



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101853942 A

(43) 申请公布日 2010.10.06

(21) 申请号 200910048804.8

(22) 申请日 2009.04.03

(71) 申请人 夏嘉琪

地址 200031 上海市徐汇区高安路9弄13号
201室

申请人 张燕平

(72) 发明人 夏嘉琪

(51) Int. Cl.

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

B32B 9/04 (2006.01)

B32B 27/20 (2006.01)

B32B 7/02 (2006.01)

B32B 37/10 (2006.01)

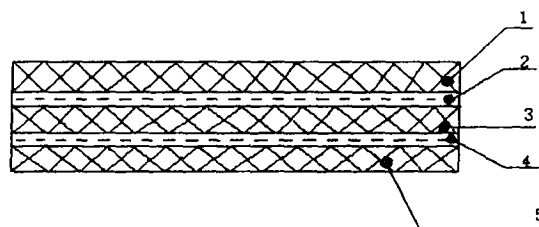
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

全钒液流储能电池用双电极板及其制备方法

(57) 摘要

一种全钒液流储能电池双电极板为层式结构,上下共分五层,两侧最外层为表面导电层(1)和表面导电层(5),由聚丙烯腈石墨毡组成;两侧次内层为碳布导电层(2)和碳布导电层(4),由碳纤维编织物制成;中间层为主导电层(3),由聚丙烯腈石墨毡制成。在乙烯基树脂中按比例加入导电材料混合搅拌,再加入引发剂和促进剂得到导电树脂,再将导电树脂涂覆于导电碳布层(2),主导电层(3)和导电碳布层(4)之上,按顺序叠放然后在最上面和最下面铺放表面导电层(1)和表面导电层(5),放入模具中,保压5MPa,在常温固化6小时,即制成双电极板。该双电极板导电率高,机械强度好,制作简单。生产成本低。



1. 全钒液流储能电池用双电极板及其制备方法,其特征在于:双电极板为层式结构,上下共分五层,第一层为表面导电层(1),由聚丙烯睛石墨毡组成,它粘结在第二层导电炭布层(2)之上;第二层为导电炭布层(2),由涂覆导电树脂的碳纤维编织物组成;第三层为主导电层(3),由涂覆导电树脂的聚丙烯睛石墨毡组成;第四层导电炭布层(4),由涂覆导电树脂的碳纤维编织物组成;第五层为表面导电层(5),由聚丙烯睛石墨毡组成,它粘结在第四层导电炭布层(4)之上。

2. 根据权利要求1所述的全钒液流储能电池用双电极板及其制备方法,其特征在于:在乙烯基树脂中按比例加入导电材料混合搅拌,再加入引发剂和促进剂,得到导电树脂;再把该导电树脂均匀的涂覆于导电炭布层(2),主导电层(3)和导电炭布层(4)之上,按顺序叠放然后在最上面和最下面分别铺放表面导电层(1)和表面导电层(5),放入模具中,保压5Mpa,在常温下固化6小时,即制得全钒液流储能电池用双电极板。

3. 根据权利要求1所述全钒液流储能电池用双电极板及其制备方法,其特征在于:乙烯基树脂为酚醛环氧乙烯基酯、双酚A环氧乙烯基酯、HET酸改性环氧乙烯基酯、溴乙双酚A环氧乙烯基酯、弹性体改性环氧乙烯基酯、异氰乙酸改性环氧乙烯基酯。

4. 根据权利要求1所述的全钒液流储能电池用双电极板及其制备方法,其特征在于:导电材料为导电炭黑、导电粉、石墨、碳纤维、导电纤维、炭黑中的两种或两种以上的混合物。

5. 根据权利要求1所述的全钒液流储能电池用双电极板及其制备方法,其特征在于:导电炭布层使用碳纤维或导电纤维编织物制成,其参数是:织物密度经为 $10-12/25\text{mm}\pm 1$,纬为 $10\sim 12/25\pm 1$,克重为 $250\text{g}/\text{m}^2$,厚度为0.4mm。

全钒液流储能电池用双电极板及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明专利涉及一种双电极板,它属于电池制造技术领域,它可应用于全钒液流储能电池之中。

[0002] 背景材料

[0003] 全钒液流储能电池是最近发展起来的新颖储能电池,它是通过不同价态的钒离子相互转化,实现电能的储存和释放,从原理上避免了正负半电池间不同种类活性物质相互渗透产生的交叉污染,由于它具有能量转换效率高,储能容量大,工作寿命长,可以超深度放电而不会对电池产生不可逆的损坏,系统设计灵活,电池的功率和容量可以任意组合,电池制造及废弃物处理都不对环境产生任何的污染,是一种绿色环保型的电池,深受电池行业的青睐。可被广泛用于太阳能光伏电池、风能发电装置、应急电源系统和电站调峰的配套储能设备之中,未来电动汽车的电能的提供也是全钒液流储能电池应用的重要领域。

[0004] 电极板是全钒液流储能电池重要的部件,它处于十分恶劣的环境下工作,并对它提出很高的要求,要求双电极板化学稳定性好,电化学活性优良,机械强度高,不透水性好,制造成本低及工作寿命长。目前处在研发或中试阶段的全钒液流储能电池,大都采用由石墨板构成的双电极板,也有采用以高分子材料为基材的复合双电极板。

[0005] 石墨板电极的化学稳定性好,导电率高,具有一定的机械强度,经处理后的石墨板不透水性能提高,在一定程度上能满足全钒液流储能电池的使用要求。但当电极板长期处高电流密度下充放电工作时,石墨电极板表面会出现刻蚀现象。此处,随着全钒液流储能电池的功率提高,电极板面积增大,受石墨电极板制造工艺的限制,大尺寸电极板的制造难度随之增加,相应的成本急剧上升。由于存在着上述的缺点,影响着石墨电极板的推广和应用,从而使许多单位转向对以高分子材料为基材的复合电极板的研究和试验。

[0006] 以高分子材料为基材的复合电极板,就是在高分子材料中掺混一定量的耐酸性能好的导电材料(如石墨、炭黑、导电炭黑、导电粉、碳纤维、导电纤维等)使高分子材料改性,增加导电率,构成能适用于全钒液流储能电池使用的电极板材料。这类电极板制造工艺简单,成本低廉,能获得任意尺寸的电极板,在电池充放电过程电极板表面刻蚀现象得到改善。由于高分子材料属于绝缘体范畴,随着导电材料掺混量的增加,导电率提高,但有一定的限度,过多掺混,使高分子材料和掺混物之间的结合强度下降,掺混物就会脱落。因此说,这类复合电极板在导电性能方面是不及石墨电极板,导致使用复合电极的全钒液流储能电池的能量转换效率下降。

[0007] 由电极板导电机理可知,由于电极板存在电阻,电池在充放电过程中,在电极板两侧产生电压降形成能量损耗,是影响全钒液流储能电池能量转换效率下降原因之一。

[0008] 电极板两侧的电压降,粗略地可由下式计算

$$[0009] \quad V=IR=i_s \cdot \rho \left| \frac{\delta}{S} \right| = i \rho \cdot \delta$$

[0010] 式中 V 为电极板两侧电压降;

[0011] I 为流过电极板的电流;

- [0012] R 为电极板的电阻；
[0013] ρ 为电极板材料电阻率；
[0014] δ 为电极板的厚度；
[0015] i 为流过电极板电流的电流密度；
[0016] S 为电极板的面积。

[0017] 从上式可知,要降低电极板两侧电压降,减少 i , ρ 和 δ 三个参数均能奏效。充放电的电流密度 i 是一个运行参数,是随着电池充放电电流的大小在不断变化。目前主要考虑电极材料的电阻率 ρ 的下降和电极板厚度 δ 的减少。降低电极板的厚度,它受电极板的机械强度的限制,尤其对于大功率全钒液流储能电池。降低电极板材料的电阻率,作为高分子材料为基材的复合电极,不能单靠提高掺混导电材料的量来降低,因此要降低高分子材料为基材的复合电极板电压降已成为目前双电极板研究的关键技术之一。应从电极板结构,电极板材料和电极板制作工艺等方面综合考虑才能奏效。

发明内容

[0018] 本发明提供一种全钒液流储能电池的双电极板,它能综合改善目前双电极板的性能,具有如下的特点:

- [0019] 1. 化学稳定性高,能在全钒液流储能电池强酸性的电解液中胜任工作;
[0020] 2. 导电性能好,有助于全钒液流储能电池能量转换效率的提高;
[0021] 3. 在长期高电流密度下充放电工作,其表面不产生刻蚀和脱落现象,工作寿命长;
[0022] 4. 制造方便,不存在制造大尺寸双电极板的生产瓶颈;
[0023] 5. 生产成本低。

[0024] 本发明解决其技术问题,采用的技术方案是:

[0025] 1. 选用耐酸耐腐蚀性能优异的乙烯基树脂作为双电极板的基材,掺混导电材料对它进行改性,来制备双电极板。其中乙烯基树脂为酚醛环氧乙烯基脂、双酚 A 环氧乙烯基酯、HET 酸改性环氧乙烯基酯、溴化双酚环氧乙烯基脂、弹性体改性环氧乙烯基脂、异氰酸酯的改性环氧乙烯基脂。

[0026] 2. 耐酸耐腐蚀的导电材料有石墨、导电粉、导电炭黑、导电纤维、碳纤维等,选用它们之中的两种或两种以上构成导电材料的混合物添加到乙烯基树脂之中,构成导电树脂。

[0027] 3. 乙烯基树脂和导电材料混合物的掺混比例,通过优化筛选,在保证对掺混导电材料的粘结强度的条件下,尽力提高双电极板材料的导电率。

[0028] 4. 双电极板为层式结构,该结构能使双电极板提高导电率,增强机械强度,减少厚度。它上下共分五层:

[0029] 第一层为表面导电层,由聚丙烯睛石墨毡制成,它粘结在第二层导电碳布层之上,使双电极板表面形成多孔网状结构,以增加双电极板与电解液相接触的表面积,提高双电极板的导电性能。

[0030] 第二层为导电碳布层,由涂覆导电树脂的碳纤维编织物制成,它与第四层处于中间层的两侧,从机械强度而言,具有高强度的碳纤维编织物,位于双电极板强度中性层的外侧,是对增强双电极板的机械强度是十分有利的,则允许减薄双电极板的厚度,降低双电极

板的电阻值。

[0031] 第三层为主导电层由涂覆导电树脂的聚丙烯睛石墨毡构成。由于石墨毡为多孔导电网络体系,其电阻非常之小。

[0032] 第四层为导电碳布层,由涂覆导电树脂的碳纤维编织物制成,它与第二层的功能相同。

[0033] 第五层为表面导电层,由聚电烯睛石墨毡制成,它与第一层功能相同。

[0034] 本发明专利的效果:

[0035] 1. 采用层式结构能增强双电极板机械强度,减薄其厚度,提高导电性能。

[0036] 2. 双电极板的上下外表面为多孔性网状结构,与电解质相接触的面积大,提高了导电性能。

[0037] 3. 采用乙烯基树脂,具有优异的耐腐蚀性能。

[0038] 4. 乙烯基树脂和导电材料的优化配比,导电性能提高。

[0039] 5. 制备方法简单,采用常温固化方法,产品合格率高,生产成本低。

附图说明

[0040] 下面结合附图和实施例对本发明专利进一步说明

[0041] 图 1 是本发明专利的结构示意图

[0042] 图中

[0043] 1. 表面导电层;

[0044] 2. 导电碳布层;

[0045] 3. 主导电层;

[0046] 4. 导电碳布层;

[0047] 5. 表面导电层。

具体实施方式

[0048] 实施例 1

[0049] 称取酚醛环氧乙烷基酯 100 份,按质量比为 10 : 6 的比例称取质量比为 4 : 1 的导电炭黑与碳纤维的混合物,混合搅拌 0.2-1 小时,使导电材料与树脂充分混合,再加入引发剂过氧化甲乙酮 3 份,促进剂环辛酸钴液 1 份,搅拌 2-3 分钟得到导电树脂。将导电树脂涂覆在导电碳布层 (2),主导电层 (3) 和导电碳布层 (4) 之上。然后按顺序叠放在一起,并在最上面和最下面分别铺放表面导电层 (1) 和表面导电层 (5),放入模具中,保压 5Mpa,在常温下固化 6 小时,则制得双电极板。

[0050] 实施例 2

[0051] 称取双酚 A 环氧乙烷基酯 100 份,按质量比为 10 : 5 的比例称取质量比为 4 : 3 : 1 导电粉、炭黑、导电纤维的混和物,混合搅拌 0.2-1 小时,使导电材料与树脂充分混合,再加入引发剂过氧化甲乙酮 2 份,促进剂环辛酸钴液 4 份,搅拌 2-3 分钟得到导电树脂。将导电树脂涂覆导电碳布层 (2)、主导电层 (3) 和导电碳布层 (4) 之上。然后按顺序叠放在一起,并在最上面和最下面分别铺放表面导电层 (1) 和表面导电层 (5),放入模具中保压 5Mpa,在常温下固化 6 小时,则制得双电极板。

[0052] 实施例 3

[0053] 称取异氰酸酯改性环氧乙烯基酯 100 份,按质量比为 10 : 6 的比例称取质量比为 4 : 3 导电炭黑、导电纤维的混合物,混合搅拌 0.2-1.0 小时,使导电材料与树脂充分混合,再加入引发剂过氧化甲乙酮 3 份,促进剂环辛酸钴液 3 份,搅拌 2-3 分钟得到导电树脂,将导电树脂涂覆在导电碳布层 (2)、主导电层 (3) 和导电碳布层 (4) 之上。然后按顺序叠放在一起,并在最上面和最下面分别铺放表面导电层 (1) 和表面导电层 (5),放入模具中,保压 5Mpa,在常温下固化 6 小时,则制得双电极板。

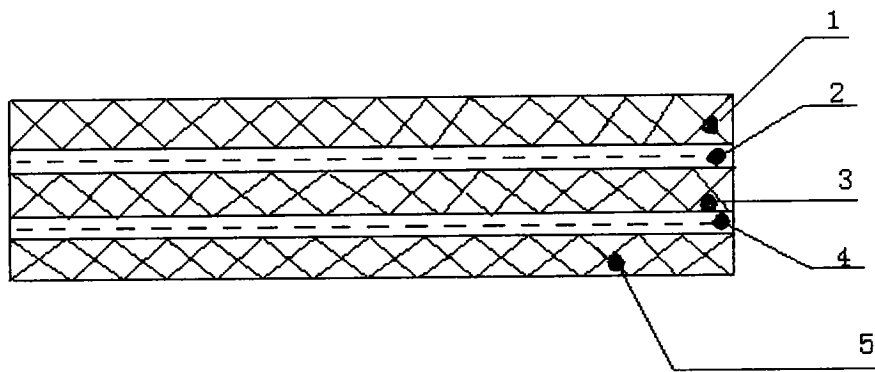


图 1