



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102522569 B

(45) 授权公告日 2015. 02. 18

(21) 申请号 201110430566. 4

(22) 申请日 2011. 12. 21

(73) 专利权人 东方电气集团东方汽轮机有限公司

地址 618000 四川省德阳市高新技术产业园区金沙江西路 666 号

(72) 发明人 禹争光 邱述林

(74) 专利代理机构 成都蓉信三星专利事务所 (普通合伙) 51106

代理人 刘克勤 段雪茵

Keiichi Okajima 等. Capacitance behavior of activated carbon fibers with oxygen-plasma treatment. 《Electrochimica Acta》. 2005, 第 50 卷 (第 11 期), 第 2227-2231 页.

Keiichi Okajima 等. Capacitance behavior of activated carbon fibers with oxygen-plasma treatment. 《Electrochimica Acta》. 2005, 第 50 卷 (第 11 期), 第 2227-2231 页.

审查员 司莉敏

(51) Int. Cl.

H01M 4/88 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101092793 A, 2007. 12. 26, 说明书摘要, 说明书第 2 页倒数第 4 段.

US 2007/0280875 A1, 2007. 12. 06, 全文.

CN 1421564 A, 2003. 06. 04, 说明书摘要, 说明书第 6 页倒数第 1 段, 第 8 页第 1 段.

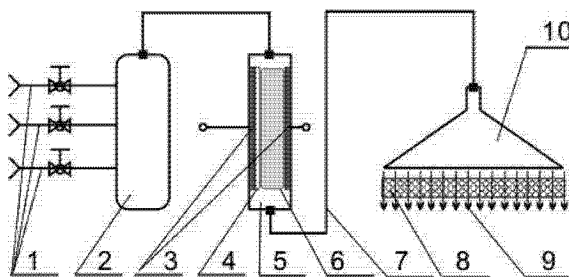
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种改性碳素多孔材料的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种改性碳素多孔材料的方法, 通过加载高压脉冲电压到二个相对的电极板之间插入面积略大过电极板尺寸、高介电常数和结构致密的电解质板, 从而使得电极板之间形成均匀放电等离子反应区. 常温、常压下将含有氧的混合气体混合均匀后, 通过上述等离子反应区被电离活化、产生含氧的多种等离子气体, 经过气体分配后在厚度方向垂流流过预先清洁处理的碳素多孔材料, 反应得到活化处理的碳素多孔材料. 本发明本方法工艺绿色环保、成本低廉、处理条件缓和、官能团数量容易控制, 可显著提高电极材料的活性, 本方法另一独特优点是可以实现梯度处理可减小多孔材料与双极板接触面的面电阻, 从而提高电池效率. 并使用的装置, 容易工业化操作.



1. 一种改性碳毡材料的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将厚度为 0.2mm 的聚丙烯睛基的碳毡材料放入蒸馏水中浸泡后,超声波震荡时间为 10 分钟,取出后放入真空烘箱于 75℃ 烘干 0.5 小时,贮存于干燥箱中备用;

(2) 等离子反应区的结构采用“电极板-电解质板-等离子反应区-电极板”单层电介质结构,电解质板采用面积略大于电极板,厚度 2mm 的石英玻璃板,材料相对介电常数 $\epsilon = 3.7$;

(3) 混合气体成份为空气、温度 25℃、压强 1.0atm,将混合气体通入等离子反应区,产生活化反应气体,通过气体均衡分配器均衡分配后,由垂直方向通入碳毡材料,反应时间:4 分钟;

(4) 然后,变换混合气体成份为空气和氯铍酸水雾、温度 25℃、压强 1.0atm,将体积比为 80% 空气和 20% 氯铍酸水雾的混合气体通入等离子反应区,产生活化反应气体,通过气体均衡分配器均衡分配后,由垂直方向通入碳毡材料,反应时间:1 分钟;

(5) 步骤(3)和(4)中的碳毡材料与活化反应气体的等离子活化反应总时长为 5 分钟。

2. 一种改性石墨毡材料的方法,包括以下步骤:

(1) 将厚度为 10mm 的粘胶基的石墨毡材料放入蒸馏水中浸泡后,超声波震荡时间为 60 分钟,取出后放入真空烘箱于 150℃ 烘干 2 小时,贮存于干燥箱中备用;

(2) 等离子反应区的结构采用“电极板-电解质板-等离子反应区-电解质板-电极板”双层电介质结构,电解质板采用面积略大于电极板,厚度 3mm 的三氧化二铝板,材料相对介电常数 $\epsilon = 6.5$;

(3) 混合气体成份为空气、温度 50℃、压强 4.0atm,在 30 分钟内,将混合气体通入等离子反应区,产生活化反应气体,通过气体均衡分配器均衡分配后,由垂直方向通入石墨毡材料。

3. 一种改性石墨-碳的混合毡材料的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将厚度为 1mm 的纤维素基的石墨-碳的混合毡材料放入蒸馏水中浸泡后,超声波震荡时间为 20 分钟,取出后放入真空烘箱于 80℃ 烘干 4 小时,贮存于干燥箱中备用;

(2) 等离子反应区的结构采用“电极板-电解质板-等离子反应区-电极板”的单层电介质结构,电解质板采用面积略大于电极板,厚度 1mm 的石英玻璃板;

(3) 混合气体成份为氧气、气态的四氯化钛和雾化的醋酸锰溶液、温度 100℃、压强 0.2atm,在 2 小时内,将体积比为 60% 氧气、20% 四氯化钛气体和 20% 氯铍酸水雾的混合气体通入等离子反应区,产生活化反应气体,通过气体均衡分配器均衡分配后,由垂直方向通入石墨-碳的混合毡材料。

4. 一种改性碳毡材料的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将厚度为 5mm 的沥青基的碳毡材料放入蒸馏水中浸泡后,超声波震荡时间为 40 分钟,取出后放入真空烘箱于 100℃ 烘干 0.5 小时,贮存于干燥箱中备用;

(2) 等离子反应区的结构采用“电极板-电解质板-等离子反应区-电解质板-电极板”双层电介质结构,电解质板采用面积略大于电极板,厚度 10mm 的石英玻璃板;

(3) 混合气体成份为气态的羰基镍、温度 -40℃、压强 2atm,在 1 小时内,将混合气体通入等离子反应区,产生活化反应气体,通过气体均衡分配器均衡分配后,由垂直方向通入碳毡材料。

一种改性碳素多孔材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电池制造及化学储能领域,具体为一种采用等离子处理方法提高钒电池电极材料活性。

背景技术

[0002] 电能是信息社会最重要的、不可或缺的二次能源,是经济可持续发展和社会进步的保障。风能、太阳能和潮汐能等可再生能源被认为是未来电能的有效来源,在世界范围内正日益得到关注。为保证可再生能源发电系统的稳定供电,应以蓄电储能的方式加以调节。全钒氧化还原液流电池(简称钒电池)是一种新型的绿色环保储能电池,它具有耐大电流充放电,容量易于调整,可以实现瞬间充电,寿命长等诸多优点,因此在固定式储能方面具有广阔的前景,引起了许多研究机构和能源企业的关注。

[0003] 电极材料、隔膜和电解液是组成钒电池的关键材料。碳素复合类电极是钒电池常用电极材料,通常由集流体与活性材料两部分组成。集流体起收集、传导与分配电流作用,活性材料主要对电池正负极电化学反应起电催化作用。由于碳毡具有较好的三维网状结构,较大的比表面积,较小的流体流动阻力,较高的电导率及化学、电化学稳定性,加之原料来源丰富,价格适中等优点,是钒电池电极活性材料的首选。

[0004] 目前碳毡产品大多采用粘胶人造丝或聚丙烯腈纤维为原料,经过针刺、预氧、碳化等生产过程而制得粘胶基碳毡和聚丙烯腈基(PAN)碳毡,主要用途是高温隔热材料,其产品是要求具有耐高温性和低导热性等。而应用于钒电池电极的碳毡则要求其具有高电导率、高比表面积、高耐酸性和对钒电池电解液的高度润湿性,以及高电学活性。因此必需对碳毡活化处理后应用于钒电池电极材料。处理的原理是:选择合适的方法对电极进行表面处理,以此来增加石墨纤维表面含氧官能团的量,改善其电学活性及与电解液的相容性,提高碳毡电极的可逆性。具有电学活性碳毡的一般是碳毡表面增加了含氧功能团(如 $-C-OH$, $-C=O$, $-COOH$, $-COOR$)的数量,以及在石墨毡的表面沉积对钒电池电极反应具有催化性能的物质。

[0005] 文献报道了各种化学修饰碳毡改性的方法,如浓硫酸处理技术[详见 SUN B, SKYLLAS K M. Chemical modification of graphite electrode for vanadium redox flow battery application- II acid treatment[J]. Electrochimica Acta, 1992, 37(13):2459-2465.], 热处理技术[详见 SUN B, SKYLLAS K M. Chemical modification of graphite electrode for vanadium redox flow battery application-thermal treatment[J]. Electrochimica Acta, 1992, 37(7):1253-1260.], 重铬酸钾处理技术[详见李俊杰,朱扬清,杨华铨. 全钒氧化还原流体电池电极材料的研究[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2001, 26(2):69-72.], 金属离子交换等技术[详见 SUM B, RYCHCIK M, SKYLLAS K M. A study of the V(III)/V(II) redox couple for redox flow cell applications[J]. Journal of Power Sources, 1985, 15:190-199.], 电化学阳极氧化方法[详见刘建国等 CN200710159042. X], 先双氧水处理后再热处理[详见袁俊,

余晴春。刘逸枫,等. 全钒液流电池性能及其电极材料的研究 [J]. 电化学,2006,12(3):271-274.],以及过渡元素(Mn^{2+} , Co^{2+} 和 In^{3+} 修饰)改性[详见Wang Wenhong,Wang Xindong. Study of the electrochemical properties of a transition metallic ions modified electrode in acidic VOSO₄ solution[J]. Rare Metals,2007,26(2):131-135]。这些方法中,金属离子修饰,步骤复杂,费用高,只局限在实验室范围内使用;热活化处理操作弹性小,氧化反应不容易控制,过度氧化降低电极材料的稳定性和使用寿命;酸活化处理的效果不十分明显;而电化学处理法是在液相化学过程,大多费用高,耗时长,处理液配制、储存、后期处置以及操作过程都有较大对环境污染风险。并且上述所有方法都是对碳毡整体均匀处理,处理后的碳毡由于表面层碳氧化,势必增大其与双极板接触电阻,这将降低组装后电池堆的效率。

发明内容

[0006] 本发明提供了一种常温常压下、采用等离子技术改性碳素多孔材料的方法。

[0007] 实现上述目的的技术手段是:

[0008] 一种改性碳素多孔材料的方法,其特征在于:将含有氧元素的物质制成的等离子气体送入碳素多孔材料内部,使等离子气体与碳进行系列物理化学活化反应,将碳素多孔材料改性。

[0009] 所述等离子气体朝着碳素多孔材料的厚度方向送入其内部,从碳素多孔材料的一个侧面进入,反应后气体从相反的另一侧面排出。

[0010] 所述等离子气体的制造方法如下:在常温、常压下将含有氧气的混合气体混合均匀后,通入周围封闭且绝缘的等离子反应区,使得混合气体电离反应,再将电离反应后混合气体经过气体流场分配装置,制得等离子气体。

[0011] 所述常温、常压条件是指温度范围:-40~+100℃,压强范围:0.2~4.0atm。

[0012] 所述混合气体至少含有氧气,也可以是混入过渡金属化合物气体或雾化过渡金属化合物溶液实现过渡元素改性的气体。

[0013] 所述混合气体在反应中可以始终保持混合比例不变也可以随反应时间进行改变。

[0014] 所述等离子反应区是在二个相对的电极板上加载高压脉冲电压,电极板之间插有介质阻挡材料,电极板之间连续放电产生脉冲高压。

[0015] 所述介质阻挡材料比电极板面积略大、厚度均匀且结构致密,相对介电常数大于2。

[0016] 所述碳素多孔材料是预先清洁过的,其清洁方法采用将材料浸没在蒸馏水中,超声波震荡时间为10~60分钟,取出后在75~150℃温度条件,烘干时间0.5~4.0hr。

[0017] 所述碳素多孔材料为厚度0.2~10.0mm、多孔结构的碳纤维、石墨纤维或二者混合体的材料。

[0018] 所述物理化学活化反应的处理时间为5分钟~2.0小时。

[0019] 相比于刘建国等人发明的提高钒电池电极材料活性的电化学处理方法的方法,本发明的优点在于:

[0020] 1) 由于采用介质放电等离子气体活化,工艺过程中间不使用和产生有毒有害化学药品、化学溶液,不产生二次环境污染隐患,采取常压和低温条件,对环境完全友好;

[0021] 2) 由于采用等离子气体方式,各物理参数容易精确控制,有利于保证活化处理的一致性和重复性;

[0022] 3) 由于通入气体可以简便实现均匀混合,可以一步实现对碳毡活化和过渡元素改性的目的,极大降低处理电极成本;

[0023] 4) 可采用活化气体只从一面流入,形成梯度方式活化。靠近电池反应膜的一面充分活化和元素改性,同时另一面仍然保持纯碳表面,这样与双极板接触时可减少接触电阻,有利于降低电池组内阻和提高电池效率;

[0024] 5) 由于无须原料气混合均热,生产装置的能力不受限制,可大可小,极具工业化规模发展前景。

[0025] 本发明克服了上述因热处理、酸处理和电化学处理碳毡工艺容易导致材料的过氧化而使电极材料稳定性下降、电池寿命降低、环境污染等缺点,提出一种提高钒电池电极材料活性的介质放电等离子处理方法。本发明提供一种常温常压下等离子处理技术,本技术具有:较大等离子反应区体积,高能量密度的,等离子能量效率高,工艺简单节能,处理条件缓和,官能团数量容易控制等优点。通过本技术处理,可显著提高电池电极材料的活性。

[0026] 本方法另一独特优点是可以实现电极材料梯度处理,活化基团浓度随厚度方向可以实现梯度变化,活化基团一方面增加电池反应活性,另一方面会增大表面接触电阻。而梯度处理的电极材料既可保持材料活性,也可以减小与双极板接触面的面电阻提高电池效率。并且,本方法使用的装置,能力可大可小,容易工业化操作。

[0027] 本发明活化处理的石墨毡或碳毡在钒电池中使用,电化学活性好,性能稳定。用该方法处理的石墨毡或碳毡做电极,以阳离子交换膜为隔膜,正、负电解液均为 1.2M 的硫酸氧钒和 2.5M 硫酸,组成电池后,欧姆内阻大幅下降,电池电流效率、电压效率、能量效率均有明显提高。

附图说明

[0028] 图 1 是本发明的装置结构及工艺流程图。

[0029] 图中代号含义:1-进气管路,2-气体混合器,3-电极板,4-电解质板,5-等离子反应器,6-等离子反应区,7-气体管路,8-碳毡材料,9-活化反应气体,10-气体分配装置。

具体实施方式

[0030] 以下结合附图进一步说明本发明。

[0031] 本发明是一种采用等离子技术改性碳素多孔材料的方法。将等离子气体在厚度方向垂直送入碳素多孔材料内部,使得等离子气体与碳进行系列物理化学活化反应,将碳素多孔材料改性,反应后气体从相反的另一侧排出。本发明所涉及的碳素多孔材料可以是石墨毡、碳毡或含有石墨-碳的混合毡,基材可以是聚丙烯睛基、粘胶基、纤维素基、沥青基中的任意一种或多种混合,厚度为 0.2~10.0mm。

[0032] 其中,等离子气体的制造方法如下:

[0033] 首先,组装等离子反应区 6:在二个相对电极板 3 上加载高压脉冲电压,在其中一个电极板 3 的内侧插入一块电解质板 4,该电解质板 4 指面积略大于电极板 3,相对介电常数大于 2,绝缘、结构紧密且厚度均匀的材料。从而使得阻挡材料(电解质板 4)与电极板 3

排列结构可以是“电极板 3—介质阻挡材料(电解质板 4)—等离子反应区 6—电极板 3”一层阻挡材料结构。也可以在两块个电极板 3 的内侧分别插入一块电解质板 4,从而形成“电极板 3—介质阻挡材料(电解质板 4)—等离子反应区 6—介质阻挡材料(电解质板 4)—电极板 3”的双层阻挡材料结构。

[0034] 从而使得给电极板 3 通电后,上述结构中的等离子反应区 6 中能够连续放电产生脉冲高压,从而产生高压脉冲电场。

[0035] 其次,预先清洗碳素多孔材料。碳素多孔材料的清洁方法采用将材料浸没在蒸馏水中,超声波震荡时间为 10 ~ 60 分钟,取出后在 75 ~ 150℃温度条件,烘干时间 0.5 ~ 4.0hr。

[0036] 然后,将常温、常压下含有氧气的混合气体混合均匀后,通入周围封闭且绝缘的等离子反应器 5,在等离子反应区 6 内,混合气体电离反应变为活化反应气体 9。其中:常温、常压条件是指温度范围:-40 ~ +100℃,压强范围:0.2 ~ 4.0atm。混合气体指至少含有氧气,也可混入过渡金属化合物气体,或雾化过渡金属化合物溶液实现过渡元素改性。即及混合气体可采用空气、氧气、气态金属化合物(包括:四氯化钛、羰基镍)或雾化的金属化合物溶液(包括:醋酸锰、环烷酸锰)。这些气体可以单一组分也可以多种组合,在反应中可以始终保持混合比例不变也可以随反应时间进行改变。

[0037] 最后,活化反应气体 9 经气体流场分配装置,在厚度方向垂直穿过预先清洁过的碳素多孔材料,在内部,多孔材料与活化反应气体 9 进行物理化学反应后,反应后的活化反应气体 9 从相反的另一面排出。该等离子活化处理时间:5 分钟~ 2.0 小时。

[0038] 本方法的具体步骤如下:

[0039] 1) 设置一个介质放电的等离子反应器 5,放电等离子反应器 5 采取“电极板 3-电解质板 4-等离子反应区 6-电极板 3”结构,通入混合气体后、加电即可产生均匀等离子放电区(等离子反应区 6);

[0040] 2) 从一端通入含氧的混合气体;

[0041] 3) 混合气体在等离子反应区 6 离子化,电离成激发态粒子以及强氧化性的自由基团(如:OH、HO₂)和金属元素基团,即为活化反应气体 9,在流动气体的压力驱动下,通过气体均衡分配器,通过气体均衡分配器均衡分配的等离子气体(活化反应气体 9)在表面垂直方向流过碳素多孔材料,在碳素多孔材料内部的等离子气体(活化反应气体 9)发生复杂的物理和化学活化反应;

[0042] 4) 反应后,碳素多孔材料改性完成,活化反应气体 9 从相反的另一侧排出。

[0043] 实施例 1

[0044] (1) 将厚度为 0.2mm 的聚丙烯睛基的碳毡材料 8 放入蒸馏水中浸泡后,超声波震荡时间为 10 分钟,取出后放入真空烘箱于 75℃烘干 0.5 小时,贮存于干燥箱中备用;

[0045] (2) 等离子反应区 6 的结构采用“电极板 3-电解质板 4-等离子反应区-电极板 3”单层电介质结构,电解质板 4 采用面积略大于电极板 3,厚度 2mm 的石英玻璃板,材料相对介电常数 $\epsilon=3.7$;

[0046] (3) 混合气体成份为空气、温度 25℃、压强 1.0atm,将混合气体通入等离子反应区 6,产生活化反应气体 9,通过气体均衡分配器均衡分配后,由垂直方向通入碳毡材料 8,反应时间:4 分钟;

[0047] (4) 然后,变换混合气体成份为空气和氯铈酸水雾、温度 25℃、压强 1.0atm,将 80% (体积)空气和 20% (体积)氯铈酸水雾的混合气体通入等离子反应区 6,产生活化反应气体 9,通过气体均衡分配器均衡分配后,由垂直方向通入碳毡材料 8,反应时间:1 分钟;

[0048] (5) 步骤(3)和(4)中的碳毡材料 8 与活化反应气体 9 的等离子活化反应总时长为 5 分钟。

[0049] 最终得到电极活化和铈元素掺杂的碳毡材料 8。

[0050] 对比测试结果表明:修饰后的碳毡材料 8 对钒电池正极反应表现出良好的电催化性。修饰的石墨毡组装钒电池,在 SOC (20% ~ 80%),60mA/cm² 充放电条件下,电池堆电压效率提高 2%。

[0051] 实施例 2

[0052] (1) 将厚度为 10mm 的粘胶基的石墨毡材料放入蒸馏水中浸泡后,超声波震荡时间为 60 分钟,取出后放入真空烘箱于 150℃烘干 2 小时,贮存于干燥箱中备用;

[0053] (2) 等离子反应区 6 的结构采用“电极板 3-电解质板 4-等离子反应区 6-电解质板 4-电极板 3”双层电介质结构,电解质板 4 采用面积略大于电极板 3,厚度 3mm 的三氧化二铝板,材料相对介电常数 $\epsilon = 6.5$;

[0054] (3) 混合气体成份为空气、温度 50℃、压强 4.0atm,在 30 分钟内,将混合气体通入等离子反应区 6,产生活化反应气体 9,通过气体均衡分配器均衡分配后,由垂直方向通入石墨毡材料;

[0055] 最终得到电极活化的石墨毡材料。

[0056] 对比测试结果表明:修饰后的石墨毡材料对钒电池正极反应表现出良好的电催化性和与水的浸润特性,大大降低了界面电阻。

[0057] 实施例 3

[0058] (1) 将厚度为 1mm 的纤维素基的石墨-碳的混合毡材料放入蒸馏水中浸泡后,超声波震荡时间为 20 分钟,取出后放入真空烘箱于 80℃烘干 4 小时,贮存于干燥箱中备用;

[0059] (2) 等离子反应区 6 的结构采用“电极板 3-电解质板 4-等离子反应区 6-电极板 3”的单层电介质结构,电解质板 4 采用面积略大于电极板 3,厚度 1mm 的石英玻璃板;

[0060] (3) 混合气体成份为氧气、气态的四氯化钛和雾化的醋酸锰溶液、温度 100℃、压强 0.2atm,在 2 小时内,将 60% (体积)氧气、20% (体积)四氯化钛气体和 20% (体积)氯铈酸水雾的混合气体通入等离子反应区 6,产生活化反应气体 9,通过气体均衡分配器均衡分配后,由垂直方向通入石墨-碳的混合毡材料;

[0061] 最终得到电极活化的石墨-碳的混合毡材料。

[0062] 对比测试结果表明:修饰后的石墨-碳的混合毡材料对钒电池正极反应表现出良好的电催化性。

[0063] 实施例 4

[0064] (1) 将厚度为 5mm 的沥青基的碳毡材料 8 放入蒸馏水中浸泡后,超声波震荡时间为 40 分钟,取出后放入真空烘箱于 100℃烘干 0.5 小时,贮存于干燥箱中备用;

[0065] (2) 等离子反应区 6 的结构采用“电极板 3-电解质板 4-等离子反应区 6-电解质板 4-电极板 3”双层电介质结构,电解质板 4 采用面积略大于电极板 3,厚度 10mm 的石英玻璃板;

[0066] (3) 混合气体成份为气态的羰基镍、温度 -40°C 、压强 2atm, 在 1 小时内, 将混合气体通入等离子反应区 6, 产生活化反应气体 9, 通过气体均衡分配器均衡分配后, 由垂直方向通入碳毡材料 8;

[0067] 最终得到电极活化的碳毡材料 8。

[0068] 通过循环伏安对比测试表明: 修饰后的碳毡材料 8 对钒电池正极反应表现出增强的电化学可逆性。

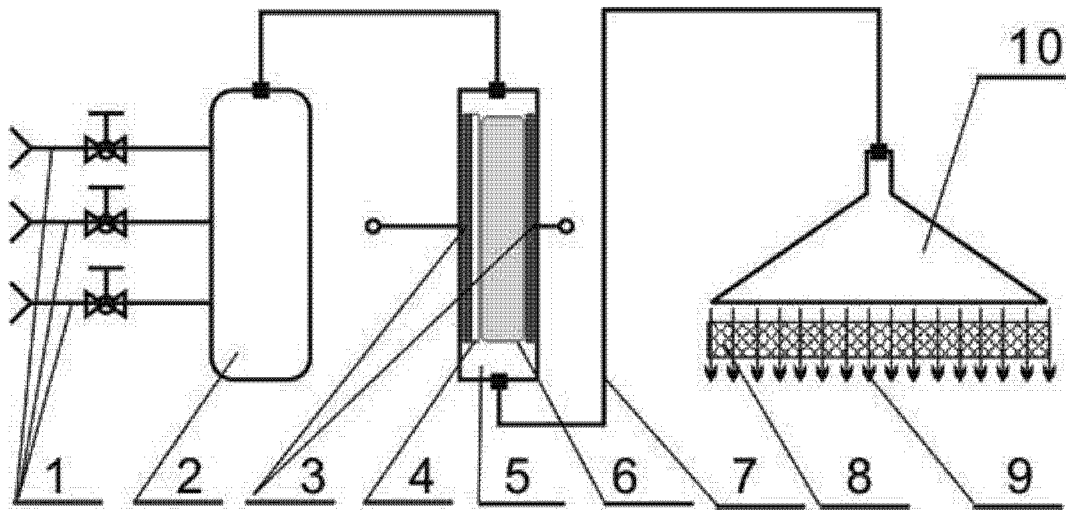


图 1