性石墨层厚度与柔性石墨-树脂复合层厚度的比例为1:(0.8-8)。

[0006] 其中,柔性石墨层厚度范围为0.1mm-1.0mm,且柔性石墨层厚度与柔性石墨-树脂复合层总厚度不超过2.0mm。

[0007] 进一步的,用四探针电阻率测试仪测试,从柔性石墨层面测试,其电导率数值应在600S/cm及以上;从柔性石墨-树脂复合层面测试,其电导率数值应在300S/cm及以上。

[0008] 在此值得说明的是,对于四探针电阻率测试仪来说,其测试导电板材的电导率/电阻率数值时,默认测试对象具有均一的材料结构,其测试得到的电导率/电阻率数值为该导电板材的体电阻率。但是由于本发明所保护的一种与集流板接触的端极板沿着厚度方向为非均质非对称的结构,利用四探针电阻率测试仪测试得到的数据并非准确数值,而是严格依赖于测试时四探针所接触测试的表面部分的导电性质和导电板材实测厚度,因此两面测得的数值仅限于表面导电性能参考。

[0009] 进一步的,其氢气透过率应 $<1.0 \times 10^{-6} \text{cm}^3/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ 。

[0010] 上述任何一项的一种与集流板接触的端极板材料的制备方法,包括以下步骤:

[0011] (1) 将一定粒径的柔性石墨粉与一定粒径的聚合物树脂粉末充分混合后,平铺在一定尺寸的水平模具中,在振实机中以一定频率振动一段时间;

[0012] (2) 将振动后的水平模具置于模压机中,在常温下进行预模压,预模压压力应在8MPa以上,得到毛坯板A;

[0013] (3) 将毛坯板A放在平板模具中进行热模压成型,随后在保压条件下自然冷却至常温,得到本发明所述的端极板材料。

[0014] 进一步的,步骤(1)所述的聚合物树脂粉末为PP、PE、PVDF、PTFE粉末中的一种;

[0015] 进一步的,步骤(1)所述柔性石墨粉和聚合物的投料质量比为(10-100):1;

[0016] 进一步的,步骤(1)所述柔性石墨粉与聚合物树脂的粒径之比为(1-10):1;

[0017] 进一步的,步骤(1)振实机振动频率为(1-100)Hz,振动时间为(0.5-5)h

[0018] 进一步的,步骤(3)热模压成型的温度和压力由所选聚合物树脂材料的熔点决定,一般为高分子树脂熔点温度以上10-50°C。热模压压力通常需大于钢辊预辊压的压力,在此不作限定。

[0019] 本发明提供一种与集流板接触的端极板材料的制备方法的原理是,柔性石墨的体密度( $<1\text{kg}/\text{m}^3$ )远远小于聚合物树脂粉末的体密度( $(0.9-2.0) \times 10^3\text{kg}/\text{m}^3$ ),因此当二者按比例混合后,在振动过程中,密度较大的聚合物树脂粉末会由于重力的原因逐渐向下移动富集沉积,使得树脂粉末主要集中分布于下面,并且越在下面,树脂粉末分布越多,形成具有柔性石墨层和柔性石墨-树脂复合层结构的组分,这是本发明所述的端极板厚度方向不对称的根本来源。然后再进行预辊压和热模压,制得具有柔性石墨层和柔性石墨-树脂复合层结构的端极板。

[0020] 本发明第三个目的是请求保护所述的一种与集流板接触的端极板材料在液流电池储能中的应用。在使用过程中,柔性石墨层侧与金属集流板接触,柔性石墨-树脂复合层可作为双极板与电极和电解液接触(不需额外的双极板)。柔性石墨层具有质地相对较软的结构,与质地相对较硬的金属集流板直接接触后,在液流电池电堆组装压力下,可以与金属集流板充分接触贴合(这也是柔性石墨组件可以作为密封件在各种密封领域具有重要应用的原因),进而降低接触电阻;另外,柔性石墨-树脂复合层具有树脂的存在,以及氢气透过率的要求,可以保证本发明所述的端极板具有良好的阻液性,防止电解液透过端极板与金属集流板接触,避免金属集流板被腐蚀现象的发生。

[0021] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0022] (1) 本发明提供了一种与集流板接触的端极板材料及其制备方法,原料来源广泛且相对廉价,制备工艺简单,适合于大规模的工业化生产;

[0023] (2) 本发明所制备的与集流板接触的端极板双极板具有高导电性,可以与集流板之间紧密贴合,降低接触电阻,提高液流电池电堆的电压效率。

## 附图说明

[0024] 图1是本发明端极板材料结构示意图。

## 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与集流板接触的端极板材料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] 在此本发明中,由于柔性石墨层与柔性石墨-树脂复合层为一体结构,直接测试各层的厚度相对不容易,在此提供本发明实施例中测试各层厚度的方法仅供借鉴:将本发明所述的端极板在低温下进行脆断,选择断面相对平整的样品对断面进行SEM-EDS分析,由于柔性石墨层为纯碳结构,碳元素含量 $\geq 99\%$ ,而树脂层含有氢元素、氟元素等树脂特征元素,可以根据元素层间分布情况来判断柔性石墨层与柔性石墨-树脂复合层之间厚度的比例,进而根据实测端极板总厚度计算各层厚度。

[0027] 本发明实施例中氢气透过率的测试方法参照中华人民共和国能源行业标准NB/T 42007-2013《全钒液流电池用双极板测试方法》中5.5透气率测试部分测试。

[0028] 在以下实施例中,以典型的液流电池——全钒液流电池作为代表阐述本发明所述的与集流板接触的端极板及其制备方法和应用,但不代表仅适用于全钒液流电池。

[0029] 全钒液流电池性能测试条件:使用铜板作为集流板,端极板使用实施例或对比例所提供的端极板,具有柔性石墨层一侧紧贴在铜板集流板侧,在电流密度为 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 条件下进行充放电实验,充电至 $1.55\text{V}$ ,放电至 $1.00\text{V}$ ,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 $48\text{cm}^2$ ,电极压缩比为 $20\%$ ,使用杜邦公司的Nafion212全氟磺酸离子交换膜作为电池隔膜,正负极电解液分别为 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 和 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 的电解液溶液(大连融科储能集团股份有限公司提供),电池组装力矩为 $8\text{N}\cdot\text{m}$ ,电池工作温度为 $37^\circ\text{C}$ 。

[0030] 实施例1

[0031] 将平均粒径为 $300\mu\text{m}$ 的柔性石墨粉 $5\text{kg}$ 与平均粒径为 $300\mu\text{m}$ 的PVDF树脂粉末 $0.5\text{kg}$ 混合后,平铺在面积为 $2.15$ 平方米的平面模具中,在 $50\text{Hz}$ 的振动频率下,振动 $3\text{h}$ ,然后将振动后的模具置于模压机中,在常温下进行预模压,预模压压力为 $8\text{MPa}$ ,得到毛坯板,最后将毛坯板放在模压模具中进行热模压 $0.5\text{h}$ ,压力为 $15\text{MPa}$ ,温度为 $210^\circ\text{C}$ ,随后在保压条件下自然冷却至常温,得到实施例1所制备的厚度为 $1.70\text{mm}$ 端极板(柔性石墨层厚度为 $0.91\text{mm}$ )。

[0032] 实施例2

[0033] 将PVDF树脂粉末粒径由 $300\mu\text{m}$ 变为 $125\mu\text{m}$ ,其他条件如实施例1所示,得到实施例2所制备的厚度为 $1.65\text{mm}$ 的端极板(柔性石墨层厚度为 $0.63\text{mm}$ )。

[0034] 实施例3

[0035] 将PVDF树脂粉末粒径由 $300\mu\text{m}$ 变为 $30\mu\text{m}$ ,其他条件如实施例1所示,得到实施例2所制备的厚度为 $1.54\text{mm}$ 的端极板(柔性石墨层厚度为 $0.23\text{mm}$ )。

[0036] 实施例4

[0037] 将平均粒径为 $300\mu\text{m}$ 的PVDF树脂粉末的质量由 $0.5\text{kg}$ 变为 $0.15\text{kg}$ ,其他同实施例1保持一致,得到实施例4所制备的厚度为 $1.89\text{mm}$ 的端极板(柔性石墨层厚度为 $0.99\text{mm}$ )。

[0038] 实施例5

[0039] 将平均粒径为 $300\mu\text{m}$ 的PVDF树脂粉末的质量由 $0.5\text{kg}$ 变为 $0.05\text{kg}$ ,其他同实施例1保持一致,得到实施例5所制备的厚度为 $2.00\text{mm}$ 的端极板(柔性石墨层厚度为 $1.11\text{mm}$ )。

## [0040] 实施例6

[0041] 将平均粒径为300 $\mu\text{m}$ 的柔性石墨粉5kg与平均粒径为300 $\mu\text{m}$ 的PP树脂粉末0.5kg混合后,平铺在面积为2.15平方米的平面模具中,在100Hz的振动频率下,振动0.5h,然后将振动后的模具置于模压机中,在常温下进行预模压,预模压压力为10MPa,得到毛坯板,最后将毛坯板放在模压模具中进行热模压1h,压力为12MPa,温度为190 $^{\circ}\text{C}$ ,随后在保压条件下自然冷却至常温,得到实施例6所制备的厚度为0.9mm端极板(柔性石墨层厚度为0.1mm)。

## [0042] 实施例7

[0043] 将平均粒径为300 $\mu\text{m}$ 的柔性石墨粉5kg与平均粒径为150 $\mu\text{m}$ 的HDPE树脂粉末0.5kg混合后,平铺在面积为2.15平方米的平面模具中,在1Hz的振动频率下,振动5h,然后将振动后的模具置于模压机中,在常温下进行预模压,预模压压力为10MPa,得到毛坯板,最后将毛坯板放在模压模具中进行热模压1h,压力为12MPa,温度为160 $^{\circ}\text{C}$ ,随后在保压条件下自然冷却至常温,得到实施例7所制备的厚度为1.13mm端极板(柔性石墨层厚度为0.20mm)。

## [0044] 实施例8

[0045] 将平均粒径为300 $\mu\text{m}$ 的柔性石墨粉5kg与平均粒径为80 $\mu\text{m}$ 的PTFE树脂粉末0.25kg混合后,平铺在面积为2.15平方米的平面模具中,在50Hz的振动频率下,振动3h,然后将振动后的模具置于模压机中,在常温下进行预模压,预模压压力为11MPa,得到毛坯板,最后将毛坯板放在模压模具中进行热模压2h,压力为15MPa,温度为360 $^{\circ}\text{C}$ ,随后在保压条件下自然冷却至常温,得到实施例8所制备的厚度为1.56mm端极板(柔性石墨层厚度为0.81mm)。

## [0046] 对比例1

[0047] 将厚度为0.9mm的柔性石墨纸(电导率667S/cm)与厚度为0.8mm的PVDF双极板(南海碳材,电导率321S/cm)物理贴合在一起制备复合端极板

## [0048] 对比例2

[0049] 取消对比例1中0.9mm柔性石墨纸,其他与对比例1保持一致。

[0050] 表1实施例1-8所制备的端极板性能数据以及对比例1和2的数据

编号	总厚度 (mm)	柔性石 墨层厚	柔性石墨 层侧电导	柔性石墨- 树脂层侧	氢气透过率 ( $10^{-6}\text{cm}^3/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ )	放电末 期电池	电池 电压
[0051]							

		度 (mm)	率 (S/cm)	电导率 (S/cm)		内阻 (mΩ)	效率 (%)	
[0052]	实施 例 1	1.70	0.91	654	368	0.83	16	90.6
	实施 例 2	1.65	0.63	689	354	0.54	19	90.4
	实施 例 3	1.54	0.23	768	309	0.16	26	89.8
	实施 例 4	1.89	0.99	633	364	0.89	14	90.9
	实施 例 5	2.00	1.11	602	468	0.95	11	91.2
	实施 例 6	0.90	0.10	801	325	0.80	21	90.0
	实施 例 7	1.13	0.20	790	365	0.36	15	90.8
	实施 例 8	1.56	0.81	672	376	0.42	14	91.0
	对比 例 1	—	—	—	—	—	36	88.7
	对比 例 2	—	—	—	—	—	45	87.9

[0053] 从实施例1-3可以看出,在相同条件下,树脂粒径越小,所制得的端极板柔性石墨层厚度越小,这充分说明了树脂粒径越小,其在振实过程中沉降程度越低,使得最终柔性石墨-树脂复合层的厚度越大,但是因此导致的柔性石墨-树脂层侧的密度降低带来的电导率下降也十分明显,进而影响电池内阻和电压效率;从实施例1,4和5可以看出,相同条件下,树脂用量变少会影响最终端极板的整体厚度,这是因为树脂含量变少,用于“粘结”柔性石墨的材料变少,使得板材平均致密程度降低,导致厚度增加,这一点从氢气透过率有所增加的数据来验证。从实施例1,6和7可以看出,本发明提供的方法对几种树脂具有适用性;从各实施例数据和对比例1比较可以看出,相比于在双极板和金属集流板之间添加柔性石墨纸方法来看,本发明相当于将柔性石墨纸与双极板进行“一体化”制备方案,消除了柔性石墨纸与双极板间的接触电阻,具有更低的电池内阻和更高的电压效率,并且与对比例2所述的

传统方法相比,本发明实施例制备的端极板具有显著的优异性,可以大幅降低电池内阻和提高电压效率。

[0054] 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,综合考虑最终端极板的制备工艺,达到最高的性价比要求。

[0055] 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。

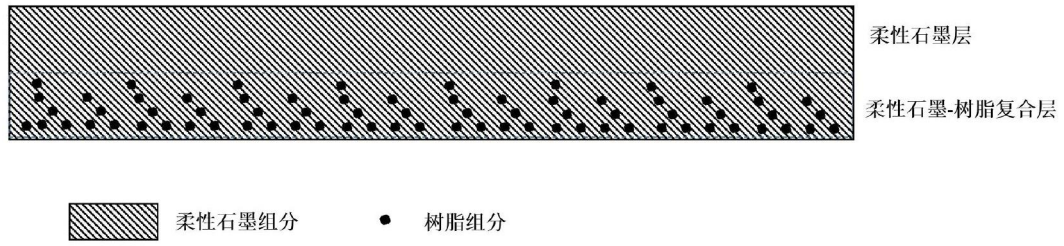


图1