



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115188982 A

(43) 申请公布日 2022.10.14

(21) 申请号 202210616870.6

H01M 8/0234 (2016.01)

(22) 申请日 2022.06.01

H01M 8/18 (2006.01)

(71) 申请人 惠州市杜科新材料有限公司

地址 516000 广东省惠州市大亚湾石化区
石化大道中滨海十路北3号大亚湾科
技企业加速器三楼

(72) 发明人 郑健保 李锦青 赖育南 申玉求
莫华

(74) 专利代理机构 广州三环专利商标代理有限
公司 44202

专利代理师 邓聪权

(51) Int. Cl.

H01M 8/0226 (2016.01)

H01M 8/0243 (2016.01)

H01M 8/0213 (2016.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种具有耐酸耐电解液的全钒液流电池双极板基料及双极板和制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种具有耐酸耐电解液的全钒液流电池双极板基料,包重量百分比包括以下组分:复合碳基导电填料40~50%、热固性粉体树脂20~40%,改性增韧剂10~25%,高温增韧固化剂10~25%,粉体分散剂1~5%,上述各组分之和为100%。本发明采用两块复合基料薄板,中间设置金属薄板,用辊压技术加工成石墨金属薄板,在通过模压技术成型为复合基料石墨金属双极板,可批量进入烤箱固化,即可得到具有耐酸耐电解液的全钒液流电池复合石墨金属双极板,本发明制备出来的双极板不需经过真空浸渍直接点胶固化即可成为合格的双极板,可解决金属双极板涂层昂贵,同时融合了石墨板以及金属板的强度和韧性,降低了双极板的厚度,提升电堆的比功率密度,具有很好的实用价值。

1. 一种具有耐酸耐电解液的全钒液流电池双极板基料,其特征在于,按重量百分比包括以下组分:

复合碳基导电填料40~50%,
热固性粉体树脂20~40%,
改性增韧剂10~25%,
高温增韧固化剂10~25%,
粉体分散剂1~5%,上述各组分之和为100%。

2. 如权利要求1所述的具有耐酸耐电解液的全钒液流电池双极板基料,其特征在于:所述复合碳基导电填料为石墨粉,碳纤维、碳纳米管,石墨烯以及导电炭黑中的一种或几种。

3. 如权利要求1所述的具有耐酸耐电解液的全钒液流电池双极板基料,其特征在于:所述热固性粉体树脂为酚醛树脂、脲醛树脂、三聚氰胺一甲醛树脂、环氧树脂、不饱和树脂、聚氨酯、聚酰亚胺的一种或者几种。

4. 如权利要求1所述的具有耐酸耐电解液的全钒液流电池双极板基料,其特征在于:所述改性增韧剂为MBS增韧剂,CSR核壳橡胶增韧剂,封闭型异氰酸酯增韧剂一种或者几种。

5. 如权利要求1所述的具有耐酸耐电解液的全钒液流电池双极板基料,其特征在于:所述高温增韧固化剂为2-苯基咪唑啉,改性咪唑啉加成物的一种或者两种。

6. 如权利要求1所述的具有:耐酸耐电解液的全钒液流电池双极板基板基料,其特征在于:所述粉体分散剂为丙烯酸嵌段共聚物的一种或混合物。

7. 一种制备如权利要求1-6任意一项所述的双极板基料的方法,其特征在于:将所需各种复合碳基导电填料根据配比首先加入600目的造粒机中研磨,出料过600目筛网反复操作,直到所有的粉料都通过600目筛网,再通过抽真空加入高效混料机中进行高速搅拌混合,搅拌均匀后成为预混料1,再将粉末状的热固性粉体树脂,改性增韧剂,高温增韧固化剂按照配比通过高效混料机进行混合成为预混料2,再将预混料2通过粉末喷雾机对高效混料机搅拌中的预混料1进行粉末喷雾,喷雾完成后粉体分散剂按照配比再加入到混合物料中,再混合一段时间后取出全部粉料。

8. 一种双板极,其特征在于:包括权利要求7所述方法所制得的粉料,将所述粉料通过辊压机进行辊压成型成为复合基料石墨板薄板,然后,在两块复合基料石墨板薄板中间堆叠一层金属薄板,堆叠后的半成品再次经过辊压机进行第二次辊压成型为石墨金属薄板,石墨金属薄板通过模压机直接在模具内膜压成型,成型时间为 ≤ 1 分钟,成型厚度 ≤ 0.8 mm,将模压好的复合石墨金属板进入烤箱固化得到双极板。

一种具有耐酸耐电解液的全钒液流电池双极板基料及双极板和制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电池技术领域,尤其涉及一种可快速辊压及冷压成型的具有耐酸耐电解液的全钒液流电池复合石墨金属双极板的基料及包含该基料的双极板及其制备方法。

背景技术

[0002] 全钒液流电池,简称钒电池(Vanadium Flow Battery,缩写为VFB),是活性物质为循环流动液态的二次电池技术,通过钒离子的价态变化,实现化学能与电能的往复转换,从而实现电能存储与释放的一种储能技术。

[0003] 双极板要求化学稳定性好,机械强度高,不透水性好,制造成本低及工作寿命长。目前全钒液流电池采用的多为石墨板和碳塑板。导电塑料板的优点是重量轻、大尺寸制作成本低、化学稳定性好、易于密封;但是塑料板与碳毡的接触电阻大,电导率相较于石墨板低。石墨板的优点是导电率高,不透水性好,具有一定的机械强度;但是,石墨板也存在一些缺点,比如密封性差,需要真空浸渍,也由于工艺制造的限制,主要采用机加工方式和模压石墨板进行生产,机加工方式无需开模具,可修改性强,但批量加工周期较长,确定流道构型后模压石墨板不适合批量加工主流生产方式且石墨双极板原材料强度有限,制备的双极板厚度偏厚,不利于电池体积比功率的提高,导致整体综合性能不足,且大尺寸的石墨板制作难度大,机械性能差,重量大,成本高,长期高电流密度使用下,石墨板表面会出现腐蚀的现象。石墨板、复合材料双极板可以采用模压或注射成型工艺进行批量化生产,降低双极板制造成本,具有较大应用前景。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种可快速辊压及冷压成型的具有耐酸耐电解液的全钒液流电池复合石墨金属双极板基料及其制备方法及包含该基料的双极板。

[0005] 为解决以上技术问题,本发明提供一种具有耐酸耐电解液的全钒液流电池双极板基料,按重量百分比包括以下组分:

[0006] 复合碳基导电填料40~50%、

[0007] 热固性粉体树脂20~40%、

[0008] 改性增韧剂10~25%、

[0009] 高温增韧固化剂10~25%、

[0010] 粉体分散剂1~5%,上述各组分之和为100%。

[0011] 优选的,所述复合碳基导电填料为石墨粉,碳纤维、碳纳米管,石墨烯以及导电炭黑中的一种或几种,上述几种复合碳基导电填料电导率更好,对金属模具没有腐蚀性以及对电极材料要求较高。

[0012] 石墨粉是碳质元素结晶矿物,其形似鱼鳞状,结晶格架为六边形层状结构,每一网层间的距离为340pm,同一网层中碳原子的间距为142pm,属六方晶系,具备完整的层状解

理,具有良好的耐高温、导电、导热、润滑、可塑及耐酸碱等性能,可提高双极板的耐候性以及导电率。

[0013] 碳纤维是一种含碳量在95%以上的高强度、高模量纤维的新型纤维材料,它是由片状石墨微晶等有机纤维沿纤维轴向方向堆砌而成,经碳化及石墨化处理而得到的微晶石墨材料,可提高双极板的强度以及导电率;

[0014] 石墨烯(Graphene)是一种由碳原子构成的单层片状结构的新材料。因其高导电性、高导热性和高强度等优异性能而被称为“神奇材料”,将其加入到复合双极板中,可提高双极板的导电率以及强度。

[0015] 导电炭黑conductive carbon black具有低电阻或高电阻性能的炭黑。可赋予制品导电或防静电作用。其特点为粒径小,比表面积大且粗糙,结构高,表面洁净(化合物少)等,能够增强双极板的导电性能。

[0016] 本发明采用不同目数(石墨粉50-100目,碳纤维50-100目,石墨烯5-10um,导电炭黑20-30nm)的复合碳基导电填料进行混合,可以让石墨粉之间在模压后更好的紧密联通,提高双极板的导电率,可长期在电解液环境中进行充电循环测试,可长期在盐酸加硫酸的混酸体系进行耐酸性测试。

[0017] 优选的,所述热固性粉体树脂为酚醛树脂、脲醛树脂、三聚氰胺一甲醛树脂、环氧树脂、不饱和树脂、聚氨酯、聚酰亚胺的一种或者几种。

[0018] 优选的,所述改性增韧剂为MBS增韧剂,CSR核壳橡胶增韧剂,封闭型异氰酸酯增韧剂的一种或者几种;所选的这几种树脂固改性树脂粉末的直径为5~15 μ m之间,适合进行粉体喷雾,可长期在电解液环境中进行充电循环测试,可长期在盐酸加硫酸的混酸体系进行耐酸性测试,

[0019] 优选的,所述高温增韧固化剂为2-苯基咪唑啉,改性咪唑啉加成物的一种或者两种;上述高温增韧固化剂由多种化合物聚合而成,由于带有苯基等多种耐高温的活性基团,促使固化物具有耐高温的特性,可长期在200 $^{\circ}$ C的温度下工作,属于高性能环保固化剂。本发明粉末环氧增韧剂和高温增韧固化剂的混合物通过合适的配比可在130度固化30-60分钟以及180度30-60分钟烘烤固化后进行完全固化,固化后的性能可长期在电解液环境中进行充电循环测试,可长期在盐酸加硫酸的混酸体系进行耐酸性测试。

[0020] 优选的,所述粉体分散剂为丙烯酸嵌段共聚物的一种或混合物。丙烯酸嵌段共聚物为含有酸性基团的超高分子量分散剂,具有极好的防沉、防絮凝、防反粗能力,通用性极佳,水性体系和油性体系皆可适用。分散效率高,能够较大程度的降低纳米材料颗粒的表面张力,减少纳米材料的静电吸附和团聚。

[0021] 本发明还提供了上述一种双极板基板基料的方法:将所需各种复合碳基导电填料根据配比首先加入600目的造粒机中研磨,出料过600目筛网反复操作,直到所有的粉料都通过600目筛网,再通过抽真空加入高效混料机中进行高速搅拌混合搅拌均匀后成为预混料1,再将粉末状的热固性粉体树脂,改性增韧剂,高温增韧固化剂按照配比通过高效混料机进行混合成为预混料2,再将预混料2通过粉末喷雾机对高效混料机搅拌中的预混料1进行粉末喷雾,喷雾完成后粉体分散剂按照配比再加入到混合物料中,再混合一段时间后取出全部粉料。

[0022] 本发明的一种双板极,包括上述方法所制得的粉料,将所述粉料通过辊压机进行

辊压成型成为复合基料石墨板薄板,然后,在两块复合基料石墨板薄板中间堆叠一层金属薄板,堆叠后的半成品再次经过辊压机进行第二次辊压成型为石墨金属薄板,石墨金属薄板通过模压机直接在模具内膜压成型,成型时间为 ≤ 1 分钟,成型厚度 $\leq 0.8\text{mm}$,将模压好的复合石墨金属板进入烤箱固化得到双极板。

[0023] 优选的,所述的金属薄板为不锈钢、铜、铝及钛合金的一种。

[0024] 本发明提供一种快速辊压及冷压成型的具有耐酸耐电解液的全钒液流电池复合石墨金属双极板基料配方及制造工艺,本发明采用两种复合基料薄板中间金属薄板,用辊压技术加工成石墨金属薄板,在通过模压技术成为一种复合基料石墨金属双极板,可批量进入烤箱固化即可得出具有耐酸耐电解液的全钒液流电池复合石墨金属双极板,本发明制备出来的双极板不需经过真空浸渍直接点胶固化即可成为合格的双极板,也可解决金属双极板涂层昂贵,可以融合石墨板以及金属板的强度和韧性,降低双极板的厚度,提升电堆的比功率密度,具有很好的实用价值。

[0025] 本发明的一种快速辊压及冷压成型的具有耐酸耐电解液的全钒液流电池复合石墨金属双极板配方及制造工艺,可以通过两道对辊机预辊成型所需的复合石墨金属预成型板,再把预成型板通过带有流道的伺服液压机冷压成型,成型时间为 ≤ 1 分钟,可成型厚度 $\leq 0.8\text{mm}$,冷压成型的复合板具备初始强度,不易碎,基料里面含有粉体分散剂,对金属面有脱模效果,故不需脱模剂,可轻松脱模。模压好的复合板可依此进入隧道炉深度固化,基料里面含有热固性粉体树脂、高温增韧固化剂在隧道炉直接加热固化,形成对金属具有粘接性,故可直接对金属形成固化粘接,不需在石墨板与金属板间通过进行点胶或者注塑粘接,固化后的复合板密度 $> 1.5\text{g}/\text{cm}^3$,电导率 $> 350\text{S}/\text{m}$,拉伸强度 $> 30\text{MPa}$,弯曲强度 $> 35\text{MPa}$,腐蚀电流 $< 0.016\text{mA}/\text{cm}^2$,透气率 $< 2 \times 10^{-6}\text{cm}^3/\text{scm}^2$,可组成双极板的厚度 $\geq 1.0\text{mm}$,不需经过真空浸渍直接点胶固化即可成为合格的双极板,可长期在电解液环境中进行充电循环测试,可长期在盐酸加硫酸的混酸体系进行耐酸性测试。采用辊压以及模压相结合的生产工艺制备出超薄复合石墨金属双极板,提升电堆的功率密度,适用于大批量双极板的生产,提高生产效率。

具体实施方式

[0026] 下面将结合具体实施例对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。

[0027] 本发明提供一种快速辊压及冷压成型的具有耐酸耐电解液的全钒液流电池复合石墨金属双极板基料配方及制造工艺,其组分及原料重量百分比为:

[0028] 本实施例中,本发明的基料组分为:

[0029]

组分	实施例		
	组成 (重量份数)		
	1	2	3
复合碳基导电填料	100目石墨粉 20份+100目碳纤维 10份+5um石墨烯 5份+20nm导电炭黑 5份=40份	50目石墨粉 30份+50目碳纤维 5份+10um石墨烯 5份+20nm导电炭黑 5份=45份	80目石墨粉 30份+8um石墨烯 10份+30nm导电炭黑 10份=50份
热固性粉体树脂	酚醛树脂 10份+三聚氰胺-甲醛树脂 5份+环氧树脂 5份+不饱和树脂 5份=25份	脲醛树脂 6份+环氧树脂 6份+不饱和树脂 6份+聚氨酯 6份+聚酰亚胺 6份=30份	酚醛树脂 5份+三聚氰胺-甲醛树脂 5份+不饱和树脂 5份+聚酰亚胺 5份=20份
改性增韧剂	2-苯基咪唑啉 10份+改性咪唑啉加成物 5份=15份	改性咪唑啉加成物 10份	2-苯基咪唑啉 10份
高温增韧固化剂	MBS增韧剂 15份	CSR核壳橡胶增韧剂 12份	封闭型异氰酸酯增韧剂环氧树脂 19份
粉体分散剂	丙烯酸嵌段共聚物 5份	丙烯酸嵌段共聚物 3份	丙烯酸嵌段共聚物 1份
金属薄板	钛合金 0.01mm	钛合金 0.05mm	钛合金 0.1mm
均匀性 (目视)	相容, 分布性较好	相容, 分布性较好	相容, 分布性较好

[0030] 将所需各种复合碳基导电填料根据配比首先加入600目的造粒机中研磨,出料过600目筛网反复操作,直到所有的粉料都通过600目筛网,再通过抽真空加入高效混料机中进行高速搅拌混合搅拌均匀后成为预混料1,粉末的热固改性树脂,改性增韧剂,高温增韧固化剂按照配比通过高效混料机进行混合成为预混料2,预混料2通过粉末喷雾机对高效混料机高速搅拌中的预混料1进行粉末喷雾,喷雾完成后粉体分散剂按照配比再加入到混合物料中,再混合一段时间后取出全部粉料。

[0031] 半成品原料通过第一道辊压机进行辊压成型成为复合基料石墨板薄板,对两块石墨薄板中间一层金属薄板进行堆叠,堆叠后的半成品再次经过辊压机进行第二次辊压成型为石墨金属薄板,石墨金属薄板通过模压机直接在模具内膜压成型,成型时间为 ≤ 1 分钟,可成型厚度 ≤ 0.8 mm,模压好的复合石墨金属板可批量进入烤箱固化,里面含有的基料可直接对金属形成固化粘接,不需在石墨板与金属板间通过进行点胶或者注塑粘接,也不需经过真空浸渍直接点胶固化即可成为合格的双极板。

[0032] 本发明的双极板配方薄板可以通过液压机,直接在带有流道的模具内冷压成型,

成型时间为60~120秒,成型压力100~120MPa,可成型厚度 ≤ 0.8 mm,冷压成型的复合板具备初始强度,不需脱模剂,可轻松脱模。

[0033] 对实施例1-3的双极板配方基料进行冷压成型并在130℃,1小时以及160℃,1小时烘烤固化后的物化指标,如下表所示:

物化指标	实施例		
	1	2	3
密度 g/cm ³	2.0	2.2	2.3
电导率 S/m	500	520	545
拉伸强度 MPa	50	50	50
腐蚀电流 mA/cm ²	0.015	0.014	0.015
弯曲强度 MPa	62	65	60
透气率 cm ³ /scm ²	2.2×10^{-9}	2.3×10^{-9}	2.0×10^{-9}
平面度 um	6	6	8
耐电解液性(PH=-1)*720H	极板外观无变化,厚度均匀性一致	极板外观无变化,厚度均匀性一致	极板外观无变化,厚度均匀性一致
耐酸性(PH=2 硫酸 5ppm HF, 90℃*720H)	极板外观无变化,厚度均匀性一致	极板外观无变化,厚度均匀性一致	极板外观无变化,厚度均匀性一致

[0035] 由上可见,本发明提供一种快速辊压及冷压成型的具有耐酸耐电解液的全钒液流电池复合石墨金属双极板配方及制造工艺,能较好的结合石墨板与金属板的优点,极大地降低成本,解决了石墨板的韧性不够以及金属板表面涂层的成本高问题,制作出的双极板具有密度低、抗腐蚀、易成型可耐全钒液流电池的电解液以及酸性,具有较高的生产效率且成型性好等特点,可以极大降低双极板电堆的单价,满足大批量生产的要求,因此具有极大的经济价值和实用价值。

[0036] 以上所述是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。