



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 121565882 A

(43) 申请公布日 2026. 02. 24

(21) 申请号 202511561094.4

(22) 申请日 2025.10.29

(71) 申请人 大连融科储能技术发展有限公司  
地址 116000 辽宁省大连市高新技术产业  
园区信达街22号

(72) 发明人 冯伟 刘振 初翰林 邵俊文  
倪胜蓝 吴静波 王世宇

(74) 专利代理机构 北京易捷胜知识产权代理有  
限公司 11613  
专利代理师 李国秀

(51) Int. Cl.

H01M 8/0202 (2016.01)

H01M 8/18 (2006.01)

H01M 8/0284 (2016.01)

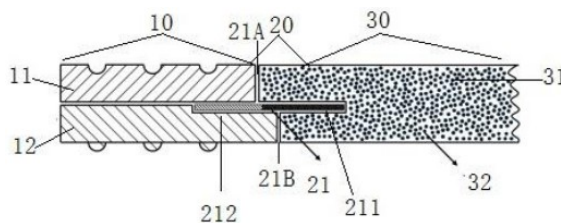
权利要求书3页 说明书13页 附图3页

### (54) 发明名称

一种液流电池复合双极板及其制造方法

### (57) 摘要

本发明涉及液流电池技术领域,具体涉及一种液流电池复合双极板及其制造方法,所述液流电池复合双极板包括由边缘至内侧依次连接的组装密封区、缓冲过渡区和反应活性区;缓冲过渡区包含一块连接板;连接板的内端的上表面结合第一导电流道板,下表面结合第二导电流道板,第一导电流道板及第二导电流道板形成反应活性区;外端的上表面结合第一绝缘树脂板,下表面结合第二绝缘树脂板,第一绝缘树脂板及第二绝缘树脂板分别为具有设定宽度的边框结构并形成组装密封区;第一导电流道板、第二导电流道,第一绝缘树脂板、第二绝缘树脂板和连接板中均含有同种热塑性树脂材料。本发明的复合双极板结构具有高密封可靠性、高组装可操作性等优势。



1. 一种液流电池复合双极板,其特征在于,包括由边缘至内侧依次连接的组装密封区、缓冲过渡区和反应活性区;缓冲过渡区包含一块连接板;连接板的内端的上表面结合第一导电流道板,下表面结合第二导电流道板,所述第一导电流道板及第二导电流道板形成所述反应活性区;外端的上表面结合第一绝缘树脂板,下表面结合第二绝缘树脂板,第一绝缘树脂板及第二绝缘树脂板形成所述组装密封区;

其中,所述第一导电流道板、第二导电流道,第一绝缘树脂板、第二绝缘树脂板和所述连接板中均含有同种热塑性树脂材料。

2. 根据权利要求1所述的液流电池复合双极板,其特征在于,所述连接板为板片或内部带窗孔的框板,所述第一绝缘树脂板及第二绝缘树脂板分别为具有设定宽度的边框结构。

3. 根据权利要求2所述的液流电池复合双极板,其特征在于,所述板片为直型板片或异形板片,所述内部带窗孔的框板为回字形框板、圆环框板、内部为圆形窗孔的方形框板;

所述连接板的内端和/或设有用于增加与反应活性区或组装密封区结合强度的凸起、凹槽或透孔。

4. 根据权利要求1所述的液流电池复合双极板,其特征在于,所述连接板的内端占所述反应活性区整体宽度的 $1/2\sim 1/20$ ;外端占所述组装密封区宽度的 $1/2\sim 1/10$ ;所述连接板的厚度为所述反应活性区或所述组装密封区整体厚度的 $1/3\sim 1/15$ 。

5. 根据权利要求1所述的液流电池复合双极板,其特征在于,所述连接板的两侧表面设有供第一导电流道板及第二导电流道板或第一绝缘树脂板及第二绝缘树脂板对位安装的引导结构。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的液流电池复合双极板,其特征在于,所述第一导电流道板及第二导电流道板由树脂材料和导电填料经共混、辊压及热模压制得,或者由树脂材料和导电填料经熔融真空注塑成型制得,或者由树脂材料和导电填料经密炼、造粒、挤出注塑法制得;

所述第一绝缘树脂板及第二绝缘树脂板由树脂材料和绝缘填料经共混、辊压及热模压制得,或者由树脂材料和绝缘填料经熔融真空注塑成型制得,或者由树脂材料和绝缘填料经密炼、造粒、挤出注塑法制得;

所述连接板是由树脂材料 and 无机填料经共混、辊压及热模压制得,或者由树脂材料 and 无机填料经熔融真空注塑成型制得,或由树脂材料 and 无机填料经密炼、造粒、挤出注塑法制得。

7. 根据权利要求6所述的液流电池复合双极板,其特征在于,所述第一导电流道板及第二导电流道板的材质组成包括:导电填料、氟树脂和非氟热塑性树脂,所述导电填料为石墨粉、炭黑、乙炔黑、膨胀石墨、鳞片石墨、碳纳米管、石墨烯和碳纤维中的至少一种;所述氟树脂为PVDF、PCTFE、ETFE和ECTFE中的至少一种,所述非氟热塑性树脂为PP、POM、PS、PPS和PES中至少一种;其中,导电填料在第一导电流道板及第二导电流道板中的质量占比为70-90%;氟树脂和非氟热塑性树脂的质量比为 $1.5:1\sim 4:1$ ,且氟树脂和非氟热塑性树脂的熔点差值 $\leq 15^{\circ}\text{C}$ 。

8. 根据权利要求6所述的液流电池复合双极板,其特征在于,第一绝缘树脂板及第二绝缘树脂板的材质组成包括:绝缘填料和非氟热塑性树脂,所述非氟热塑性树脂与第一导电流道板及第二导电流道板中的非氟热塑性树脂相同,所述绝缘填料为碳酸钙、玻璃纤维、玄

武岩纤维、滑石粉和二氧化硅中至少一种；绝缘填料占比为15-45%。

9. 根据权利要求6所述的液流电池复合双极板,其特征在于,所述连接板的内端为导体,外端为绝缘体;

所述连接板是由非氟热塑性树脂和导电填料/绝缘填料在预埋有经表面处理的纤维骨架的压制模具中经热模压制得外端为绝缘体而内端为导体的一体式结构;

或者,所述连接板通过在预埋有经表面处理的纤维骨架的注塑模具中经一体真空注塑成型得到,成型连接板内端的注塑熔体包含导电填料和非氟热塑性树脂,成型连接板外端的注塑熔体包含绝缘填料和非氟热塑性树脂;

或者,所述连接板是由非氟热塑性树脂和导电填料/绝缘填料经密炼、造粒、最后经挤出注塑法制得外端为绝缘体、内端为导体的一体式结构;

其中,连接板中非氟热塑性树脂与第一导电流道板及第二导电流道板中的非氟热塑性树脂相同;所述导电填料为石墨粉、炭黑、乙炔黑、膨胀石墨、鳞片石墨、碳纳米管、石墨烯和碳纤维中的至少一种;所述绝缘填料为碳酸钙、玻璃纤维、玄武岩纤维、滑石粉和二氧化硅中至少一种。

10. 根据权利要求1所述的液流电池复合双极板,其特征在于,除所述连接板内端隔开的区域外,所述第一导电流道板的下表面及第二导电流道板的上表面之间融合为一体,使第一导电流道板及第二导电流道板之间形成一个口袋式插槽,所述连接板内端的表面通过胶粘或激光焊接与该口袋式插槽结合固定;除所述连接板外端隔开的区域外,所述第一绝缘树脂板的下表面及第二绝缘树脂板的上表面之间融合为一体,使第一绝缘树脂板及第二绝缘树脂板之间形成一个口袋式插槽,所述连接板外端的表面通过胶粘或激光焊接与该口袋式插槽结合固定。

11. 根据权利要求1所述的液流电池复合双极板,其特征在于,所述第一导电流道板及第一绝缘树脂板的边缘相接,所述第二导电流道板及第二绝缘树脂板的边缘相接,其中所述第一导电流道板及第一绝缘树脂板之间的第一接缝与第二导电流道板及第二绝缘树脂板之间的第二接缝在垂直于连接板的方向上形成错位。

12. 根据权利要求1所述的液流电池复合双极板,其特征在于,所述第一绝缘树脂板的上表面形成第一卡合结构,第二绝缘树脂板的下表面第二卡合结构,所述第一卡合结构与第二卡合结构能够相互配合,借此能够多个复合双极板组合并将离子膜密封固定在两个复合双极板之间。

13. 一种液流电池复合双极板的制造方法,其特征在于,包括:

S1、预先制备连接板、导电流道板和绝缘树脂板;绝缘树脂板分别为具有设定宽度的边框结构;导电流道板为连续的板片,其表面构建有拓扑的微通道;

S2、在连接板内端的上下表面分别放置一块导电流道板,在连接板外端的上下表面分别放置一块绝缘树脂板;

S3、将S2得到的结构整体置于热压模具中,后经热模压或热模压并结合激光焊接,制得液流电池复合双极板成品;其中,热压压力为15~30MPa;导电流道板区域的热压温度为165~325℃,其余区域的热压温度为105~125℃。

14. 根据权利要求13所述的制造方法,其特征在于,S1中,

导电流道板由氟树脂、非氟热塑性树脂和导电填料经共混、辊压及热模压制得或者由

氟树脂、非氟热塑性树脂和导电填料经熔融真空注塑成型或挤出注塑法制得；所述氟树脂为PVDF、PCTFE、ETFE和ECTFE中的至少一种，所述非氟热塑性树脂为PP、POM、PS、PPS和PES中至少一种；绝缘树脂板由所述非氟热塑性树脂和绝缘填料经共混、辊压及热模压制得，或者由所述非氟热塑性树脂和绝缘填料经熔融真空注塑成型制得或挤出注塑法制得；

连接板的内端为导体，连接板的外端为绝缘体；连接板是由非氟热塑性树脂和导电填料/绝缘填料在预埋有经表面处理的纤维骨架的压制模具中经热模压制得外端为绝缘体、内端为导体的一体式结构；或者，所述连接板通过在预埋有经表面处理的纤维骨架的注塑模具中经一体真空注塑成型得到，且成型连接板内端的注塑熔体包含导电填料及与导电流道板同种非氟热塑性树脂，而成型连接板外端的注塑熔体包含绝缘填料及与导电流道板同种非氟热塑性树脂；或者，所述连接板是由非氟热塑性树脂和导电填料/绝缘填料经密炼、造粒、最后经共挤出注塑法制得外端为绝缘体、内端为导体的一体式结构；

所述导电填料为石墨粉、炭黑、乙炔黑、膨胀石墨、鳞片石墨、碳纳米管、石墨烯和碳纤维中的至少一种；所述绝缘填料为绝缘填料为碳酸钙、玻璃纤维、玄武岩纤维、滑石粉和二氧化硅中至少一种。

15. 根据权利要求13所述的制造方法，其特征在于，步骤S2中，所述连接板内端的上下表面分别采用热熔胶固定一块导电流道板，在连接板外端的上下表面分别采用热熔胶固定一块绝缘树脂板；

在步骤S3中，将S2得到的结构以竖向整体置于热压模具中，向热压模具中喷洒与导电流道板中非氟热塑性树脂相同的树脂粉并配合抽真空处理，树脂粉嵌入相邻板材的缝隙之间，再经热模压或热模压并结合激光焊接，使两块导电流道板的接触界面融合为一体。

## 一种液流电池复合双极板及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及液流电池技术领域,具体涉及一种液流电池复合双极板及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 全钒液流电池作为大规模长时储能终端应用设备,具备安全性高、扩展性强、能量转换效率高、寿命长四大核心优点,在能源综合利用领域已实现良好示范性应用,具体场景包括间歇性可再生能源的高效利用、维护电网运行稳定性和提升供电质量。

[0003] 复合双极板是由双极板、绝缘电极框、液流框复合为一体的结构,其核心需求之一是防止液流电池内部电解液外溢,实现电堆密封。当前主流密封思路主要有两类,一是在双极板与绝缘电极框之间增设密封垫圈;二是通过胶粘固定的形式实现密封。

[0004] 为兼顾双极板(导电)、绝缘电极框(绝缘)、液流框(容纳电解液的流道)的多元功能,现有技术常采用树脂基材和不同比例的导电填料在同一模具制成具有导电区和绝缘区的一体化结构双极板结构;此外,还有部分文献提出在双极板外边缘开设可焊接的树脂边框结构,通过激光焊接手段实现其与绝缘电极框间密封,提升双极板抗渗漏能力。

[0005] 例如,中国专利申请CN 115548363A中利用高密度聚乙烯作为树脂粘接剂,通过与不同比例碳基导电填料进行混炼或密炼、造粒,分别制备出反应活性区和边缘焊接区所用填料,后平铺于模具对应区域之中,经过热模压制备出带有焊接边缘的一体化结构双极板,但反应活性区与边缘焊接区高密度聚乙烯占比不同,边缘焊接区因树脂占比高,易产生内部残余应力集中,导致边缘翘曲、卷曲等变形,同时,加热过程中树脂流动性会模糊两区界线,引发搭接区域结构强度不足,或专属区域性能不可控(无法达到预期指标)。又如,中国专利申请CN114497614A提出了一种包含导电区、绝缘区和过渡区的液流电池复合双极板的制备方法,该方案针对不同功能性区域采取撒料-热压-修剪方式,制成复合双极板,该方案的多步骤操作导致可操作性差,不适合批量化生产,且不同区域间结合强度不足,且因材料组分、比例差异易产生应力变形。再比如,中国专利申请CN118198401A公开了一种具有一体式壳体结构的双极板及其制备方法,该方案为先制备双极板主体,再向其周边注塑改性聚丙烯,形成双极板外边缘的绝缘壳体结构,实现一体化。该方案双极板外边缘壳体与极板主体间存在较高剪切断裂风险,主体与边缘外壳材料本体力学属性差异大,易引发应变问题,且难以精准控制两者搭接区域内物料空间位置与结合强度的匹配关系(搭接区域越大则结合强度越高,但会压缩物料空间),亦成为此工艺实施的壁垒。

[0006] 因此,业内亟需构筑一种工艺简便、可操作性强、适合批量生产、且产品结构稳定,性能可靠的液流电池双极板结构的生产工艺。

### 发明内容

[0007] (一)要解决的技术问题

[0008] 鉴于现有技术的上述缺点、不足,本发明提供一种液流电池复合双极板及其制造

方法,通过引入一个连接板,在连接板两端分别组装绝缘树脂板和导电流道板以得到具有组装密封区、缓冲过渡区和反应流道区的多功能液流电池复合双极板结构,该结构具有高密封可靠性、高组装可操作性等优势,解决了现有复合双极板的不同功能区域之间易出现分层、渗液以及不同材质间配合不良等技术问题。

## [0009] (二)技术方案

[0010] 第一方面,本发明提供一种液流电池复合双极板,其包括由边缘至内侧依次连接的组装密封区、缓冲过渡区和反应活性区;缓冲过渡区包含一块连接板;连接板的内端的上表面结合第一导电流道板,下表面结合第二导电流道板,所述第一导电流道板及第二导电流道板形成所述反应活性区;外端的上表面结合第一绝缘树脂板,下表面结合第二绝缘树脂板,第一绝缘树脂板及第二绝缘树脂板形成所述组装密封区;

[0011] 其中,所述第一导电流道板、第二导电流道,第一绝缘树脂板、第二绝缘树脂板和所述连接板中均含有同种热塑性树脂材料。

[0012] 根据本发明的较佳实施例,所述连接板为板片或内部带窗孔的框板,所述第一绝缘树脂板及第二绝缘树脂板分别为具有设定宽度的边框结构。

[0013] 根据本发明的较佳实施例,所述板片为直型板片或异形板片,所述内部带窗孔的框板为回字形框板、圆环框板、内部为圆形窗孔的方形框板;所述连接板的内端和/或设有用于增加与反应活性区或组装密封区结合强度的凸起、凹槽或透孔。优选是透孔,更适合采用热模压的方式将绝缘树脂板和导电流道板牢固地结合到连接板的内外端。

[0014] 根据本发明的较佳实施例,所述连接板的内端占所述反应活性区整体宽度的 $1/2\sim 1/20$ ;外端占所述组装密封区宽度的 $1/2\sim 1/10$ ;所述连接板的厚度为所述反应活性区或所述组装密封区整体厚度的 $1/3\sim 1/15$ 。

[0015] 根据本发明的较佳实施例,所述连接板的两侧表面设有供第一导电流道板及第二导电流道板或第一绝缘树脂板及第二绝缘树脂板对位安装的引导结构。

[0016] 根据本发明的较佳实施例,所述第一导电流道板及第二导电流道板由树脂材料和导电填料经共混、辊压及热模压制得,或者由树脂材料和导电填料经熔融真空注塑成型制得,或者由树脂材料和导电填料经密炼、造粒、挤出注塑法制得;

[0017] 所述第一绝缘树脂板及第二绝缘树脂板由树脂材料和绝缘填料经共混、辊压及热模压制得,或者由树脂材料和绝缘填料经熔融真空注塑成型制得,或者由树脂材料和绝缘填料经密炼、造粒、挤出注塑法制得;

[0018] 所述连接板是由树脂材料和无机填料经共混、辊压及热模压制得,或者由树脂材料和无机填料经熔融真空注塑成型制得,或由树脂材料和无机填料经密炼、造粒、挤出注塑法制得。

[0019] 根据本发明的较佳实施例,所述第一导电流道板及第二导电流道板的材质组成包括:导电填料、氟树脂和非氟热塑性树脂,所述导电填料为石墨粉、炭黑、乙炔黑、膨胀石墨、鳞片石墨、碳纳米管、石墨烯和碳纤维中的至少一种;所述氟树脂为PVDF、PCTFE、ETFE和ECTFE中的至少一种,所述非氟热塑性树脂为PP、POM、PS、PPS和PES中至少一种;其中,导电填料在第一导电流道板及第二导电流道板中的质量占比为70-90%;氟树脂和非氟热塑性树脂的质量比为 $1.5:1\sim 4:1$ ,且氟树脂和非氟热塑性树脂的熔点差值 $\leq 15^{\circ}\text{C}$ 。

[0020] 根据本发明的较佳实施例,第一绝缘树脂板及第二绝缘树脂板的材质组成包括:

绝缘填料和非氟热塑性树脂,所述非氟热塑性树脂与第一导电流道板及第二导电流道板中的非氟热塑性树脂相同,所述绝缘填料为碳酸钙、玻璃纤维、玄武岩纤维、滑石粉和二氧化硅中至少一种。优选地,第一绝缘树脂板及第二绝缘树脂板中,绝缘填料质量占比为15-45%(优选为25-35%)。

[0021] 根据本发明的较佳实施例,所述连接板的内端占所述反应活性区整体宽度的 $1/2\sim 1/20$ ;外端占所述组装密封区宽度的 $1/2\sim 1/10$ ;所述连接板的厚度为所述反应活性区或所述组装密封区整体厚度的 $1/3\sim 1/15$ 。

[0022] 根据本发明的较佳实施例,所述连接板的内端为导体,外端为绝缘体;所述连接板是由非氟热塑性树脂和导电填料/绝缘填料在预埋有经表面处理的纤维骨架的压制模具中经热模压制得外端为绝缘体而内端为导体的一体式结构;或者,所述连接板通过在预埋有经表面处理的纤维骨架的注塑模具中经一体真空注塑成型得到,成型连接板内端的注塑熔体包含导电填料和非氟热塑性树脂,成型连接板外端的注塑熔体包含绝缘填料和非氟热塑性树脂;或者,所述连接板是由非氟热塑性树脂和导电填料/绝缘填料经密炼、造粒、最后经共挤出注塑法制得外端为绝缘体、内端为导体的一体式结构;

[0023] 其中,连接板中非氟热塑性树脂与第一导电流道板及第二导电流道板中的非氟热塑性树脂相同;所述导电填料为石墨粉、炭黑、乙炔黑、膨胀石墨、鳞片石墨、碳纳米管、石墨烯和碳纤维中的至少一种;所述绝缘填料为碳酸钙、玻璃纤维、玄武岩纤维、滑石粉和二氧化硅中至少一种。

[0024] 优选地,连接板的内端中导电填料占比为20-35%(优选为25-30%);连接板的外端中绝缘填料占比为10-25%(优选为15-20%)。

[0025] 优选地,所述经表面处理的纤维骨架为在纤维骨架网上预先做等离子体改性、偶联剂表面改性或预涂环氧树脂胶粘剂等,其目的是增加纤维骨架与一体注塑熔体的结合牢固性。

[0026] 根据本发明的较佳实施例,除所述连接板内端隔开的区域外,所述第一导电流道板的下表面及第二导电流道板的上表面之间融合为一体,使第一导电流道板及第二导电流道板之间形成一个口袋式插槽,所述连接板内端的表面通过胶粘或激光焊接与该口袋式插槽结合固定;除所述连接板外端隔开的区域外,所述第一绝缘树脂板的下表面及第二绝缘树脂板的上表面之间融合为一体,使第一绝缘树脂板及第二绝缘树脂板之间形成一个口袋式插槽,所述连接板外端的表面通过胶粘或激光焊接与该口袋式插槽结合固定。

[0027] 根据本发明的较佳实施例,所述第一导电流道板及第一绝缘树脂板的边缘相接,所述第二导电流道板及第二绝缘树脂板的边缘相接,其中所述第一导电流道板及第一绝缘树脂板之间的第一接缝与第二导电流道板及第二绝缘树脂板之间的第二接缝在垂直于连接板的方向上形成错位。

[0028] 应注意的是,由于在热模压条件下接缝可能会发生完全或部分融合,因此从外形上可能观察不到“接缝”,因此接缝不必然存在,其仅指代导电流道板和绝缘树脂板的交界线。本申请中,可将两条交界线间的区域(包含两条交界线)定义为复合双极板的缓冲过渡区。

[0029] 根据本发明的较佳实施例,所述第一绝缘树脂板的上表面形成第一卡合结构,第二绝缘树脂板的下表面第二卡合结构,所述第一卡合结构与第二卡合结构能够相互配合,

借此能够多个复合双极板组合并将离子膜固定密封在两个复合双极板之间。

[0030] 第二方面,本发明提供一种液流电池复合双极板的制造方法,包括:

[0031] S1、预先制备连接板、导电流道板和绝缘树脂板;绝缘树脂板分别为具有设定宽度的边框结构;导电流道板为连续的板片,其表面构建有拓扑的微通道;

[0032] S2、在连接板内端的上下表面分别放置一块导电流道板,在连接板外端的上下表面分别放置一块绝缘树脂板;

[0033] S3、将S2得到的结构整体置于热压模具中,后经热模压或热模压并结合激光焊接,制得液流电池复合双极板成品;其中,热压压力为15~30MPa;导电流道板区域的热压温度为165~325℃,其余区域的热压温度为105~125℃。

[0034] 根据本发明的较佳实施例,S1中,导电流道板由氟树脂、非氟热塑性树脂和导电填料经共混、辊压及热模压制得或者由氟树脂、非氟热塑性树脂和导电填料经熔融真空注塑成型或挤出注塑法制得;所述氟树脂为PVDF、PCTFE、ETFE和ECTFE中的至少一种,所述非氟热塑性树脂为PP、POM、PS、PPS和PES中至少一种;绝缘树脂板由所述非氟热塑性树脂和绝缘填料经共混、辊压及热模压制得,或者由所述非氟热塑性树脂和绝缘填料经熔融真空注塑成型制得或挤出注塑法制得;

[0035] 连接板的内端为导体,连接板的外端为绝缘体;连接板是由非氟热塑性树脂和导电填料/绝缘填料在预埋有经表面处理的纤维骨架的压制模具中经热模压制得外端为绝缘体、内端为导体的一体式结构;或者,所述连接板通过在预埋有经表面处理的纤维骨架的注塑模具中经一体真空注塑成型得到,且成型连接板内端的注塑熔体包含导电填料及与导电流道板同种非氟热塑性树脂,而成型连接板外端的注塑熔体包含绝缘填料及与导电流道板同种非氟热塑性树脂;或者,所述连接板是由非氟热塑性树脂和导电填料/绝缘填料经密炼、造粒、最后经共挤出注塑法制得外端为绝缘体、内端为导体的一体式结构;

[0036] 所述导电填料为石墨粉、炭黑、乙炔黑、膨胀石墨、鳞片石墨、碳纳米管、石墨烯和碳纤维中的至少一种;所述绝缘填料为绝缘填料为碳酸钙、玻璃纤维、玄武岩纤维、滑石粉和二氧化硅中至少一种。

[0037] 根据本发明的较佳实施例,步骤S2中,连接板内端的上下表面分别采用热熔胶固定一块导电流道板,在连接板外端的上下表面分别采用热熔胶固定一块绝缘树脂板;

[0038] 在步骤S3中,将S2得到的结构以竖向整体置于热压模具中,向热压模具中喷洒与导电流道板中非氟热塑性树脂相同的树脂粉并配合抽真空处理,树脂粉嵌入相邻板材的缝隙之间,再经热模压或热模压并结合激光焊接,使两块导电流道板的接触界面融合为一体。

[0039] (三)有益效果

[0040] 本发明方案的技术效果包括:

[0041] 1、本发明提供一种液流电池复合双极板的制造方法,其采取模块化组装策略,通过一次热压法或热压结合激光焊接,完成具有组装密封区、缓冲过渡区和反应流道区的多功能区域的复合双极板结构的构筑,该结构具有高活性区占比,高密封可靠性和高组装可操作性等优势,不同功能化区域间接合稳定性和工艺实施性强。本发明提供的制造工艺简单、成本低廉,由于导电流道板为单独预先制作完成,因此反应流道区的导电性精确可控(基本与预参数一致),满足预期导电性能要求。

[0042] 2、连接板的引入可切实保证不同区域间的连接强度,防止反应流道区的导电流道

板在组装及使用过程中产生剪切断裂缺陷;这种连接板的过渡结构可从源头上避免不同区域内材料组分类型、组分比例等材质固有力学属性所致应力变形问题的发生,可靠性和实用性均得到有效保证,相较于现有技术,能更有效避免不同材质间配合不良、分层等缺陷问题,有效避免电堆渗液、漏液风险产生,大幅延长液流电池使用寿命。

[0043] 3、本发明所提出的复合双极板,其分别独立成型绝缘树脂板和导电流道板,能够有效提升液流电池电堆中多电池单体的组装精度,增加节间密封可靠性,同时还可根据电极、导电流道板等功能需求进行匹配性的密封区结构模块化(绝缘树脂板)设计,合理调整电极压缩比和导电流道板内流体的分配,使电池结构与液流电池电化学性能之间更加匹配。

## 附图说明

[0044] 图1是本发明液流电池复合双极板的局部横截面示意图一。

[0045] 图2是连接板为板片形式的俯视示意图。

[0046] 图3是连接板为内部带窗孔的框板形式的俯视示意图。

[0047] 图4是液流电池复合双极板的俯视结构示意图。

[0048] 图5是液流电池复合双极板的横截面结构示意图。

[0049] 图6是本发明液流电池复合双极板的局部横截面示意图二。

## 具体实施方式

[0050] 为了更好的解释本发明,以便于理解,下面结合附图,通过具体实施方式,对本发明作详细描述。

[0051] 如图1所示,为本发明液流电池复合双极板的局部横截面示意图一,所述复合双极板包括由边缘至内侧依次连接的组装密封区10、缓冲过渡区20和反应活性区30。缓冲过渡区20包含一块连接板21,连接板21的内端211的上表面通过热压或热压与激光焊接的方式结合第一导电流道板31,下表面通过热压或热压与激光焊接的方式结合第二导电流道板32,第一导电流道板31及第二导电流道板32形成反应活性区30。连接板21的外端212的上表面通过热压或热压与激光焊接的方式结合第一绝缘树脂板11,下表面通过热压或热压与激光焊接的方式结合第二绝缘树脂板12,第一绝缘树脂板11及第二绝缘树脂板12形成组装密封区10。

[0052] 如图2-3所示,连接板21为板片或内部带窗孔的框板。如图2所示,连接板21为直型板片(a)或异形板片,异形板片为工字型板片(b)、两端为Y字形板片、哑铃型板片(c)等任意形状,优选是易于加工的形状。如图3所示,连接板21为内部带窗孔的框板,具体可为回字形框板(如a,反应活性区30为方形)、圆环框板(如b,反应活性区30为圆形)、外方内圆形(如c,反应活性区30为圆形)等任意形状,具体根据电堆横截面形状和反应活性区30的形状结构来设计。其中,连接板的内端和/或设有用于增加与反应活性区30或组装密封区10的结合强度的凸起、凹槽或透孔,优选为如图2-3中所示的透孔结构213。透孔结构213更适合采用热模压的方式将绝缘树脂板和导电流道板牢固地结合到连接板的内外端;例如,在热模压过程中,位于连接板21的外端212的上下表面的绝缘树脂板可能发生部分热熔,并通过该透孔而融合为一体,或者位于连接板21的内端211的上下表面的导电流道板可能发生部分热熔,

并通过该透孔而融合为一体如图6所示。

[0053] 需说明的是,图3中连接板21上的虚线为内端和外端的分界线,该分界线不必须是清晰的分界线,也不必通过肉眼能够观察到,因此用虚线表示;此外,在一些实施例中,该虚线也可以表示供第一绝缘树脂板及第二绝缘树脂板对位安装的引导结构。

[0054] 此外,在一些实施例中,可在连接板21的两侧表面设有供第一导电道板31及第二导电道板32或第一绝缘树脂板11及第二绝缘树脂板12对位安装的引导结构,例如在连接板21对应固定第一导电道板31及第二导电道板32的区域形成深度在1mm左右的下沉或凹陷(相对于放置第一绝缘树脂板11及第二绝缘树脂板12下凹)或者反过来,如在连接板21对应放置第一绝缘树脂板11及第二绝缘树脂板12的区域形成深度在1mm左右的凹陷,这有利于复合双极板的快速组装。

[0055] 其中,第一导电道板31及第二导电道板32由树脂材料和导电填料经共混、辊压及热模压制得,或者由树脂材料和导电填料经熔融真空注塑成型制得,或者由树脂材料和导电填料经密炼、造粒、挤出注塑法制得;第一绝缘树脂板11及第二绝缘树脂板12由树脂材料和绝缘填料经共混、辊压及热模压制得,或者由树脂材料和绝缘填料经熔融真空注塑成型制得,或者由树脂材料和绝缘填料经密炼、造粒、挤出注塑法制得。连接板21由树脂材料和无机填料经共混、辊压及热模压制得,或者由树脂材料和无机填料经熔融真空注塑成型制得,或由树脂材料和无机填料经密炼、造粒、挤出注塑法制得。第一导电道板31、第二导电道板32,第一绝缘树脂板11、第二绝缘树脂板12和连接板21中均含有同种热塑性树脂材料。制备时,可按照反应活性区30的导电性要求,选择导电填料种类和添加比例,并将第一导电道板31及第二导电道板32制作成预制板,避免直接将树脂和导电填料的复合料在热压模具中因高温导致的树脂流动性,使反应活性区30导电性能下降,而密封绝缘区10电阻率不佳等技术问题。

[0056] 其中,第一导电道板31、第二导电道板32中的导电填料为石墨粉、炭黑、乙炔黑、膨胀石墨、鳞片石墨、碳纳米管、石墨烯和碳纤维中的至少一种,第一绝缘树脂板11及第二绝缘树脂板12中的绝缘填料为碳酸钙、玻璃纤维、玄武岩纤维、滑石粉和二氧化硅中至少一种。连接板21中的无机填料可为导电填料或绝缘填料。所述同种热塑性树脂材料为选自PP、POM、PS、PPS和PES中的至少一种热塑性树脂材料。

[0057] 其中,导电填料在第一导电道板31及第二导电道板32中的质量占比分别为70-90%,借此可确保反应活性区30兼具良好的导电性和力学特性等综合性能。

[0058] 为了增加反应活性区30的耐电解液腐蚀性,优选地,第一导电道板31、第二导电道板32中除了含前述热塑性树脂材料外,还有一定比例的氟树脂,氟树脂为PVDF、PCTFE、ETFE和ECTFE中至少一种。氟树脂可增强第一导电道板31、第二导电道板32的耐腐蚀性。具体地,第一导电道板31及第二导电道板32的材质组成包括导电填料、氟树脂和非氟热塑性树脂,氟树脂为PVDF、PCTFE、ETFE和ECTFE中的至少一种,非氟热塑性树脂为PP、POM、PS、PPS和PES中至少一种;为平衡第一导电道板31及第二导电道板32与连接板21的结合牢固性、力学属性和耐腐蚀性,氟树脂和非氟热塑性树脂的质量比为1.5:1~ 4:1。为确保不同类型树脂在导电道板31(32)加工过程中具有良好的相容性,氟树脂和非氟热塑性树脂的熔点差值 $\leq 15^{\circ}\text{C}$ 。

[0059] 其中,第一绝缘树脂板11及第二绝缘树脂板12的材质组成包括绝缘填料和非氟热

塑性树脂,非氟热塑性树脂与第一导电流道板31及第二导电流道板32中的非氟热塑性树脂相同,绝缘填料质量占比为15-45%(优选为25-35%),由此可兼顾良好的绝缘性,力学强度以及其与连接板21的复合牢固性。

[0060] 为了兼容反应活性区30和组装密封区10不同电导性的要求,所述缓冲过渡区的连接板采取功能化结构设定,即连接板21的内端211为导体,外端212为绝缘体。内端211用于结合反应活性区30,外端212用于结合组装密封区10。

[0061] 所述连接板21是由非氟热塑性树脂和导电填料/绝缘填料在预埋有经表面处理的纤维骨架的压制模具中经热模压制得外端212为绝缘体、内端211为导体的一体式结构;或者连接板21是通过在预埋有经表面处理的纤维骨架的注塑模具中经一体真空注塑成型得到,且成型连接板内端211的注塑熔体包含导电填料和非氟热塑性树脂,成型连接板外端212的注塑熔体包含绝缘填料和非氟热塑性树脂;又或者连接板21是由非氟热塑性树脂和导电填料/绝缘填料经密炼、造粒、最后经共挤出注塑法制得外端212为绝缘体、内端211为导体的一体式结构。同样地,连接板21中使用的非氟热塑性树脂与第一导电流道板31及第二导电流道板32中的非氟热塑性树脂相同,导电填料为石墨粉、炭黑、乙炔黑、膨胀石墨、鳞片石墨、碳纳米管、石墨烯和碳纤维中的至少一种,且优选与第一导电流道板31及第二导电流道板32中的导电填料的种类相同;绝缘填料为碳酸钙、玻璃纤维、玄武岩纤维、滑石粉和二氧化硅中至少一种,且优选与第一绝缘树脂板11及第二绝缘树脂板12中的绝缘填料的种类相同。由此可进一步减少连接板21与其两端结合的反应活性区30和组装密封区10的材质和力学属性差异。

[0062] 如图4和图5所示,分别为液流电池复合双极板的俯视结构示意图和横切面结构示意图。当连接板21为内部带窗孔的框板,具体可为回字形框板(如图3的a)时,图4中内外侧两个虚线框表示连接板。其中,反应活性区30结合在连接板21的内端211,反应活性区30包括第一导电流道板31和第二导电流道板32,第一导电流道板31或第二导电流道板32表面可设置Z字形、W形、S形等连通的电极液流道(拓扑的微通道,深度0.2-1mm的微流道结构)。其中,连接板21的内端211的宽度占反应活性区30整体宽度的 $1/2 \sim 1/20$ 。组装密封区10结合在连接板21的外端212,组装密封区10包括第一绝缘树脂板11和第二绝缘树脂板12,第一绝缘树脂板11和第二绝缘树脂板12表面设有便于相互组装的卡合结构111(121),且每个连接板21上位于中央区域的导电流道板和四周设置的绝缘树脂板相衔接。其中,连接板21的外端212的宽度占组装密封区宽度的 $1/2 \sim 1/10$ 。此外,连接板21的厚度仅为反应活性区30或组装密封区10整体厚度的 $1/3 \sim 1/15$ ,因此连接板21在整个复合双极板中占比很小,故尽管连接板21两端的材料中所含填料种类不同(一端导电填料,另一端为绝缘填料),其两端也存在“材料固有属性”差异的问题,但由于连接板21整体尺寸很小、填料含量低,因此其两端之间的材料属性差异和应力变化对整个复合双极板的影响较小。其中,连接板21也可整体为绝缘体或导体,由于其在反应活性区30和组装密封区10的占比较小,故也不会显著弱化组装密封区10整体的绝缘性和反应活性区30的导电性。

[0063] 由于连接板21厚度较薄,其厚度仅为反应活性区30或组装密封区10整体厚度的 $1/3 \sim 1/15$ ,为了提高连接板21自身的强度,可在连接板21内设置纤维骨架材料,所述纤维骨架材料可为碳纤维网、碳毡、钢丝网和玻纤毡中的至少一种,在一体真空注塑成型或热模压制备连接板21时,优选需先对该纤维骨架进行表面处理,例如做等离子体表面改性、偶联剂表

面改性或预涂环氧树脂胶粘剂等预处理,目的是增加纤维骨架与熔体或热模压过程中热塑性树脂之间的结合牢固度,避免组装/使用过程中纤维骨架与非氟热塑性树脂发生分离。

[0064] 其中,连接板21的内端211中导电填料占比为20-35wt%,优选为25-30wt%;连接板21的外端212中绝缘填料占比为10-25wt%,优选为15-20wt%。该含量占比可兼顾连接板21良好的导电性/绝缘性、力学强度、良好热塑性、以及在热压或激光焊焊接后与反应活性区30和组装密封区10的结合强度。

[0065] 在连接板21的以上三种成型方法中,优选是采用“共挤出法”制得外端为绝缘体而内端为导体的一体式结构。该方法可一体成型制得高强度的连接板21,挤出过程可增加板片密实度和力学强度,并保证内端211和外端212之间较为牢固地结合为一体。例如:将PP、碳酸钙和滑石粉(按质量比85:9:6),以及PP和石墨粉(按质量比为3:1)分别加入密炼机中完密炼,后经过造粒机挤出造粒得到待注塑用复合料,最后经共挤出注塑法制得外端为绝缘体、一端为导体的一体式连接板21。连接板21的两端的复合料均以聚丙烯(PP)为连续相,尽管填料有所不同,但熔融态PP分子链可在界面处相互扩散、缠结,使PP基体在高温熔融状态下形成分子链运动,跨越界面形成“互穿网络”,构成物理锚定点。在“共挤出法”成型过程中的步骤为:(1)熔体注入时序控制:先注入高粘度熔体(绝缘端),待其填充至70%容积时,同步注入导电熔体,利用先入熔体的热效应促进界面融合。调整机筒温度(如绝缘端200-220°C,导电端190-210°C),使两股熔体在交汇点粘度差异<10%,避免流动分层。(2)保压与冷却优化:先在80-100MPa(高压阶段)下迫使熔体深入界面微孔,再在中压阶段(40-60MPa)下维持分子链扩散;(3)非对称冷却:导电端采用更快冷却(模具温度低10°C),补偿石墨粉导致的收缩差异,减少内应力。(4)真空辅助排气和剪切速率控制:在熔体交汇处设置抽真空通道,排除困气,控制流道内剪切速率 $\geq 5,000/s$ ,破坏填料团聚,避免形成界面弱区。

[0066] 如图5和图6所示,在复合双极板中,除连接板21内端隔开的区域外,第一导电流道板31的下表面及第二导电流道板32的上表面之间融合为一体,使第一导电流道板31及第二导电流道板32之间形成一个口袋式插槽,连接板21内端211的表面通过胶粘或激光焊接与该口袋式插槽的内侧结合固定;同样地,除连接板21外端212隔开的区域外,第一绝缘树脂板11的下表面及第二绝缘树脂板12的上表面之间也可以融合为一体(在较大热模压温度和压力下),使第一绝缘树脂板11及第二绝缘树脂板12之间形成一个口袋式插槽,连接板外端212的表面通过胶粘或激光焊接与该口袋式插槽的内侧结合固定。

[0067] 再如图1所示,在连接板21上侧,第一导电流道板31及第一绝缘树脂板11的边缘相接,第二导电流道板32及第二绝缘树脂板12的边缘相接。优选地,第一导电流道板31及第一绝缘树脂板11之间所形成的第一接缝21A与第二导电流道板32及第二绝缘树脂板12之间的第二接缝21B在竖直方向上(垂直于连接板21的方向)形成错位,如1-2cm的错位,避免两个接缝对齐时导致连接板21成为复合双极板的结构强度薄弱集中区,借此有利于进一步增强复合双极板的结构强度。不过由于热模压后不同板体之间利用喷洒的热塑性树脂粉融合为一体,连接板21的上下侧的“接缝”即便是对齐的,最终制备的复合双极板也具有非常优异的结构强度和稳定性。

[0068] 应注意的是,由于在热模压条件下接缝可能会发生完全或部分融合为一体,因此从外形上可能观察不到“接缝”的存在,因此接缝在这里仅指导电流道板和绝缘树脂板的交

界线。本申请中,可将两条交界线间的区域(包含两条交界线)定义为复合双极板的缓冲过渡区20。此外,第一接缝21A和第二接缝21B若未完全发生融合为一体时,本身也可作为电池单体组装对齐的标记,便于双极板成型组装施工,并有效防止错位、搭接不良等潜在风险发生。

[0069] 为了便于多个电池单体组装成电堆结构,如图1、图5及图6所示,第一绝缘树脂板11的上表面形成第一卡合结构111,第二绝缘树脂板12的下表面第二卡合结构121,第一卡合结构111优选为多条凹槽,这些凹槽之间具有间距,且凹槽均沿着第一绝缘树脂板11边框形成闭环。第二卡合结构121为多条凸棱,这些凸棱之间具有间距,且凸棱沿着第二绝缘树脂板12形成闭环。将电池单体组装成电堆时,相邻两个电池单体之间利用第一卡合结构111和第二卡合结构121相配合,借此能够将离子膜固定密封在两个相邻复合双极板之间,用于多个复合双极板限位组装,便于电堆生产过程中堆叠和组装。

[0070] 第二方面,本发明提供一种液流电池复合双极板的制造方法,包括:

[0071] S1、制备连接板21、导电流道板和绝缘树脂板。连接板为如图2所示的板片结构或图3所示的内部带窗孔的框板结构。对于已设定形状的电堆而言,连接板21只有一个规格的预制品。绝缘树脂板可以包括两种规格的预制品,一个规格为表面带有多条凹槽且宽度较窄的边框,另一个规格为表面带有多条凸棱且宽度较宽的宽度,两种边框宽度之差为连接板21上下侧接缝的错位距离((若不考虑接缝错位,边框宽度可相同)。导电流道板可包含两个规格的预制品,一个导电流道板的规格尺寸略小,另一个导电流道板的规格尺寸略大,两种导电流道板的宽度之差约为2倍的连接板21上下侧接缝的错位距离(若不考虑接缝错位,也可只生产一种规格的预制品),导电流道板为连续的板片结构,其表面构建有拓扑的微通道(用于作为电解液流道)。当然,边框结构的绝缘树脂板也可采用四块可拼接成四边形边框结构的板片来替代。

[0072] S2、在连接板21内端211的上下表面分别放置一块导电流道板,在连接板外端212的上下表面分别放置一块绝缘树脂板(如图4-5所示)。

[0073] 其中规格尺寸略小的导电流道板与边框宽度较宽的绝缘树脂板相配合安装在连接板21的同一侧表面;规格尺寸略大的导电流道板与边框宽度较窄的绝缘树脂板相配合,安装在连接板21的另一侧表面。

[0074] S3、将S2得到的结构整体置于热压模具中,后经热模压或热模压并结合激光焊接,制得液流电池复合双极板成品;其中,热压压力为15~30MPa;导电流道板区域的热压温度为165~325℃,其余区域的热压温度为105~125℃。

[0075] S1中,导电流道板由氟树脂、非氟热塑性树脂和导电填料经共混、辊压及热模压制得,或者由氟树脂、非氟热塑性树脂和导电填料经熔融真空注塑成型制得;或者由氟树脂、非氟热塑性树脂和导电填料经密炼、造粒、挤出注塑法制得。绝缘树脂板由与导电流道板同种非氟热塑性树脂和绝缘填料经共混、辊压及热模压制得,或者由与导电流道板同种非氟热塑性树脂和绝缘填料经熔融真空注塑成型制得,或者由与导电流道板同种非氟热塑性树脂和绝缘填料经密炼、造粒、挤出注塑法制得。连接板21的内端211为导体,连接板21的外端212为绝缘体,内端211由导电填料及与导电流道板同种非氟热塑性树脂经共混、辊压及热模压制得,外端212由绝缘填料及与导电流道板同种非氟热塑性树脂经共混、辊压及热模压制得;或者所述连接板21通过在预埋有经表面处理的纤维骨架的注塑模具中经一体真空注

塑成型得到,且成型连接板内端211的注塑熔体包含导电填料及与导电流道板同种非氟热塑性树脂,而成型连接板外端212的注塑熔体包含绝缘填料及与导电流道板同种非氟热塑性树脂;或者,所述连接板21是由非氟热塑性树脂和导电填料/绝缘填料经密炼、造粒、最后经共挤出注塑法制得外端212为绝缘体且内端211为导体的一体式结构。

[0076] 在S2中,连接板21的内端211的上下表面分别采用热熔胶固定一块导电流道板,在连接板21的外端212的上下表面分别采用热熔胶固定一块绝缘树脂板。最后,将S2得到的结构以竖向整体置于热压模具中,向热压模具中喷洒与导电流道板中非氟热塑性树脂相同的树脂粉,热塑性树脂粉嵌入相邻板材的缝隙之间,后经热模压或热模压并结合激光焊接,使两块导电流道板的接触界面融合为一体。其中,喷洒热塑性树脂粉过程中还配合抽真空处理,使热塑性树脂粉被嵌入各缝隙中,起到粘合剂作用,在热压模具下,将不同板之间进行粘合,以增加结合牢固形,同时树脂粉还具有增大接触面粗糙程度的作用。

[0077] 本发明的方案主要是在反应活性区30和密封组装区10之间引入连接板21,连接板21同时嵌入反应活性区30和组装密封区10的内部,用于提升不同区域间连接强度,并有效防止产生流道板剪切断裂缺陷,同时,此种过渡结构设计可从源头上避免不同区域内材料组分类型、组分比例等材质固有力学属性所致应力变形问题发生,可靠性和实用性均得到有效保证。

[0078] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例,对本发明的技术方案作进一步清楚、完整地描述。需要说明的是,下述实施例仅为双极板试件的生产,各连接板21为直型板片(除实施例5外均无透孔结构213);绝缘树脂板以一条单边边框为例制作的复合双极板试件来说明。所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0079] 实施例1

[0080] 本实施例提供一种液流电池复合双极板试件,其步骤如下:

[0081] (1) 将膨胀石墨和石墨烯(质量比为10:1)所构成的导电填料和PVDF与PP(质量比为8:3)所构成的复合树脂材料在质量比为17:3的比例下均匀混合,后经辊压,以及170℃和23MPa工艺参数下热模压,制得方形导电流道板(边长30cm)。

[0082] (2) 将PP、碳酸钙和滑石粉(质量比为85:9:6),以及PP和石墨粉(质量比为3:1)分别加入密炼机中完密炼,后经过造粒机挤出造粒得到待注塑用复合料,最后经共挤出注塑法制得外端绝缘、内端导电的连接板。连接板厚度为10mm(复合双极板总厚度30mm),长度为15cm,宽度为12cm,其中具有导电性的一端(8cm)为内端,不导电的一端(4cm)为外端。

[0083] (3) 将PP、滑石粉和玻璃纤维(质量比为13:2:5)在密炼机中完成密炼,后经过造粒机挤出造粒得到待注塑用复合料,后经挤出注塑法制得边框宽度一致但表面卡合结构不同的绝缘树脂板。边框宽度为10cm。

[0084] (4) 在连接板的上下表面分别贴附热熔胶膜,将一块绝缘树脂板和一块导电流道板通过热熔胶膜固定在连接板的上表面,将另一块绝缘树脂板和另一块导电流道板通过热熔胶膜固定在连接板的下表面,并将该结构整体置于热压模具中,向模具中均匀喷洒PP树脂粉(配合抽真空,使PP树脂粉更多嵌入到各缝隙中),后经热模压,制得液流电池复合双极板成品。

[0085] 其中,导电流道板区域的热压温度为172℃,其余区域的热压温度为108℃,热压压力为20MPa。如图1所示,导电流道板区域的热压温度较高,同时在压力作用下使连接板21上下两个表面的两块导电流道板11和12融合为一体,两块导电流道板的接触界面无可见的连接缝。

[0086] 实施例2

[0087] 本实施例提供一种液流电池复合双极板试件,其步骤如下:

[0088] (1)将鳞片石墨、炭黑和石墨烯(质量比为7:2:1)所构成的导电填料和ECTFE及PS(质量比为3:1)所构成的复合树脂材料在质量比为4:1的比例下均匀混合,后经240℃和25MPa工艺参数下热模压,制得方形导电流道板(边长30cm)。

[0089] (2)将PS、滑石粉和二氧化硅(质量比为80:10:7),以及PS、碳纤维和乙炔黑(质量比为30:5:7)分别加入混炼机中混炼、造粒得到待注塑用复合料,最后经共挤出注塑法制得连接板。连接板厚度为10mm(复合双极板总厚度30mm),长度为15cm,宽度为15cm,其中具有导电性的一端(10cm)为内端,不导电的一端(5cm)为外端。

[0090] (3)将PS、碳酸钙和玻璃纤维(质量比为12:1:4)在密炼机中完成密炼,后经过造粒机挤出造粒得到待注塑用复合料,后经挤出注塑法制得边框宽度为10cm的绝缘树脂板。

[0091] (4)在连接板的上下表面分别贴附热熔胶膜(热熔胶膜也可贴在绝缘树脂板和导电流道板两侧面),将一块绝缘树脂板和一块导电流道板通过热熔胶膜固定在连接板的上表面,将另一块绝缘树脂板和另一块导电流道板通过热熔胶膜固定在连接板的下表面,并将该结构整体置于热压模具中,向模具中均匀喷洒PS树脂粉(配合抽真空处理),后经热模压,制得液流电池复合双极板成品。

[0092] 其中,导电流道板区域的热压温度为240℃,其余区域的热压温度为108℃,热压压力为21MPa。

[0093] 实施例3

[0094] 本实施例提供一种液流电池复合双极板试件,其步骤如下:

[0095] (1)将膨胀石墨、乙炔黑和碳纤维(质量比为6:2:1)所构成的导电石墨材料和ETFE与PPS(质量比为2:1)所构成的复合树脂材料在质量比为13:2的比例下均匀混合,后经辊压,以及280℃和28MPa工艺参数下热模压,制得方形导电流道板(边长30cm)。

[0096] (2)将PPS、滑石粉和二氧化硅(质量比为79:7:12),以及PPS和炭黑(质量比为2.5:1)分别加入混炼机中混炼、造粒得到待注塑用复合料,最后经共挤出注塑法制得连接板。连接板厚度为10mm(复合双极板总厚度30mm),长度为15cm,宽度为15cm,其中具有导电性的一端(10cm)为内端,不导电的一端(5cm)为外端。

[0097] (3)将PPS、碳酸钙和玄武岩纤维(质量比为13:1:4)加入混炼机中混炼、造粒得到待注塑用复合料,后经挤出注塑法制得边框宽度为10cm的绝缘树脂板。

[0098] (4)在连接板的上下表面分别贴附热熔胶膜(热熔胶膜也可贴在绝缘树脂板和导电流道板两侧面),将一块绝缘树脂板和一块导电流道板通过热熔胶膜固定在连接板的上表面,将另一块绝缘树脂板和另一块导电流道板通过热熔胶膜固定在连接板的下表面,并将该结构整体置于热压模具中,向模具中均匀喷洒PPS树脂粉(配合抽真空处理),后经热模压,激光焊接,制得液流电池复合双极板成品。

[0099] 其中,导电流道板区域的热压温度为280℃,其余区域的热压温度为108℃,热压压

力为24MPa。

[0100] 实施例4

[0101] 本实施例提供一种液流电池复合双极板试件,其与实施例1的主要区别在于连接板的制备工艺不同,具体如下:

[0102] 将PP、碳酸钙和滑石粉(质量比为85:9:6)均匀混合,得到用于成型连接板外端的绝缘复合填料,将PP和石墨粉(质量比为3:1)均匀混合,得到用于成型连接板内端的导电复合填料。

[0103] 在模深为10mm的热模压模具中靠外侧4cm宽度区间内装填绝缘复合填料,靠内侧8cm宽度区间内装填导电复合填料,将填料铺平,超声振动以排出填料内的气体,压实,放入一块尺寸略小于模具的0.25mm厚、密度为1.8 g/cm<sup>3</sup>的碳纤维网(表面预先涂刷硅烷偶联剂),继续按前述方式装复合填料,再次将填料铺平,超声振动以排出填料内的气体,压实。最后在172℃和20MPa工艺参数下制得一体化连接板(规格参见实施例1)。本实施例的其余步骤参见实施例1,在热模压时还配合激光焊接处理。

[0104] 实施例5

[0105] 本实施例与实施例4的区别在于,采用热模压法制备内端为导体,外端为绝缘体的连接板的过程中,未铺设碳纤维网骨架材料,但在热模压模具中设置有岛状结构,使热模压成型的一体化连接板的内端和外端分别形成2个直径约1cm的透孔结构。本实施例其余步骤参见实施例1,且在热模压时还配合激光焊接处理。

[0106] 为验证本发明中连接板在提高复合双极板性能稳定性和可靠性方面的优势,设计并试验了如下对比例,对比例为传统的区域化填料、模压硬连接制备的复合双极板。

[0107] 对比例1

[0108] 本对比例为一种复合双极板试件的制备方法,具体如下:

[0109] (1)将膨胀石墨和石墨烯(质量比为10:1)所构成的导电石墨材料和PVDF与PP(质量比为8:3)所构成的复合树脂材料在质量比为17:3的比例下均匀混合,制得用于成型反应活性区的复合填料。

[0110] (2)将PP、滑石粉和玻璃纤维在质量比为13:2:5的比例下均匀混合,制得成型密封组装区的复合填料。

[0111] (3)将两种复合填料分别填充在模具中心的反应活性区和模具边缘的密封组装区,将填料铺平,超声振动以排出填料内的气体,增加堆积密度,之后进行压实。

[0112] (4)在172℃和20MPa工艺参数下完成一体化双极板热压成型。

[0113] 上述两种复合填料的组成与实施例1中导电流道板和绝缘树脂板的组成保持一致,热压温度取实施例1中的较大值,热压压力与实施例1一致。

[0114] 如表1所示,为本发明实施例1-3和对比例1制备的复合双极板各项性能的测试结果,主要包括反应活性区的电导率,反应活性区与组装密封区之间抗拉强度,组装密封区体的电阻率等值。

[0115] 表1:

	电导率 (S/cm)	抗拉强度 (MPa)	体电阻率 ( $\Omega \cdot m$ )
[0116] 实施例 1	411	33.7	$10^{19}$
实施例 2	385	35.3	$10^{18}$
实施例 3	437	38.2	$10^{19}$
实施例 4	408	38.8	$10^{19}$
实施例 5	413	40.6	$10^{19}$
对比例 1	338	14.4	$10^{13}$

[0117] 由表1可知,本发明的实施例1-5的复合双极板的反应活性区与组装密封区之间的抗拉强度分别为33.7MPa、35.3Pa、38.2MPa、38.8MPa、40.6MPa。同时,相比于对比例1,在反应活性区导电填料添加量以及组装密封区的绝缘填料的添加量均一致、且热模压条件也相同的情况下,实施例1制备的复合双极板的反应活性区的电导率,反应活性区与组装密封区之间抗拉强度均显著优于对比例1(14.4MPa),这两项性能参数指标将直接影响液流电池长期使用性能稳定性和可靠性。对比例1中,成型反应活性区的复合填料和成型密封组装区的复合填料直接在模具中热模压制备双极板,两个区域的复合填料在高温下流动并混合,导致成型反应活性区电导率和密封组装区的体电阻率均下降,抗拉强度上更形成了显著差异。

[0118] 需要说明的是,上述为复合双极板试件结构,仅为了说明两块平板间采用本发明的工艺成型后,反应活性区与组装密封区之间抗拉强度的增强以及两个区域各自的导电性/绝缘性能。在实际生产中,绝缘树脂板通常为一体成型的四边形框板,其将导电流道板包围在内框中(导电流道板镶嵌在四边形框板结构的绝缘树脂板内),同时配合四边分别设置的直型板片状或一体的内部带窗孔的框板实现强化连接,此时反应活性区与组装密封区之间抗拉强度将在实施例1-5的基础上进一步提高。

[0119] 由此可见,本发明工艺制备的复合双极板其反应流道区的导电性和组装密封区的绝缘性都精确可控(符合预设导电性能要求),尤其在反应活性区导电性和反应活性区与组装密封区之间接合强度等两个方面的性能得到显著改善,进而可有效避免电堆渗液和漏液风险的产生,达到延长液流电池使用寿命的功效。同时,本发明的复合双极板制备工艺,还可根据电极、导电流道板等功能性需求进行相匹配的密封区结构模块化设计,以合理调整电极压缩比和导电流道板内的流体分配,进一步提高液流电池电化学性能与电池结构间的匹配度。

[0120] 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,或者在以上实施例中的技术特征不互相冲突的情况下,可以按照实施例中记载的方式进行组合,而这些修改,替换或组合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。

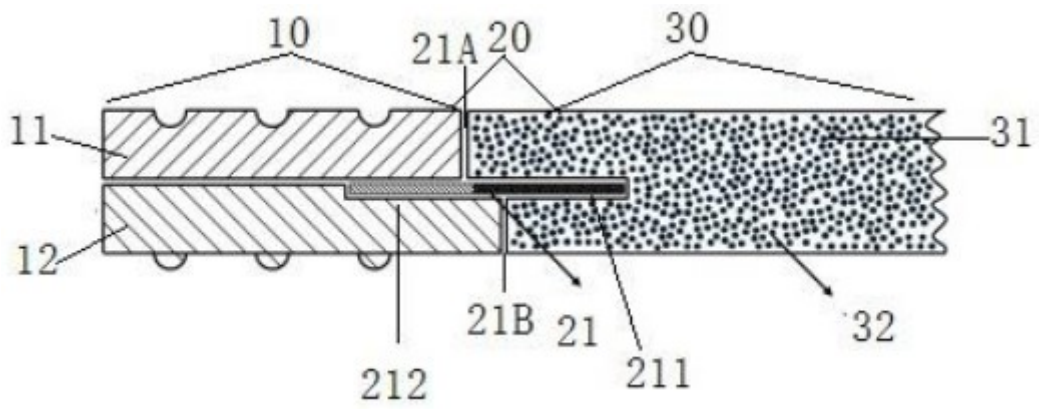
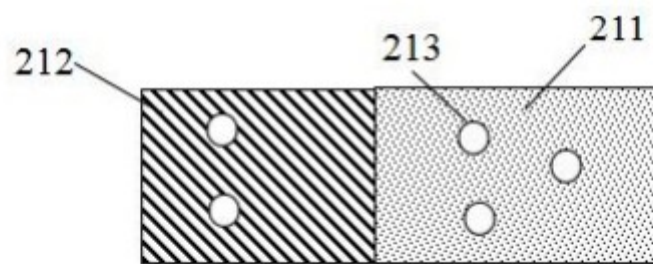
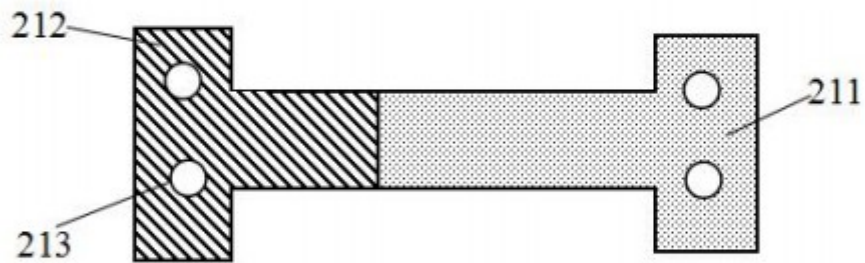


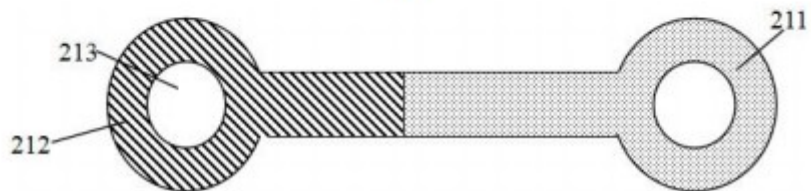
图 1



(a)



(b)



(c)

图 2

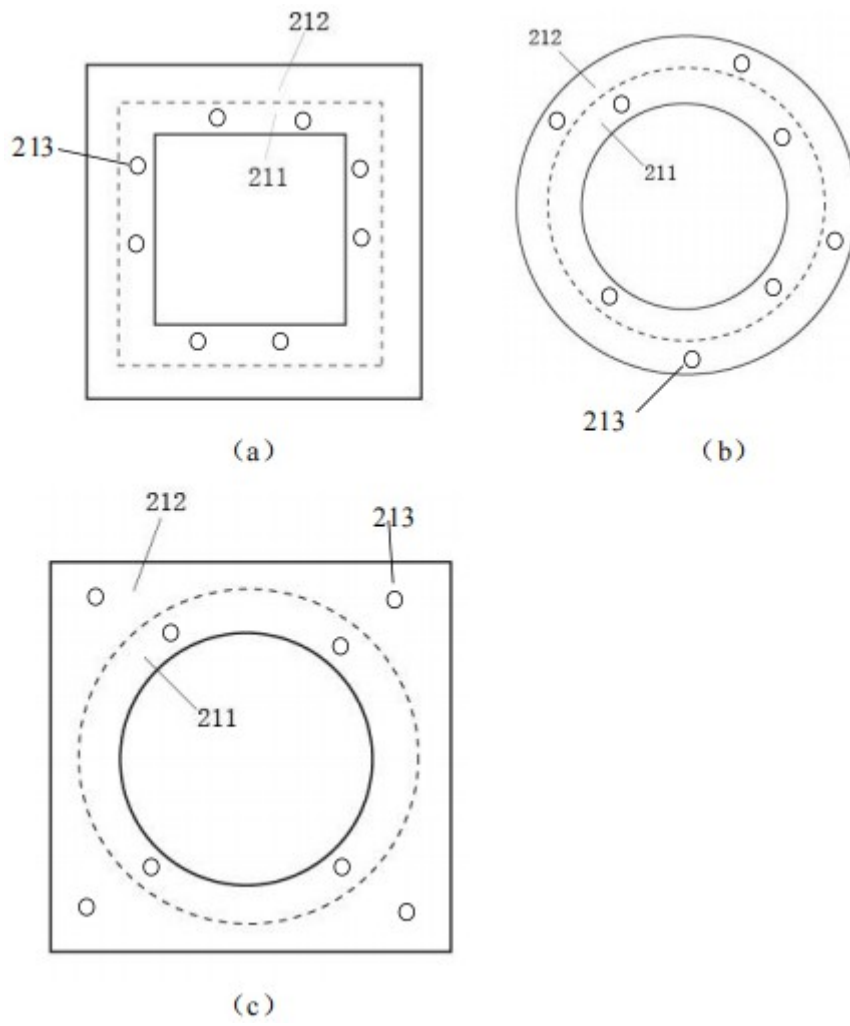


图 3

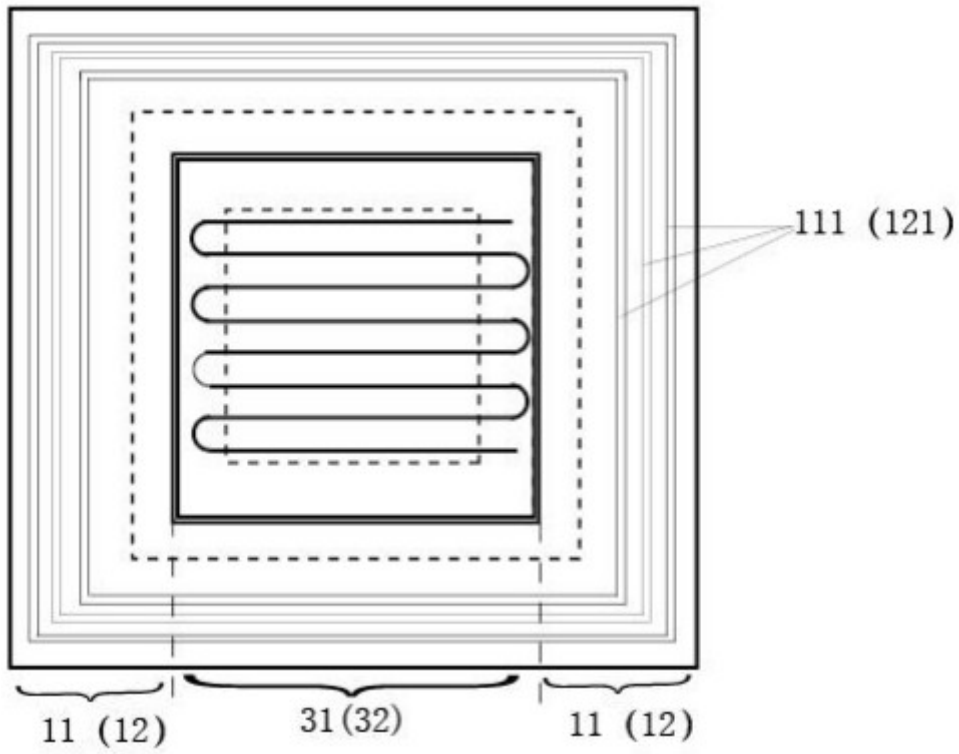


图 4

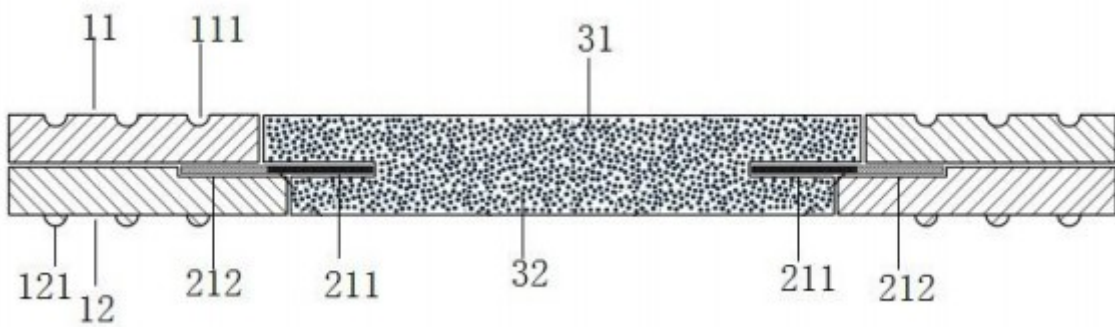


图 5

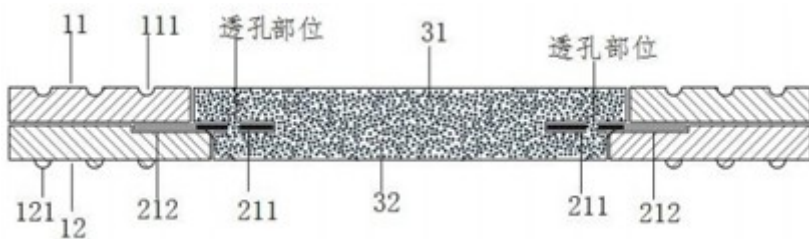


图 6