



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118782811 A

(43) 申请公布日 2024. 10. 15

(21) 申请号 202410949721.0

H01M 4/88 (2006.01)

(22) 申请日 2024.07.16

H01M 8/18 (2006.01)

(71) 申请人 上海碳动新能源科技有限公司

地址 200120 上海市浦东新区中国(上海)
自由贸易试验区临港新片区环湖西二
路888号C楼

申请人 山东仁丰特种材料股份有限公司

(72) 发明人 宋佃凤 汤秀秀 吴立群 郁国强
覃诗琪 王燕(74) 专利代理机构 北京鼎承知识产权代理有限
公司 11551

专利代理师 王姿雅

(51) Int. Cl.

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 4/96 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种组合物、制备方法及其在全钒液流电池
中的应用

(57) 摘要

本申请属于电化学储能技术领域,尤其涉及一种组合物、制备方法及其在全钒液流电池中的应用。本申请提供了一种组合物,包括:催化剂、分散剂、溶剂、发泡剂以及泡沫稳定剂;所述催化剂选自:Cr₂O₃、MoO₂以及泡沫炭中的任意一种或多种。本申请还提供了一种利用上述组合物制备电极毡的制备方法,本申请还提供了一种上述组合物或上述制备方法得到的产品在全钒液流电池中的应用。本申请中,通过催化剂的选用,可有效提升电池性能;同时,多种体密度不同的预氧丝纤维可进一步优化电极毡的导电性能;经试验测定可得,所制得的电池各项电化学性能良好,优于对照产品;解决了现有技术中,全钒液流电池电化学性能以及持久性差的技术缺陷。



1. 一种组合物, 其特征在于, 所述组合物的原料包括: 催化剂、分散剂、溶剂、发泡剂以及泡沫稳定剂;

所述催化剂选自: Cr_2O_3 、 MoO_2 以及泡沫炭中的任意一种或多种。

2. 根据权利要求1所述的组合物, 其特征在于, 以质量份计, 所述催化剂包括: Cr_2O_3 0.1 ~ 2份、 MoO_2 0.1 ~ 2份以及泡沫炭1 ~ 5份。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物, 其特征在于, 以质量份计, 所述组合物的原料包括: 催化剂2 ~ 10份、分散剂5 ~ 10份、溶剂80 ~ 90份、发泡剂1 ~ 5份以及泡沫稳定剂0.3 ~ 1份。

4. 根据权利要求1或2所述的组合物, 其特征在于, 所述分散剂选自: 烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚APEP-108、钠盐涂料分散剂-5040、曲拉通X-100以及无水乙醇中的任意一种或多种。

5. 根据权利要求1或2所述的组合物, 其特征在于, 所述发泡剂选自: 有机发泡剂、无机发泡剂以及微球发泡剂中的任意一种或多种;

和/或,

所述泡沫稳定剂包括: BYK-8020和/或BYK-8070。

6. 一种利用权利要求1至5任意一项所述的组合物制备电极毡的制备方法, 其特征在于, 所述制备方法为:

步骤一、针刺复合: 预氧丝纤维预制体经针刺复合, 得三维立体的复合针刺毡, 所述预氧丝纤维预制体由多种体密度不同的预氧丝纤维组成;

步骤二、碳化、石墨化处理: 所述复合针刺毡依次经碳化处理和石墨化处理, 得中间产物;

步骤三、催化剂活化发泡: 催化剂、分散剂以及溶剂混合后, 搅拌分散后, 加入发泡剂和泡沫稳定剂, 搅拌剪切, 得催化剂泡沫液;

步骤四、涂布: 所述催化剂泡沫液涂布于所述中间产物的表面, 低温干燥后得电极毡产品。

7. 根据权利要求6所述的制备方法, 其特征在于, 步骤一中, 相邻体密度规格的所述预氧丝纤维预制体的体密度差值为0.02 ~ 0.03;

步骤一中, 所述复合针刺毡的厚度为0.5 ~ 1.5mm, 所述复合针刺毡的克重为100 ~ 300g/m²。

8. 根据权利要求6所述的制备方法, 其特征在于, 步骤二中, 所述碳化处理的温度为400 ~ 1200°C, 所述石墨化处理的温度为1500 ~ 2000°C;

步骤二中, 所述复合针刺毡通过所述碳化处理和石墨化区域的速度为0.1 ~ 1m/min。

9. 根据权利要求6所述的制备方法, 其特征在于, 步骤四中, 所述催化剂泡沫液的涂布厚度为20 ~ 50mm; 所述电极毡产品的厚度为0.5 ~ 1.5mm, 所述电极毡产品的克重为80 ~ 200g/m²。

10. 一种包括权利要求1至5任意一项所述的组合物或权利要求6至9任意一项所述的制备方法得到的产品在全钒液流电池中的应用。

一种组合物、制备方法及其在全钒液流电池中的应用

技术领域

[0001] 本申请属于电化学储能技术领域,尤其涉及一种组合物、制备方法及其在全钒液流电池中的应用。

背景技术

[0002] 近年来,随着化石能源的大量消耗和环境污染的加剧,可再生能源的广泛利用变得越来越重要。在各种电化学储能技术中,全钒液流电池因其安全性高、寿命长、效率高、环境友好等特点,是大规模储能的首选技术之一。其中,电堆是全钒液流电池系统主要核心部件,其功率体密度决定了电堆成本,功率体密度越高,相同输出功率条件下,电堆体积越小,成本越低。电堆是液流电池的核心技术部件,为液流电池的正负极电解液提供化学反应的场所;液流电池的电堆结构由以下五部分组成:离子交换膜、电极、双极板、集流板以及端板,其中隔膜和电极是电堆中的核心材料。作为全钒液流电池的关键材料之一,电极材料的薄型化、低流阻、高均匀分配流道的结构设计是当今也是未来的重要发展趋势。

[0003] 现有技术中,全钒液流电池存在着以下技术缺陷:第一,电极毡毡体过厚(2.5-6mm),导致电堆中的电解液液体流动路径较长,影响了电池的功率体密度和电力存储能力;第二,电极表面分布有非常细的纵向碳纤维,容易刺穿膜造成电堆内漏,电极和膜之间的接触电阻过大,影响电堆性能;第三,电极大多为恒定孔隙的多孔结构,不利于化学活性物质的均匀分布,化学活性物质的浓度在电极和双极板界面处最高,靠近离子交换膜侧化学活性物质的浓度较低,导致电极材料整体利用率下降,且易引起电池的极化;第四,电极毡的活化效果不稳定,活化持久性有待改善,在几百次循环测试后,电化学性能衰减幅度较大。

[0004] 因此,研发出一种组合物、制备方法及其在全钒液流电池中的应用,用于解决现有技术中,全钒液流电池电化学性能以及持久性差的技术缺陷,成为了本领域技术人员亟待解决的问题。

发明内容

[0005] 基于此,有必要针对有技术中,全钒液流电池电化学性能以及持久性差的技术缺陷,提供一种组合物、制备方法及其在全钒液流电池中的应用。

[0006] 本申请提供了一种组合物,所述组合物的原料包括:催化剂、分散剂、溶剂、发泡剂以及泡沫稳定剂;

[0007] 所述催化剂选自: Cr_2O_3 、 MoO_2 以及泡沫炭中的任意一种或多种。

[0008] 在其中一个实施例中,所述催化剂包括: Cr_2O_3 0.1~2份、 MoO_2 0.1~2份以及泡沫炭1~5份。

[0009] 在其中一个实施例中,以质量份计,所述组合物的原料包括:催化剂2~10份、分散剂5~10份、溶剂80~90份、发泡剂1~5份以及泡沫稳定剂0.3~1份。

[0010] 在其中一个实施例中,所述分散剂选自:烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚APEP-108、钠盐涂料分散剂-5040、曲拉通X-100以及无水乙醇中的任意一种或多种。

[0011] 在其中一个实施例中,所述发泡剂选自:有机发泡剂、无机发泡剂以及微球发泡剂中的任意一种或多种;

[0012] 和/或,

[0013] 所述泡沫稳定剂包括:BYK-8020和/或BYK-8070。

[0014] 本申请还提供了一种利用以上任意一项所述的组合物制备电极毡的制备方法,所述制备方法为:

[0015] 步骤一、针刺复合:预氧丝纤维预制体经针刺复合,得三维立体的复合针刺毡,所述预氧丝纤维预制体由多种体密度不同的预氧丝纤维组成;

[0016] 步骤二、碳化、石墨化处理:所述复合针刺毡依次经碳化处理和石墨化处理,得中间产物;

[0017] 步骤三、催化剂活化发泡:催化剂、分散剂以及溶剂混合后,搅拌分散后,加入发泡剂和泡沫稳定剂,搅拌剪切,得催化剂泡沫液;

[0018] 步骤四、涂布:所述催化剂泡沫液涂布于所述中间产物的表面,低温干燥后得电极毡产品。

[0019] 在其中一个实施例中,步骤一中,相邻体密度规格的所述预氧丝纤维预制体的体密度差值为0.02~0.03;

[0020] 步骤一中,所述复合针刺毡的厚度为0.5~1.5mm,所述复合针刺毡的克重为100~300g/m²。

[0021] 在其中一个实施例中,步骤一中,所述预氧丝纤维预制体的体密度分别为0.05±0.01g/cm³、0.07±0.01g/cm³、0.10±0.01g/cm³;

[0022] 步骤一中,所述复合针刺毡的体密度分别为0.08±0.01g/cm³、0.1±0.01g/cm³、0.13±0.01g/cm³。

[0023] 在其中一个实施例中,步骤二中,所述碳化处理的温度为400~1200℃,所述石墨化处理的温度为1500~2000℃。

[0024] 在其中一个实施例中,步骤四中,所述催化剂泡沫液的涂布厚度为20~50mm;所述电极毡产品的厚度为0.5~1.5mm,所述电极毡产品的克重为80~200g/m²。

[0025] 在其中一个实施例中,步骤四中,所述催化剂的涂布方式选自:刮刀式、狭缝式以及辊筒式中的任意一种或多种。

[0026] 本申请还提供了一种包括以上任意一项所述的组合物或以上任意一项所述的制备方法得到的产品在全钒液流电池中的应用。

[0027] 综上所述,本申请提供了一种组合物,包括:催化剂、分散剂、溶剂、发泡剂以及泡沫稳定剂;所述催化剂选自:Cr₂O₃、MoO₂以及泡沫炭中的任意一种或多种。本申请还提供了一种利用上述组合物制备电极毡的制备方法,本申请还提供了一种上述组合物或上述制备方法得到的产品在全钒液流电池中的应用。本申请提供的技术方案中,通过催化剂的选用,可有效提升电池性能;同时,多种体密度不同的预氧丝纤维可进一步优化电极毡的导电性能;经试验测定可得,所制得的电池各项电化学性能良好,优于对照产品。本申请提供了一种组合物、制备方法及其在全钒液流电池中的应用,解决了现有技术中,全钒液流电池电化学性能以及持久性差的技术缺陷。

附图说明

[0028] 为了更清楚地说明本申请实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本申请的实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据提供的附图获得其他的附图。

[0029] 图1为本申请实施例提供的技术方案中,一种电极毡制备方的流程示意图。

具体实施方式

[0030] 本申请实施例提供了一种组合物、制备方法及其在全钒液流电池中的应用,用于解决现有技术中,全钒液流电池电化学性能以及持久性差的技术缺陷。

[0031] 为使本申请的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面结合附图和实施例对本申请的具体实施方式做详细的说明。在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本申请。但是本申请能够以很多不同于在此描述的其它方式来实施,本领域技术人员可以在不违背本申请内涵的情况下做类似改进,因此本申请不受下面公开的具体实施例的限制。

[0032] 在本申请的描述中,需要理解的是,术语“中心”、“纵向”、“横向”、“长度”、“宽度”、“厚度”、“上”、“下”、“前”、“后”、“左”、“右”、“竖直”、“水平”、“顶”、“底”、“内”、“外”、“顺时针”、“逆时针”、“轴向”、“径向”、“周向”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,仅是为了便于描述本申请和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本申请的限制。

[0033] 此外,术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括至少一个该特征。在本申请的描述中,“多个”的含义是至少两个,例如两个,三个等,除非另有明确具体的限定。

[0034] 在本申请中,除非另有明确的规定和限定,术语“安装”、“相连”、“连接”、“固定”等术语应做广义理解,例如,可以是固定连接,也可以是可拆卸连接,或成一体;可以是机械连接,也可以是电连接;可以是直接相连,也可以通过中间媒介间接相连,可以是两个元件内部的连通或两个元件的相互作用关系,除非另有明确的限定。对于本领域的普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语在本申请中的具体含义。

[0035] 在本申请中,除非另有明确的规定和限定,第一特征在第二特征“上”或“下”可以是第一和第二特征直接接触,或第一和第二特征通过中间媒介间接接触。而且,第一特征在第二特征“之上”、“上方”和“上面”可是第一特征在第二特征正上方或斜上方,或仅仅表示第一特征水平高度高于第二特征。第一特征在第二特征“之下”、“下方”和“下面”可以是第一特征在第二特征正下方或斜下方,或仅仅表示第一特征水平高度小于第二特征。

[0036] 需要说明的是,当元件被称为“固定于”或“设置于”另一个元件,它可以直接在另一个元件上或者也可以存在居中的元件。当一个元件被认为是“连接”另一个元件,它可以是直接连接到另一个元件或者可能同时存在居中元件。本文所使用的术语“垂直的”、“水平的”、“上”、“下”、“左”、“右”以及类似的表述只是为了说明的目的,并不表示是唯一的实施方式。

[0037] 以下请参阅图1,将结合实施例和对比例,对本申请的保护方案进行具体展开说明。

[0038] 实施例1

[0039] 1.1针刺复合

[0040] 依次经过开松、梳理、铺网的预处理后,得到的体密度分别为 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.07\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ 的预氧丝纤维预制体,经针刺复合,得三维立体的复合针刺毡1;其中,经针刺处理后,预氧丝纤维的体密度会增大,体密度分别为 $0.08\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.13\text{g}/\text{cm}^3$,针刺制得的复合针刺毡1的厚度为 1.35mm ,克重为 $210\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0041] 1.2碳化、石墨化处理

[0042] 复合针刺毡1依次经碳化处理和石墨化处理,得中间产物1;碳化处理和石墨化处理的方法为:复合针刺毡1以 $0.6\text{m}/\text{min}$ 的速度依次通过碳化区域和石墨化区域,碳化区域的碳化处理温度为 1000°C ,石墨化处理的石墨化温度为 2000°C 。

[0043] 1.3催化剂活化发泡

[0044] $1\text{kgCr}_2\text{O}_3$ 、 1kgMoO_3 、 2kg 泡沫炭、 8kg 分散剂以及 88kg 溶剂混合后,于 25°C 条件下、以 $800\text{r}/\text{min}$ 的转速在研磨设备中搅拌分散 2h 后,继续加入 3kg 发泡剂和 0.5kg 泡沫稳定剂,于 25°C 条件下、以 $100\text{r}/\text{min}$ 的转速在高速搅拌剪切发泡器中搅拌剪切 0.2h 后,得催化剂泡沫液1;本实施例中,分散剂为APEP-108,溶剂为去离子水,发泡剂为AC发泡剂,泡沫稳定剂为BYK-8020泡沫稳定剂。

[0045] 1.4涂布

[0046] 使用刮刀涂布方式将催化剂泡沫液1涂布于中间产物1的表面,低温干燥后得电极毡产品1;其中,催化剂泡沫液1的涂布厚度为 0.07mm ,干燥后电极毡产品1的厚度为 1.31mm ,干燥后电极毡产品1的克重为 $141\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0047] 实施例2

[0048] 2.1针刺复合

[0049] 依次经过开松、梳理、铺网的预处理后,得到的体密度分别为 $0.04\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.06\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.08\text{g}/\text{cm}^3$ 的预氧丝纤维预制体,经针刺复合,得三维立体的复合针刺毡2;其中,经针刺处理后,预氧丝纤维的体密度会增大,体密度分别为 $0.06\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.085\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.10\text{g}/\text{cm}^3$,针刺制得的复合针刺毡2的厚度为 1.1mm ,克重为 $161\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0050] 2.2碳化、石墨化处理

[0051] 复合针刺毡2依次经碳化处理和石墨化处理,得中间产物2;碳化处理和石墨化处理的方法为:复合针刺毡2以 $0.6\text{m}/\text{min}$ 的速度依次通过碳化区域和石墨化区域,碳化区域的碳化处理温度为 1000°C ,石墨化处理的石墨化温度为 2000°C 。

[0052] 2.3催化剂活化发泡

[0053] $1\text{kgCr}_2\text{O}_3$ 、 1kgMoO_3 、 2kg 泡沫炭、 8kg 分散剂以及 88kg 溶剂混合后,于 25°C 条件下、以 $800\text{r}/\text{min}$ 的转速在球磨设备中搅拌分散 2h 后,继续加入 3kg 发泡剂和 0.5kg 泡沫稳定剂,于 25°C 条件下、以 $100\text{r}/\text{min}$ 的转速在高速搅拌剪切发泡器设备中搅拌剪切 0.1h 后,得催化剂泡沫液2;本实施例中,分散剂为5040,溶剂为去离子水,发泡剂为AC发泡剂,泡沫稳定剂为BYK-8070。

[0054] 2.4涂布

[0055] 使用刮涂方式将催化剂泡沫液2涂布于中间产物2的表面,低温干燥后得电极毡产品2;其中,催化剂泡沫液2的涂布厚度为0.1mm,干燥后电极毡产品2的厚度为0.88mm,干燥后电极毡产品2的克重为105g/m²。

[0056] 实施例3

[0057] 3.1针刺复合

[0058] 依次经过开松、梳理、铺网的预处理后,得到的体密度分别为0.05g/cm³、0.07g/cm³、0.10g/cm³的预氧丝纤维预制体,经针刺复合,得三维立体的复合针刺毡3;其中,经针刺处理后,预氧丝纤维的体密度会增大,体密度分别为0.08g/cm³、0.1g/cm³、0.13g/cm³,针刺制得的复合针刺毡3的厚度为1.35mm,克重为210g/m²。

[0059] 3.2碳化、石墨化处理

[0060] 复合针刺毡3依次经碳化处理和石墨化处理,得中间产物3;碳化处理和石墨化处理的方法为:复合针刺毡3以0.6m/min的速度依次通过碳化区域和石墨化区域,碳化区域的碳化处理温度为1000℃,石墨化处理的石墨化温度为2000℃。

[0061] 3.3催化剂活化发泡

[0062] 2kgCr₂O₃、2kgMoO₃、2.5kg泡沫炭、10kg分散剂以及83.5kg溶剂混合后,于25℃条件下、以800r/min的转速在球磨设备中搅拌分散2h后,继续加入3.5kg发泡剂和0.8kg泡沫稳定剂,于25℃条件下、以100r/min的转速在高速搅拌剪切发泡器设备中搅拌剪切0.2h后,得催化剂泡沫液3;本实施例中,分散剂为APEP-108,溶剂为去离子水,发泡剂为AC发泡剂,泡沫稳定剂为BYK-8020。

[0063] 3.4涂布

[0064] 使用刮涂方式将催化剂泡沫液3涂布于中间产物3的表面,低温干燥后得电极毡产品3;其中,催化剂泡沫液3的涂布厚度为0.07mm,干燥后电极毡产品3的厚度为1.37mm,干燥后电极毡产品3的克重为142g/m²。

[0065] 对比例1

[0066] (1)、针刺制备梯度孔隙预氧毡

[0067] 依次通过开松、梳理、铺网、针刺复合等步骤制备三维立体结构的针刺复合毡,所得针刺复合预氧毡的厚度为1.35mm,克重为210g/m²。

[0068] (2)、碳化、石墨化处理

[0069] 将步骤(1)制备的针刺复合毡经低温碳化、高温石墨化制备石墨毡;其中,碳化处理温度为1000℃,石墨化处理温度为2000℃,通过碳化处理区域和石墨化处理区域的运行车速为0.6m/min。

[0070] (3)、空气活化处理

[0071] 借助连续式改性炉,炉内气氛为空气条件下,将步骤(2)制备的石墨毡在炉内运行,流量为800L/h,车速为0.5m/min,得对照品1。

[0072] 对比例2

[0073] (1)、针刺制备梯度孔隙预氧毡

[0074] 依次通过开松、梳理、铺网、针刺复合等步骤制备三维立体结构的针刺复合毡。该针刺复合预氧毡的厚度为1.35mm,克重为210g/m²。

[0075] (2)、碳化、石墨化处理

[0076] 将步骤(1)制备的针刺复合毡经低温碳化、高温石墨化制备石墨毡。碳化处理温度为1000℃,石墨化处理温度为2000℃,通过碳化处理区域和石墨化处理区域的运行车速为0.6m/min,得对照品2。

[0077] 实施例4

[0078] 本实施例为测定实施例1~3制得的电极毡产品1~3以及对比例1~2制得的对照品1~2电化学性能的实施例。

[0079] 本实施例中,各项电化学性能的测试方法如下:

[0080] 厚度:采用织物测厚仪测试无压力下电极毡的厚度,单位:mm。

[0081] 垂直电阻率:采用粉末电阻率测试仪测试1MPa压力下电极毡垂直方向的电阻率,单位: $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

[0082] 拉伸强度:采用万能试验机测试电极毡的拉伸强度,单位:MPa。

[0083] 孔隙率:采用真密度测试仪测试电极毡的孔隙率,单位:%。

[0084] 孔径分布:采用压汞法测试电极毡在16~30 μm 的孔径分布,单位:m。

[0085] 库伦效率、能量效率、电压效率测试:提前准备质子膜、极板、电极、蠕动泵、钒电解液等,采用电化学工作站对电极进行充放电循环测试,测试温度50℃,电流密度120mA/ cm^2 。

[0086] 本实施例中,三大效率是在循环100次后测得。

[0087] 所得实验结果请参阅表1。

[0088] 表1

	克 重 (g/ m^2)	厚 度 (m m)	垂 直 向 电 阻 率 (1MPa, $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	孔 径 分 布 (16~3 0 μm)	拉 伸 强 度 ($\text{kN}/$ m)	表 面 粗 糙 度 (mm, 涂层面)	库伦效 率 (%)	能 量 效 率 (%)	电 压 效 率 (%)
[0089] 产 品 1	141	1.3 1	23	43.5%	1.25	2.9	97.38	87.24	92.42
产 品 2	105	0.9 1	24	35.5%	0.95	3.7	95.03	86.21	90.30
产 品 3	142	1.3 7	25	32.1%	1.18	3.2	94.85	85.83	89.72
[0090] 对 照 品 1	140	1.2 3	63	36.1%	0.83	4.0	87.52	81.03	85.64
对 照 品 2	141	1.2 5	55	34.6%	0.85	3.8	73.25	68.36	71.48

[0091] 从表1中可以得出:与其他实施例相比,实施例1各项技术性能参数较为优异,具体为其导电性佳(垂直电阻最低)、孔径分布合理,表面平整度较高(表面粗糙度较低),电池三大效率较高,可满足液流电池性能要求。

[0092] 实施例2调整了针刺预制体的体密度,针刺复合体密度适当降低,最终制备厚度和克重更低的电极毡。与实施例1相比,导电性相近,拉伸强度有所降低,表面平整度降低(低

厚度复合毡的厚度一致性控制难度增加)。

[0093] 与实施例1相比,实施例3主要调整了催化层配方,催化剂填料用量的增加导致电极毡的表面孔径向小孔径尺寸偏移,目标孔径占比缩小,这会导致阻抗增大,传质损失偏高,三大效率降低。

[0094] 垂直电阻率越高,说明导电性越差。

[0095] 孔径分布:所需孔径范围占比大些说明孔径集中在某一范围,对电池性能越有利,孔径尺寸不是越大越好或越小越好,在一个合理的范围即可。

[0096] 对于拉伸强度要求不高,只要保证装配压力下不断裂即可,值越高说明强度越好。

[0097] 表面粗糙度值越低,说明表面平整度越好。

[0098] 以上三大效率值越高,说明电池性能越好。

[0099] 本申请实施例提供的技术方案,具有以下优点:

[0100] 钒液流电池电极毡及制备方法,主要解决的问题包括:

[0101] (1)、由于现有技术中的液流电池电极毡毡体过厚(2.5-6mm),会导致电堆中的电解液液体流动路径较长,不仅使得电解液不能够快速的与电极反应,降低了氧化还原速率,而且加大了电池的泵损,影响到功率密度和电力存储能力;本申请提供的技术方案制得的电极毡,具有的优点为:催化活性较高,导电性优异,机械强度和孔径分布合理,电池三大效率较高。

[0102] (2)、现有技术中,电极表面分布有非常细的纵向碳纤维,容易刺穿膜造成电堆内漏;电极和膜之间的接触电阻过大,影响电堆性能;本申请提供的技术方案制得的电极毡,其内部垂直(Z)向纤维多些,可以确保电极毡的导电优异(电子传输路径段)、电解液流阻小且流动均匀,针刺毡一侧(接触质子交换膜)表面的纤维为水平(XY)方向分布,不容易发生直立纤维刺穿质子交换膜现象。

[0103] (3)、现有技术中,液流电池电极大多为恒定孔隙的多孔结构,不利于化学活性物质的均匀分布,导致电极材料整体利用率下降,且易引起电池的极化;本申请提供的技术方案制得的产品,靠近质子交换膜侧的孔径分布较为集中,其孔径尺寸较双极板侧小些,靠近双极板侧的孔径分布范围较大。孔径及孔分布的优化设计有利于进一步降低浓差极化,大孔作为电解质的传输通道,小孔作为氧化还原反应的活性位点。

[0104] (4)、现有技术中的电极毡活化效果不稳定,活化持久性有待改善,在几百次循环测试后,电化学性能衰减幅度较大;本申请提供的技术方案中三大效率是在循环100次后测得,具有较优的活化持久性和较小的衰减幅度。

[0105] (5)、本申请提供的催化剂组合物中,三氧化二铬(Cr_2O_3)具有低电动势,可以提高 $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^+$ 反应的可逆性和电化学活性;同时, CCr_2O_3 可抑制析氢反应,降低过电位,并提高电压效率;二氧化钼(MoO_2)晶体具有扭曲的金红石结构,且具有低电阻率和在酸性溶液中高稳定性的优点;泡沫炭具有良好的导电性和强耐腐蚀性能,泡沫炭的网状开孔结构有利于在其中沉积活性物质。泡沫炭材料活化后比表面积大,孔道利用率可达100%,有利于电解质进入碳材料,另外,泡沫炭在95%的应变下表现出良好的循环压缩性能,并在循环试验中保持了部分弹性性能,适用于储能领域。

[0106] 综上所述,本申请提供了一种组合物,包括:催化剂、分散剂、溶剂、发泡剂以及泡沫稳定剂;所述催化剂选自: Cr_2O_3 、 MoO_2 以及泡沫炭中的任意一种或多种。本申请还提供了

一种利用上述组合物制备电极毡的制备方法,本申请还提供了一种上述组合物或上述制备方法得到的产品在全钒液流电池中的应用。本申请提供的技术方案中,通过催化剂的选用,可有效提升电池性能;同时,多种体密度不同的预氧丝纤维可进一步优化电极毡的导电性能;经试验测定可得,所制得的电池各项电化学性能良好,优于对照产品。本申请提供的一种组合物、制备方法及其在全钒液流电池中的应用,解决了现有技术中,全钒液流电池电化学性能以及持久性差的技术缺陷。

[0107] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。同时,可以利用上述实施例中导出其它实施方式,使得可以在不脱离本公开的范围的情况下进行结构和逻辑替换和改变。

[0108] 以上所述实施例仅表达了本申请的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对申请专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本申请构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本申请的保护范围。因此,本申请专利的保护范围应以所附权利要求为准。

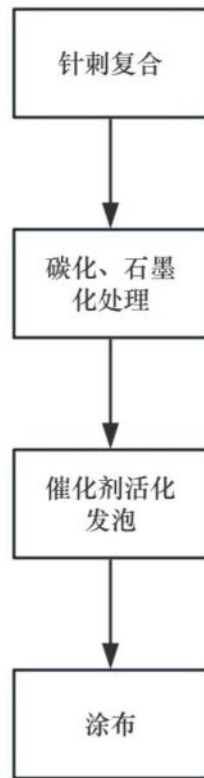


图1