



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105706279 B

(45)授权公告日 2018.08.03

(21)申请号 201480061048.1

(22)申请日 2014.11.11

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105706279 A

(43)申请公布日 2016.06.22

(30)优先权数据

2013-234636 2013.11.13 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.05.06

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/079842 2014.11.11

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/072452 JA 2015.05.21

(73)专利权人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 堀健三 门田隆二 西方丈智

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 刘航 段承恩

(51)Int.Cl.

H01M 4/96(2006.01)

C01B 32/15(2017.01)

H01M 8/18(2006.01)

审查员 廖菊蓉

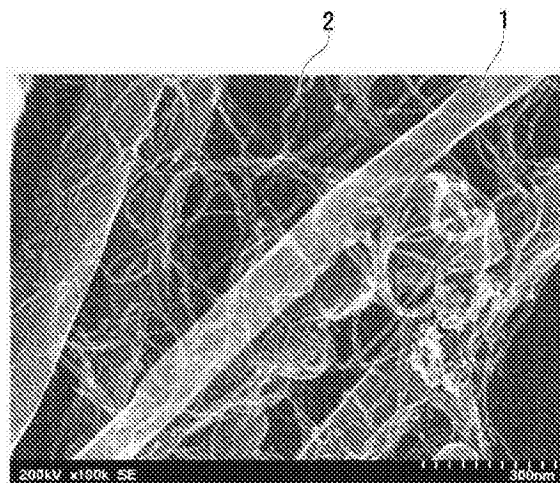
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

电极材料、氧化还原液流电池的电极、氧化还原液流电池以及电极材料的制造方法

(57)摘要

本发明的氧化还原液流电池,包含平均直径为100nm以上的第1碳纳米管和平均直径为30nm以下的第2碳纳米管,具有所述第2碳纳米管附着于所述第1碳纳米管的表面、且所述第2碳纳米管跨于多个所述第1碳纳米管间的结构。本发明的氧化还原液流电池,由于具有电极材料以及具有使用所述电极材料的电极,因此电动势高,充电容量大。



1. 一种电极材料, 包含平均直径为100nm以上的第1碳纳米管和平均直径为30nm以下的第2碳纳米管,

具有下述结构: 所述第2碳纳米管附着于所述第1碳纳米管的表面, 所述第2碳纳米管跨于多个所述第1碳纳米管间,

在使用透射电子显微镜观察任意100根所述第2碳纳米管时, 10根以上的所述第2碳纳米管跨于多个所述第1碳纳米管间。

2. 根据权利要求1所述的电极材料, 所述第2碳纳米管与所述第1碳纳米管交织纠缠。

3. 根据权利要求1或2所述的电极材料, 所述第1碳纳米管的平均直径为100~1000nm。

4. 根据权利要求1或2所述的电极材料, 所述第2碳纳米管的平均直径为1~30nm。

5. 根据权利要求3所述的电极材料, 所述第2碳纳米管的平均直径为1~30nm。

6. 根据权利要求1或2所述的电极材料, 相对于100质量份的所述第1碳纳米管, 含有1~20质量份的所述第2碳纳米管。

7. 根据权利要求3所述的电极材料, 相对于100质量份的所述第1碳纳米管, 含有1~20质量份的所述第2碳纳米管。

8. 根据权利要求4所述的电极材料, 相对于100质量份的所述第1碳纳米管, 含有1~20质量份的所述第2碳纳米管。

9. 根据权利要求5所述的电极材料, 相对于100质量份的所述第1碳纳米管, 含有1~20质量份的所述第2碳纳米管。

10. 根据权利要求1或2所述的电极材料, 还包含水溶性导电性高分子。

11. 根据权利要求3所述的电极材料, 还包含水溶性导电性高分子。

12. 根据权利要求4所述的电极材料, 还包含水溶性导电性高分子。

13. 根据权利要求5所述的电极材料, 还包含水溶性导电性高分子。

14. 根据权利要求6所述的电极材料, 还包含水溶性导电性高分子。

15. 根据权利要求7所述的电极材料, 还包含水溶性导电性高分子。

16. 根据权利要求8所述的电极材料, 还包含水溶性导电性高分子。

17. 根据权利要求9所述的电极材料, 还包含水溶性导电性高分子。

18. 一种氧化还原液流电池的电极, 其为片状, 使用了权利要求1~17的任一项所述的电极材料。

19. 一种氧化还原液流电池, 具有权利要求18所述的电极。

20. 一种电极材料的制造方法, 是制造权利要求1~17的任一项所述的电极材料的方法, 其特征在于, 包括下述工序:

将平均直径为100nm以上的第1碳纳米管和平均直径为30nm以下的第2碳纳米管在导电性高分子水溶液中利用湿式喷射磨机进行混合。

21. 根据权利要求20所述的电极材料的制造方法, 所述利用湿式喷射磨机进行的混合是在150MPa以上的压力下进行的。

电极材料、氧化还原液流电池的电极、氧化还原液流电池以及 电极材料的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电极材料、氧化还原液流电池(redox flow battery)的电极、氧化还原液流电池、以及电极材料的制造方法。本申请基于在2013年11月13日在日本提出的专利申请2013-234636要求优先权,将其内容援引于此。

背景技术

[0002] 专利文献1(日本特开2006-156029号公报)中公开了作为氧化还原液流电池的电极材料使用气相法碳纤维的内容。也公开了利用硝酸对气相法碳纤维的表面进行了亲水化处理的内容。

[0003] 在先技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2006-156029号公报

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供电动势高且充电容量大的氧化还原液流电池、能够得到氧化还原液流电池的电极以及能够得到电极的电极材料。

[0007] 即,本发明包括以下的发明。

[0008] (1) 一种电极材料,包含平均直径为100nm以上的第1碳纳米管和平均直径为30nm以下的第2碳纳米管,具有下述结构:所述第2碳纳米管附着于所述第1碳纳米管的表面,所述第2碳纳米管跨于多个所述第1碳纳米管之间。

[0009] (2) 根据前项(1)所述的电极材料,所述第2碳纳米管与所述第1碳纳米管交织纠缠。

[0010] (3) 根据前项(1)或(2)所述的电极材料,所述第1碳纳米管的平均直径为100~1000nm。

[0011] (4) 根据前项(1)~(3)的任一项所述的电极材料,所述第2碳纳米管的平均直径为1~30nm。

[0012] (5) 根据前项(1)~(4)的任一项所述的电极材料,相对于100质量份的所述第1碳纳米管,含有1~20质量份的所述第2碳纳米管。

[0013] (6) 根据前项(1)~(5)的任一项所述的电极材料,还包含水溶性导电性高分子。

[0014] (7) 一种氧化还原液流电池的电极,使用了前项(1)~(6)的任一项所述的电极材料。

[0015] (8) 一种氧化还原液流电池,具有前项(7)所述的电极。

[0016] (9) 一种电极材料的制造方法,是制造前项(1)~(6)的任一项所述的电极材料的方法,包括下述工序:将平均直径为100nm以上的所述第1碳纳米管和平均直径为30nm以下的所述第2碳纳米管在导电性高分子水溶液中利用湿式喷射磨机进行混合。

[0017] (10)根据前项(9)所述的电极材料的制造方法,所述利用湿式喷射磨机进行的混合是在150MPa以上的压力下进行的。

[0018] 通过使用本发明的电极材料、和采用了该电极材料的电极,能够得到电动势高、充电容量大的氧化还原液流电池。

附图说明

[0019] 图1是本发明的一实施方式涉及的电极材料的透射电子显微镜照片。

[0020] 图2是本发明的一实施方式涉及的氧化还原液流电池的电极的立体示意图。

[0021] 图3是用于说明本发明的一实施方式涉及的氧化还原液流电池用电池的一例的截面示意图。

具体实施方式

[0022] 以下,适当参照附图,对应用了本发明的电极材料、氧化还原液流电池的电极、和氧化还原液流电池进行详细说明。

[0023] 在以下的说明中使用的附图,有时为了容易明白本发明的特征,为方便起见将成为特征的部分放大表示,各构成要素的尺寸比率等有时与实际不同。在以下的说明中所例示的材料、尺寸等为一例,本发明并不被其限定,在不变更其主旨的范围内可以适当变更而实施。

[0024] 图1示出了本发明的一实施方式涉及的电极材料的透射电子显微镜照片。本发明的电极材料,包含平均直径为100nm以上的第1碳纳米管1和平均直径为30nm以下的第2碳纳米管2,具有通过第2碳纳米管2附着于第1碳纳米管1的表面,从而第2碳纳米管2跨于多个第1碳纳米管1之间的结构。进而优选是第2碳纳米管2与第1碳纳米管1交织纠缠的结构。通过第2碳纳米管2跨于多个第1碳纳米管1之间的结构,电极材料在其成型过程中不会变得散乱而能够维持形态。另外,通过第2碳纳米管2跨于第1碳纳米管1,第2碳纳米管2能够填埋成为导电性的主力的第1碳纳米管1之间的空隙,能够更加提高电极材料的导电性。提高电极材料的导电性意味着提高氧化还原液流电池的充放电性能。另外,通过第2碳纳米管2与第1碳纳米管1交织纠缠,电极材料容易维持作为电极材料的形态,并且电极材料的导电性进一步提高。

[0025] 在此,所谓“跨的结构”,例如在使用透射电子显微镜观察电极材料时能够确认到跨于第1碳纳米管的第2碳纳米管即可。例如观察任意的100根第2碳纳米管时,能够确认到以下结构即可:优选10根以上、更优选50根以上的第2碳纳米管跨于多个第1碳纳米管间。也可以观察多处来观察100根第2碳纳米管。例如,可以对10处各观察10根第2碳纳米管,从而合计观察100根第2碳纳米管。

[0026] 第1碳纳米管1,其平均直径为100nm以上,优选为100~1000nm,更优选为100~300nm。第2碳纳米管2,其平均直径为30nm以下,优选为1~30nm,更优选为5~20nm。第1碳纳米管1和第2碳纳米管2的纤维长都优选为1~100 μ m。

[0027] 如果第1碳纳米管1和第2碳纳米管2的大小在上述的范围,则电极材料成为能够维持高强度和高导电性的结构。这是由于第1碳纳米管1成为主干,且第2碳纳米管2在多个第1碳纳米管1间呈枝状悬架的缘故。例如,如果第1碳纳米管1的平均直径为100nm以下,则主干

变得不稳定,会发生电极材料的结构产生裂缝等问题,变得难以保持充分的强度。另一方面,如果第2碳纳米管2的平均直径为30nm以上,则分枝变得过于刚直而难以挠曲,因此第2碳纳米管2不能够充分地第1碳纳米管1交织纠缠,导电性变差。即,变得难以充分提高使用了该电极材料的氧化还原液流电池的充放电性能。

[0028] 第1碳纳米管1和第2碳纳米管2的平均直径,可以利用电子显微镜分别测定100根以上第1碳纳米管1和第2碳纳米管2的纤维直径,作为其算术平均值而分别求出。

[0029] 第2碳纳米管2,相对于100质量份的第1碳纳米管1,优选含有1~20质量份,更优选含有4~17质量份,进一步优选含有8~14质量份。如果以该范围含有第2碳纳米管2,则由该电极材料构成的电极的导电性提高。可以认为这是由于通过以该范围含有第2碳纳米管2,第1碳纳米管1作为导电的主力发挥作用,而且第2碳纳米管2将各个第1碳纳米管1之间电连接,高效地支持导电的缘故。

[0030] 本发明的电极材料优选包含水溶性导电性高分子。水溶性高分子吸附于碳纳米管(第1碳纳米管1和第2碳纳米管2)的表面,使原本为疏水性的碳纳米管的表面亲水化。一般而言,即使向碳材料的表面导入OH基、COOH基等也能够亲水化,但包含导电性高分子时所得到的电极的电阻会变低,因而优选。如果亲水性变高则电极的电阻降低,这是由于氧化还原液流电池的电解质为水溶液,该电解质渗透到由这些碳纳米管形成的电极的间隙中,能够高效地产生电极反应。

[0031] 作为水溶性导电性高分子,优选具有磺基的导电性高分子,更优选聚异硫茛磺酸。如果水溶性导电性高分子具有磺基,则能够成为自掺杂型导电性高分子而呈现出稳定的导电性。另外,由于磺基为亲水性基团,因此具有与电解质的亲合性高这样的优点。其中,由于异硫茛骨架具有苯环,因此具有 π 电子,与构成电极的碳纳米管的骨架的 π 电子的亲合性高,因而更优选聚异硫茛磺酸。

[0032] 本发明的电极材料的制造方法,包括下述工序:将平均直径为100nm以上的第1碳纳米管和平均直径为30nm以下的第2碳纳米管在导电性高分子水溶液中利用湿式喷射磨机进行混合的工序。通过使用湿式喷射磨机,能够特别地抑制第1碳纳米管的损伤、并且使第2碳纳米管分散。混合时的压力优选为100MPa以上,更优选为150~250MPa。如果为该范围,则能够更显著地抑制第1碳纳米管的损伤、并且使第2碳纳米管分散。

[0033] 通过使用导电性高分子水溶液,碳纳米管在利用湿式喷射磨机进行的混合中容易分散。详细情况尚不明确,但或许由于该导电性高分子残留于所得到的电极材料表面的缘故,由本发明的材料构成的电极的表面容易成为亲水性的。

[0034] 导电性高分子水溶液的浓度,只要能够相对于残留的量供给过剩量即可。

[0035] 这可以通过预实验来确认,例如,如果即使向导电性高分子水溶液中投入碳纳米管,导电性高分子的浓度也不大幅度降低,就能够判断为过剩量。

[0036] 作为导电性高分子水溶液中的导电性高分子,优选具有磺基的导电性高分子,进而更优选在重复单元中包含异硫茛磺酸的导电性高分子,进一步优选聚异硫茛磺酸。

[0037] 图2是本发明的一实施方式涉及的氧化还原液流电池的电极的立体示意图。如图2所示,氧化还原液流电池的电极10包含上述的电极材料。即,氧化还原液流电池的电极10包含第1碳纳米管1和第2碳纳米管2。氧化还原液流电池的电极的形状不作特别限定,但一般为片状(毡片状)。将电极材料成型为片状的方法不作特别限定,可举出例如薄膜压制成型、

分散于适当的分散介质中后进行浇铸的抄纸法等。

[0038] 在电极材料的成型时,为了容易成型也可以使用适当的结构体。

[0039] 例如,可以将本发明的电极材料优选与导电性的纤维、更优选与碳纤维一起成型。除此以外,也可以与电极材料一起适当使用催化剂金属、粘合剂等添加物来进行成型。

[0040] 图3是用于说明本发明的一实施方式涉及的氧化还原液流电池的一例的截面示意图。采用上述的步骤制造出的电极,能够采用常规的方法组装于图3中所示的氧化还原液流电池中。电池的运行方法遵照一般的氧化还原液流电池的运行方法即可。

[0041] 图3所示的氧化还原液流电池20,在集电板28、28之间具备多个单元电池20a。各单元电池20a是在隔膜24的两侧分别配置有电极23和双极板27的单元电池。双极板27被相邻配置的2个单元电池20a共有。

[0042] 在各单元电池20a中,具备作为电极23的正极23a和负极23b。各单元电池20a的正极23a隔着隔膜24与相邻的单元电池20a的负极23b相对地配置。上述的氧化还原液流电池的电极,可以作为该正极23a或负极23b使用。正极电解液经由正极用配管25被供给到正极23a内,负极电解液经由负极用配管26被供给到负极23b内。

[0043] 实施例

[0044] 以下示出本发明的实施例,更具体地说明本发明。再者,这些实施例是用于说明的简单的例示,本发明丝毫不被这些实施例限制。

[0045] 实施例1:

[0046] 作为第1碳纳米管使用900g的VGCF(注册商标)-H(平均直径150nm、平均纤维长度10 μ m),作为第2碳纳米管使用100g的VGCF(注册商标)-X(平均直径15nm、平均纤维长度3 μ m)。将这两者放入在50升纯水中溶解了0.5g聚异硫茛磺酸的溶液中,使用混合器(IKA公司制ULTRA-TURRAX UTC 80)进行了预混合。

[0047] 使用湿式喷射磨机(スギノマシン公司制StarBurst HJP-25005)以200MPa的压力对所得到的混合物进行了处理。向所得到的浆液中添加100g的作为结构体的碳短纤维(ドナカーボ・チョップS-232,大阪气体公司制),再次使用湿式喷射磨机(ULTRA-TURRAX UTC 80)进行了混合。

[0048] 使用3升混合有碳短纤维的该浆液,流入宽210mm、长300mm的长方形的过滤机中,进行吸滤而制作出滤饼。对所得到的滤饼施加20吨的总荷重进行压缩,然后承载着压重物而放入200℃的干燥器中使其干燥。干燥了的滤饼的厚度为5mm,总重量为56g。将干燥的滤饼切成50mm×50mm的大小,作为电极。图1是所得到的电极材料的透射电子显微镜照片。电极材料具有下述结构:第2碳纳米管2附着于第1碳纳米管1的表面,第2碳纳米管2跨于多个第1碳纳米管1之间。在利用透射电子显微镜观察电极材料时,观察合计100根第2碳纳米管,结果呈现下述结构:72根第2碳纳米管2跨于多个第1碳纳米管1之间。

[0049] 将所得到的所述电极作为阴极和阳极各使用1枚,组装氧化还原液流电池并测试了输出。向阳极侧导入2价钒离子(V^{+2})的水溶液,向阴极侧导入5价钒离子(V^{+5})的水溶液,利用管泵使各水溶液循环。再者,这些钒离子的水溶液包含浓度为4.5M的硫酸。两电极间的隔膜使用了Nafion(注册商标)膜。

[0050] 在所述氧化还原液流电池中,钒离子在溶液中的浓度为1.5M,总溶液使用量为50ml。因此理论容量为7200库仑。

[0051] 使用所述氧化还原液流电池进行了1A的恒流放电。如果将阴极与阳极的电位差作为电动势,将电动势达到1.0V之时作为终点,则从1.7V开始以平均约1.2V推移,直到1.0V为止所通过的电量为7000库仑。放电时间为117分钟。

[0052] 对放电结束了的氧化还原液流电池进行1A的恒流充电,在阴极与阳极的电位差成为1.6V的时候切换为恒压充电。此时的充电容量为7200库仑。

[0053] 实施例2:

[0054] 溶解了15g聚异硫茛磺酸、以及没有添加碳短纤维,除此以外,在与实施例1相同的条件下制作出50mm×50mm的大小的电极。利用透射电子显微镜进行了观察,确认到所得到的电极材料与实施例1同样地具有第2碳纳米管跨于多个第1碳纳米管之间的结构。

[0055] 使用所得到的电极,与实施例1同样地组装氧化还原液流电池并测试了输出。在1A的恒流放电中,电动势从1.7V开始以平均约1.2V推移,电量为7100库仑。放电时间为122分钟。

[0056] 放电结束了的所述氧化还原液流电池的1A的恒流充电的充电容量为7200库仑。

[0057] 实施例3:

[0058] 除了作为第1碳纳米管使用900g的平均直径100nm的碳纳米管以外,在与实施例1相同的条件下制作出50mm×50mm的大小的电极。通过干燥后的目视,在被压缩了的滤饼的外周部看到多个小的裂缝,避开外周部,能够切出没有裂缝的电极。利用透射电子显微镜进行了观察,确认到所得到的电极材料与实施例1同样地具有第2碳纳米管跨于多个第1碳纳米管之间的结构。

[0059] 使用所得到的电极,与实施例1同样地组装氧化还原液流电池并测试输出。在1A的恒流放电中,电动势从1.7V开始以平均约1.1V推移,电量为6200库仑。放电时间为102分钟。

[0060] 放电结束了的氧化还原液流电池的1A的恒流充电的充电容量为6400库仑。

[0061] 实施例4:

[0062] 除了作为第2碳纳米管使用100g的平均直径30nm的碳纳米管以外,在与实施例1相同的条件下制作出50mm×50mm的大小的电极。通过干燥后的目视,在被压缩了的滤饼的外周部看到多个大的裂缝,但能够从被压缩了的滤饼的中央部切出没有裂缝的电极。利用透射电子显微镜进行了观察,确认到所得到的电极材料与实施例1同样地具有第2碳纳米管跨于多个第1碳纳米管之间的结构。

[0063] 使用所得到的电极,与实施例1同样地组装氧化还原液流电池并测试输出。在1A的恒流放电中,电动势从1.7V开始以平均约1.1V推移,电量为6100库仑。放电时间为95分钟。

[0064] 放电结束了的所述氧化还原液流电池的1A的恒流充电的充电容量为6300库仑。

[0065] 比较例1:

[0066] 在实施例1中,使用1000g第2碳纳米管,没有使用第1碳纳米管,除此以外,同样地尝试制作了电极材料。第2碳纳米管通过湿式喷射磨机之后,流入过滤机,采用同样的方法进行干燥。但是,因干燥收缩而变得散乱,未能取得50mm×50mm的试样。因此,不能向其后的工序推进。可以认为这是因为湿式喷射磨机和第1碳纳米管都有助于第2碳纳米管的分散。

[0067] 比较例2:

[0068] 在实施例1中,除了使用1000g第1碳纳米管,没有使用第2碳纳米管以外,同样地制作了氧化还原液流电池,并进行了评价。

[0069] 使浆液流入与实施例1相同的过滤机中,同样地使其干燥并取出,结果产生了数条大的裂缝。选择开裂后的碎片大的地方,切取50mm×50mm,同样地组装氧化还原液流电池并进行了充放电。在1A的恒流放电中,从电动势1.5V开始,直到1.0V为止通过的电量为5400库仑。

[0070] 比较例3:

[0071] 除了作为第1碳纳米管使用900g的平均直径80nm的碳纳米管以外,在与实施例1相同的条件下使浆液流入过滤机,同样地使其干燥并取出。在被压缩了的滤饼整体上产生多个大的裂缝,不能取得50mm×50mm的试样,因此没有向其后的工序推进。利用透射电子显微镜观察变得散乱的小片,没有观察到第2碳纳米管跨于多个第1碳纳米管的结构。

[0072] 比较例4:

[0073] 除了作为第2碳纳米管使用100g的平均直径80nm的碳纳米管以外,在与实施例1相同的条件下使浆液流入过滤机,同样地使其干燥并取出。被压缩了的滤饼因干燥收缩而变得散乱,不能取得50mm×50mm的试样,因此没有向其后的工序推进。

[0074] 利用透射电子显微镜观察变得散乱的小片,与比较例3同样没有观察到第2碳纳米管跨于多个第1碳纳米管的结构。

[0075] 比较例5:

[0076] 使用混合器预混合后的利用湿式喷射磨机(スギノマシン公司制StarBurst HJP-25005)进行的处理、以及添加碳短纤维后的利用湿式喷射磨机(ULTRA-TURRAX UTC 80)进行的混合均没有进行,除此以外,在与实施例1相同的条件下使浆液流入过滤机,同样地使其干燥并取出。被压缩了的滤饼因干燥收缩而变得散乱,不能取得50mm×50mm的试样,因此没有向其后的工序推进。

[0077] 利用透射电子显微镜观察变得散乱的小片,为第2碳纳米管凝聚、该凝聚体与第1碳纳米管混合存在的结构。与比较例3、4同样没有观察到第2碳纳米管跨于多个第1碳纳米管的结构。

[0078] 附图标记说明

[0079] 1…第1碳纳米管;2…第2碳纳米管;10…氧化还原液流电池的电极;20…氧化还原液流电池;20a…单元电池;23…电极;23a…正极;23b…负极;24…隔膜;25…正极用配管;26…负极用配管;27…双极板;28…集电板。

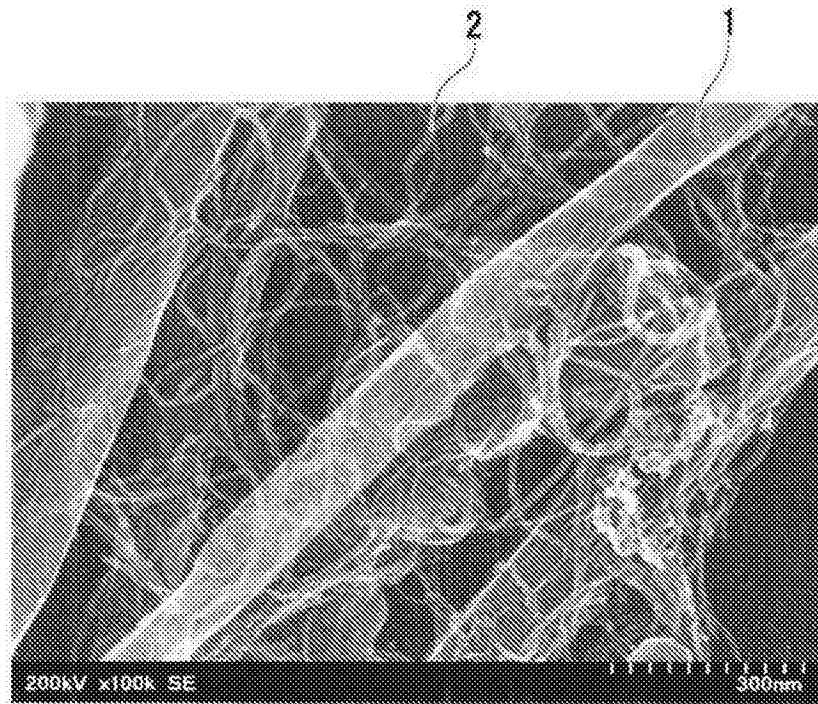


图1

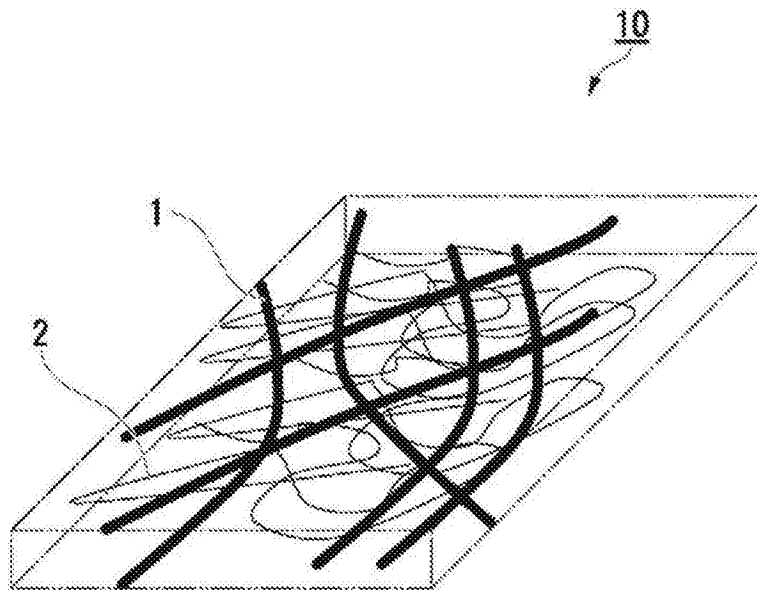


图2

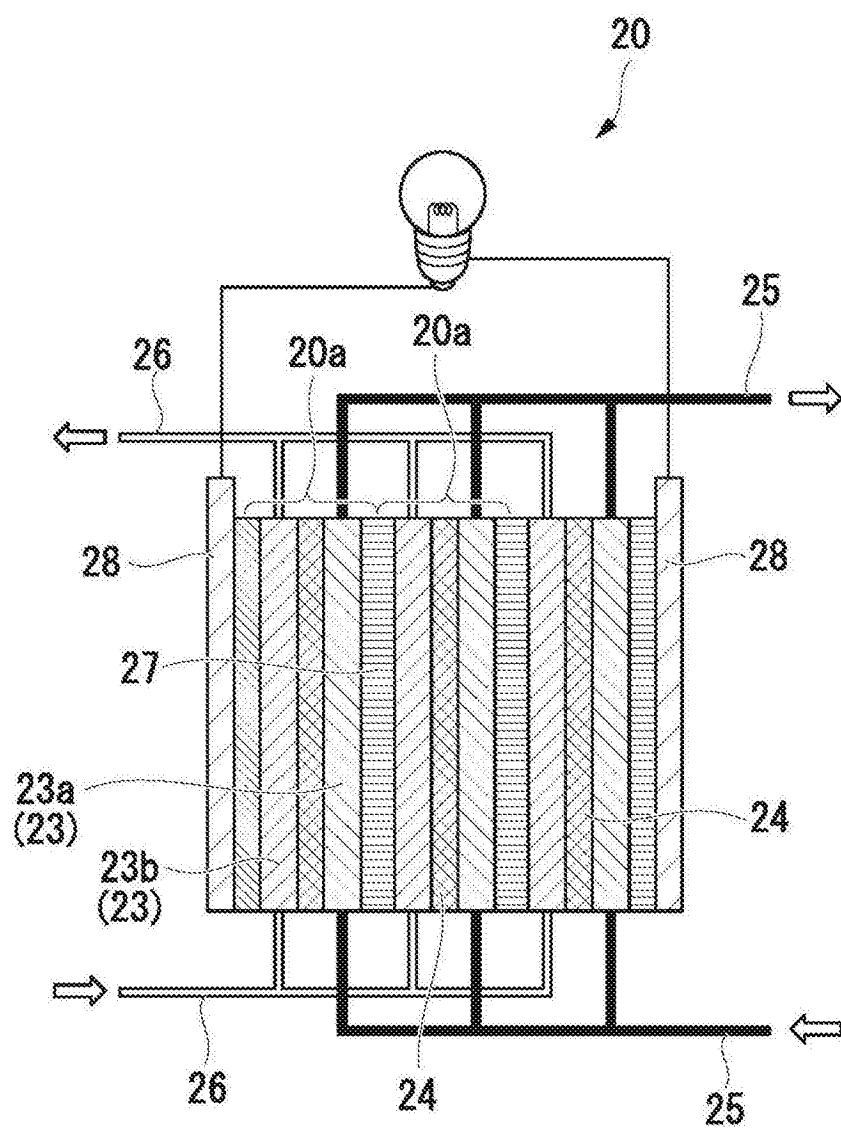


图3