



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107046140 A

(43)申请公布日 2017.08.15

(21)申请号 201710220812.0

H01M 8/18(2006.01)

(22)申请日 2017.04.06

(71)申请人 大连融科储能装备有限公司

地址 116000 辽宁省大连市普湾新区三十里堡临港工业区

(72)发明人 马相坤 张华民 许晓波 霍洋 盛伟 王紫雪 李亮 郭宁

(74)专利代理机构 大连东方专利代理有限责任公司 21212

代理人 周媛媛 李馨

(51)Int.Cl.

H01M 8/0213(2016.01)

H01M 8/0226(2016.01)

B29C 51/10(2006.01)

B29C 51/46(2006.01)

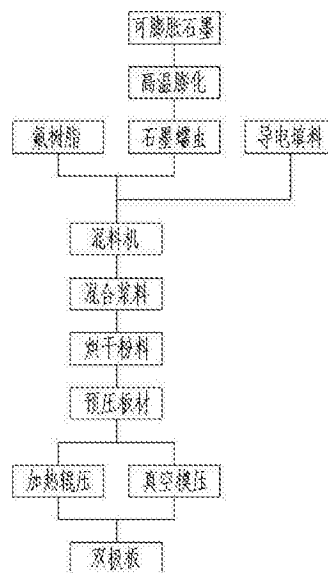
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种含氟双极板及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种含氟双极板及其制备方法,所述制备方法为:将可膨胀石墨加热到900℃以上高温膨化脱硫制得石墨蠕虫;将制得的石墨蠕虫同含氟聚合物悬浮乳液放入混料机,常温条件下进行混合制备浆料,含氟聚合物悬浮乳液的质量浓度为10%~60%;将制得的浆料采用红外线烘箱,温度保持在100~105℃范围内样品烘干至恒重;将制得的烘干后原料进行二次粉碎过筛制备粉料;将制得的粉末进行连续辊冷压制备3~10mm厚左右的预压板材;再进入连续辊热压至0.5~1.5mm制得最终成品。本发明主要解决氟树脂在石墨中的分散均匀性问题,在保证双极板的强度同时降低了氟树脂在双极板中的含量,提升双极板的碳含量,达到提升双极板的电导率,最终提升电池性能。



1. 一种含氟双极板的制备方法,其特征在于依次含有以下步骤:

步骤(1)采用可膨胀石墨为原材料,将可膨胀石墨加热到900℃以上高温膨化脱硫制得石墨蠕虫,可膨胀石墨的膨胀倍率选择100~300倍率,目数为50~300目原料;

步骤(2),将步骤(1)制得的石墨蠕虫同含氟聚合物悬浮乳液放入混料机,常温条件下进行混合制备浆料,含氟聚合物悬浮乳液的质量浓度为10%~60%;

步骤(3),将步骤(2)制得的浆料采用红外线烘箱,温度保持在100~105℃范围内样品烘干至恒重;

步骤(4),将步骤(3)制得的烘干后原料进行二次粉碎过筛制备粉料;

步骤(5),将步骤(4)制备的粉料通过连续辊冷压设备制备3~10mm厚度的预压板材,保证预制板材的厚度均匀性和初始密度;

步骤(6),将步骤(5)制备的3~10mm厚度预制板材按实际需要的产品长宽尺寸放入真空热压模具中抽真空处理,模具在不施加压力情况下升温到180℃~240℃左右保持产品预热2分钟以上再进行真空条件下热压成型,热压机施加10~30MPa压力保持条件下保持2分钟以上,冷却后进行脱模制得高碳含量双极板,最终产品厚度在0.5~1.5mm,双极板电导率达到200西门子/厘米以上。

2. 根据权利要求1所述的一种含氟双极板的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,石墨蠕虫与含氟聚合物重量比为:90~60:10~40。

3. 根据权利要求1所述的一种含氟双极板的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,原料中增加导电材料,所述导电材料选自膨胀石墨、鳞片石墨、石墨烯、微晶石墨、碳纳米管、短碳纤维、长碳纤维、导电炭黑、乙炔黑中的一种或几种的混合物。

4. 根据权利要求3所述的一种含氟双极板的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,石墨蠕虫、导电材料、含氟聚合物重量比为:90~60:1~10:10~40。

5. 根据权利要求1所述的一种含氟双极板的制备方法,其特征在于,所述含氟聚合物悬浮乳液选自聚偏氟乙烯水溶性乳液、聚四氟乙烯水溶性乳液、四氟乙烯与六氟丙烯的共聚物水溶性乳液、聚三氟氯乙烯水溶性乳液中的一种或几种的混合物。

6. 根据权利要求1所述的一种含氟双极板的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,先将含氟聚合物悬浮乳液加入所取石墨蠕虫吸水量的去离子水进行稀释。

7. 如权利要求1~6任意一项所述制备方法得到的含氟双极板。

## 一种含氟双极板及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于钒液流电池技术领域,具体涉及一种钒液流电池含氟双极板及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 液流电池是一种新的高性能蓄电池,具有容量高、使用领域广、循环使用寿命长、规模化蓄电的特点,自20世纪70年代以来,人们探索研究了多种液流电池,根据正负极电解质活性物质采用的氧化还原活性电对的不同,液流电池可分为全钒液流电池、锌/溴液流电池、锌/氯液流电池、锌/镍液流电池、多硫化钠/溴液流电池等等。全钒液流电池通过电解质溶液中不同价态钒离子在电极表面发生氧化还原反应,完成电能和化学能的互相转化,实现电能的存储和释放,是目前技术上最为成熟的液流电池。

[0003] 双极板作为全钒液流电池中的关键部件之一,直接连接不同单电池的正负极半电池、导通电池内部电路并同时阻止电解液的渗透,这要求双极板必须具备良好的导电性、机械强度、阻液性能及耐化学腐蚀性能。

[0004] 在液流电池中可能应用的双极板材料主要有金属双极板、石墨双极板及碳塑复合材料双极板,金、铂等贵金属虽然耐腐蚀性强、导电性优异,在材料性能方面是液流电池的优良导体,但由于其价格昂贵,所以不适合作为双极板应用。石墨材料有无孔石墨板与柔性石墨板两种,石墨材料在酸性及碱性溶液中都比较稳定,可以作为液流电池的双极板材料,但无孔石墨是脆性材料,其抗冲击强度和抗弯强度均很低,容易在电池装配过程中发生断裂,还无法做到很薄,柔性石墨板是由天然鳞片石墨经插层、水洗、干燥和高温膨胀后制得的膨胀石墨压制而成的一种石墨材料,蓬松多孔,致密性不是很好,阻液能力差,必须经过改性处理才能使用。碳塑复合双极板由(树脂)聚合物和导电填料混合后经过模压、挤出、注塑等方法制作,其力学性能主要由聚合物提供,碳塑复合材料双极板的的力学性能高、阻液性好、可加工性强,成本低廉,目前在全钒液流电池中应用最为广泛,但如何在保持强度的同时制备具有较高导电性的碳塑复合材料双极板是目前还需要进行深度研究的课题。

### 发明内容

[0005] 本发明从碳塑复合材料双极板的角度出发,在满足使用强度的情况下提高双极板的导电性能,一方面需要采用导电性能优良的材料外还需要降低聚合物在双极板中的含量,同时满足强度使用要求,这要求聚合物在双极板中的分散性要非常均匀。

[0006] 为了达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种含氟双极板的制备方法,依次含有以下步骤:

[0008] 步骤(1)采用可膨胀石墨为原材料,将可膨胀石墨加热到900℃以上高温膨化脱硫制得石墨蠕虫;

[0009] 步骤(2),将步骤(1)制得的石墨蠕虫同含氟聚合物悬浮乳液放入混料机,常温条件下进行混合制备浆料。采用氟树脂材料的主要原因是耐腐蚀性能优良,其中优选PVDF树

脂,PVDF在满足使用温度条件的情况下,成型温度在175~185℃左右,成型条件要求不高,同时耐腐蚀性能优良;为了确保得到最终样品中的PVDF含量达到使用要求,需要在混合前进行PVDF水溶性乳液的浓度配比调整最终样品PVDF含量的质量比为浆料最终烘干后去除水份的数据(PVDF水溶性乳液的浓度根据原始浓度进行添加去离子水稀释即可得到);

[0010] 步骤(3),将步骤(2)制得的浆料采用红外线烘箱,温度保持在100~105℃范围内样品烘干至恒重;

[0011] 步骤(4),将步骤(3)制得的烘干后原料进行二次粉碎过筛制备粉料;

[0012] 步骤(5),将步骤(4)制备的粉料通过连续辊冷压设备制备3~10mm厚度左右的预压板材,保证预制板材的厚度均匀性和初始密度(初始密度根据最终压制成品的板材厚度和密度进行设定,由设备的给料装置控制给料的料量大小);

[0013] 步骤(6),将步骤(5)制备的3~10mm厚度预制板材按实际需要的产品长宽尺寸放入真空热压模具中抽真空处理,模具在不施加压力情况下升温180℃~240℃左右保持产品预热2分钟以上再进行真空条件下热压成型,热压机施加10~30MPa压力保持条件下保持2分钟以上,冷却后进行脱模制得高碳含量双极板,最终产品厚度在0.5~1.5mm左右,双极板电导率达到200西门子/厘米以上。

[0014] 进一步地,在上述技术方案中,步骤(2)中,先将含氟聚合物悬浮乳液加入所用石墨蠕虫吸水量的去离子水进行搅拌稀释,然后将稀释后的含氟聚合物悬浮乳液在与其他原料混合。

[0015] 进一步地,在上述技术方案中,步骤(2)中,石墨蠕虫与含氟聚合物重量比为:90~60:10~40。

[0016] 进一步地,在上述技术方案中,步骤(2)中,原料中增加导电材料,所述导电材料为下述材料的一种或两种以上的混合物;膨胀石墨、鳞片石墨、石墨烯、微晶石墨、碳纳米管、短碳纤维、长碳纤维、导电炭黑、乙炔黑。

[0017] 进一步地,在上述技术方案中,步骤(2)中,石墨蠕虫、导电材料、含氟聚合物重量比为:90~60:1~10:10~40。

[0018] 进一步地,在上述技术方案中,所述含氟聚合物悬浮乳液为下述材料的一种或两种以上的混合物;聚偏氟乙烯(PVDF)水溶性乳液、聚四氟乙烯(PTFE)水溶性乳液、四氟乙烯与六氟丙烯的共聚物(FEP)水溶性乳液、聚三氟氯乙烯(PCTFE)水溶性乳液。

[0019] 进一步地,在上述技术方案中,所述制备步骤还有另外一种工艺,将步骤(4)制得的粉末进行连续辊冷压制备3~10mm厚左右的预压板材,再进入连续辊热压至0.5~1.5mm制得最终成品,同一条生产线完成。

[0020] 本发明另提供一种上述制备方法得到的含氟双极板。

[0021] 发明有益效果

[0022] 本发明主要解决氟树脂在石墨中的分散均匀性问题,在保证双极板的强度同时降低了氟树脂在双极板中的含量,提升双极板的碳含量,达到提升双极板的电导率,最终提升电池性能的目的;

[0023] 本发明中利用水溶性氟树脂悬浮乳液,其中水为主要分散介质,在生产、使用、废弃的所有环节中都不会产生污染,绿色环保;

[0024] 生产过程中方便调整水溶性氟树脂悬浮乳液中的氟树脂含量同时,可以保证最终

产品的氟树脂含量而保证分散均匀性良好,提高氟树脂在膨胀石墨中的均匀性,从而提高产品的品质;

[0025] 制备过程中烘干后的粉料通过模压及连续辊热压工艺可以制备较大尺寸的产品,同时通过调整预压粉料的厚度来实现最终产品的不同密度和厚度,满足多种需要。

### 附图说明

[0026] 图1为本发明制备方法流程图。

### 具体实施方式

[0027] 下述非限定性实施例可以使本领域的普通技术人员更全面地理解本发明,但不以任何方式限制本发明。

[0028] 实施例1 石墨蠕虫+PVDF水溶性乳液

[0029] 步骤(1),选择膨胀倍率为200,目数为80目的可膨胀石墨进行900℃高温膨化制备石墨蠕虫,将制备好的石墨蠕虫进行吸水率测试,测得吸水率为2000%左右;

[0030] 步骤(2),取步骤(1)制得的石墨蠕虫80g,取质量浓度为20%的PVDF水溶性乳液100g(购买的成品水溶性乳液原始浓度可以根据需要同生产厂家协商确认,出厂浓度可以控制在10%~60%左右)进行配比制备PVDF含量为20%的样品,根据步骤(1)测得的石墨蠕虫吸水率80g石墨蠕虫需要吸水1600g左右,先将浓度20%PVDF水溶性乳液加入1600g去离子水进行搅拌稀释,将稀释后的水溶性乳液和石墨蠕虫放入混料机进行搅拌,搅拌5分钟左右可以看到石墨蠕虫同水溶性乳液均匀混合后制备成糊状浆料停止,以上为浆料实际配比方案的举例说明,按以上配比方式可以进行大量原料配制;

[0031] 步骤(3),将步骤(2)制得的浆料采用红外线烘箱,温度保持在100~105℃范围内样品烘干至恒重;

[0032] 步骤(4),将步骤(3)制得的烘干后原料进行二次粉碎过筛制备粉料;

[0033] 步骤(5),将步骤(4)制备的粉料通过连续辊冷压设备制备200mm\*150mm\*5mm厚度的预压板材,密度设定为0.33g/cm<sup>3</sup>;

[0034] 步骤(6),将步骤(5)制备的200mm\*150mm\*5mm厚度预制板材放入真空热压模具中抽真空处理,真空度达到-0.08MPa以上,模具在不施加压力情况下升温185℃左右保持产品预热2分钟后开始施加压力进行热压,热压机施加15MPa压力保持2分钟以上,冷却后进行脱模制得高碳含量双极板,最终产品厚度在1mm,密度1.65g/cm<sup>3</sup>,经过测试双极板电导率达到225西门子/厘米;

[0035] 按以上实验步骤进行PVDF不同含量的样品实验,数据如下:

[0036] 表一

方案	PVDF 含量 (质量比)	石墨蠕虫含量 (质量比)	抗拉强度 (MPa)	电导率 (s/cm)
[0037] 方案 1	10%	90%	18	280
方案 2	20%	80%	32	225
方案 3	30%	70%	41	120

[0038] 实施例2石墨蠕虫+石墨烯+PVDF水溶性乳液

[0039] 步骤(1),选择膨胀倍率为200,目数为80目的可膨胀石墨进行900℃高温膨化制备石墨蠕虫,将制备好的石墨蠕虫进行吸水率测试,测得吸水率为2000%左右;

[0040] 步骤(2),取步骤(1)制得的石墨蠕虫78g,取石墨烯2g(少层石墨烯粉末:1~5层样品,厚度3~5nm,直径20 $\mu$ m),取质量比浓度为20%的PVDF水溶性乳液100g(购买的成品水溶性乳液原始浓度可以根据需要同生产厂家协商确认,出厂浓度可以控制在10%~60%左右)进行配比制备PVDF含量为20%的样品,根据步骤(1)测得的石墨蠕虫吸水率78g石墨蠕虫需要吸水1560g左右,先将浓度20%PVDF水溶性乳液加入1560g去离子水进行搅拌稀释,石墨烯的含量较小,吸水率暂不考虑,将稀释后的水溶性乳液和石墨蠕虫及石墨烯放入混料机进行搅拌,搅拌5分钟左右可以看到石墨蠕虫同水溶性乳液均匀混合后制备成糊状浆料停止,以上为浆料实际配比方案的举例说明,按以上配比方式可以进行大量原料配制;

[0041] 步骤(3),将步骤(2)制得的浆料采用红外线烘箱,温度保持在100~105℃范围内样品烘干至恒重;

[0042] 步骤(4),将步骤(3)制得的烘干后原料进行二次粉碎过筛制备粉料;

[0043] 步骤(5),将步骤(4)制备的粉料通过连续辊冷压设备制备200mm\*150mm\*5mm厚度的预压板材,密度设定为0.33g/cm<sup>3</sup>;

[0044] 步骤(6),将步骤(5)制备的200mm\*150mm\*5mm厚度预制板材放入真空热压模具中抽真空处理,真空度达到-0.08MPa以上,模具在不施加压力情况下升温185℃左右保持产品预热2分钟后开始施加压力进行热压,热压机施加15MPa压力保持2分钟以上,冷却后进行脱模制得高碳含量双极板,最终产品厚度在1mm,密度1.65g/cm<sup>3</sup>,经过测试双极板电导率达到260西门子/厘米;

[0045] 按以上实验步骤进行PVDF含量为20%情况下加入不同含量的石墨烯进行实验,数据如下:

[0046] 表二

方案	PVDF含量 (质量比)	石墨蠕虫含 量(质量比)	石墨烯含量 (质量比)	抗拉强度 (MPa)	电导率 (s/cm)
[0047] 方案1	20%	79%	1%	33	240
方案2	20%	78%	2%	32	260
方案3	20%	77%	3%	33	285

[0048] 实施例3石墨蠕虫+碳纤维+PVDF水溶性乳液

[0049] 步骤(1),选择膨胀倍率为200,目数为80目的可膨胀石墨进行900℃高温膨化制备石墨蠕虫,将制备好的石墨蠕虫进行吸水率测试,测得吸水率为2000%左右;

[0050] 步骤(2),取步骤(1)制得的石墨蠕虫78g,取短碳纤维2g(长度0.2~0.5mm,直径10 $\mu$ m左右导电短纤),取质量比浓度为20%的PVDF水溶性乳液100g(购买的成品水溶性乳液原始浓度可以根据需要同生产厂家协商确认,出厂浓度可以控制在10%~60%左右)进行配比制备PVDF含量为20%的样品,根据步骤(1)测得的石墨蠕虫吸水率78g石墨蠕虫需要吸水1560g左右,先将浓度20%PVDF水溶性乳液加入1560g去离子水进行搅拌稀释,碳纤维的含

量较小,吸水率暂不考虑,将稀释后的水溶性乳液和石墨蠕虫及石墨烯放入混料机进行搅拌,搅拌5分钟左右可以看到石墨蠕虫同水溶性乳液均匀混合后制备成糊状浆料停止,以上为浆料实际配比方案的举例说明,按以上配比方式可以进行大量原料配制;

[0051] 步骤(3),将步骤(2)制得的浆料采用红外线烘箱,温度保持在100~105℃范围内样品烘干至恒重;

[0052] 步骤(4),将步骤(3)制得的烘干后原料进行二次粉碎过筛制备粉料;

[0053] 步骤(5),将步骤(4)制备的粉料通过连续辊冷压设备制备200mm\*150mm\*5mm厚度的预压板材,密度设定为0.33g/cm<sup>3</sup>;

[0054] 步骤(6),将步骤(5)制备的200mm\*150mm\*5mm厚度预制板材放入真空热压模具中抽真空处理,真空度达到-0.08MPa以上,模具在不施加压力情况下升温185℃左右保持产品预热2分钟后开始施加压力进行热压,热压机施加15MPa压力保持2分钟以上,冷却后进行脱模制得高碳含量双极板,最终产品厚度在1mm,密度1.65g/cm<sup>3</sup>,经过测试双极板电导率达到215西门子/厘米;

[0055] 按以上实验步骤进行PVDF含量为20%情况下加入不同含量的碳纤维进行实验,数据如下:

[0056] 表三

方案	PVDF 含量(质量比)	石墨蠕虫含量(质量比)	导电碳纤维含量(质量比)	抗拉强度(MPa)	电导率(s/cm)
方案1	20%	79%	1%	38	220
方案2	20%	78%	2%	42	215
方案3	20%	77%	3%	45	200

[0058] 通过上述实例给出的方式,能够制备导电性能大于200西门子/厘米的高导电性能双极板,根据材料的不同特性进行添加可以制备出不同性能需求样品,实例中可以看到随着石墨烯含量的增加双极板的导电性能有明显提升,对抗拉强度没有太大改善,随着碳纤维含量的增加,双极板的抗拉强度有明显的提升,根据使用条件的需要,可以进行添加成份的不同配比达到不同的性能指标,从而制备出理想的双极板;本发明所提出的含氟双极板及其制备方法工艺简单,制备过程中绿色环保,具备高导电性及大尺寸样品制备条件,可以实现大规模连续工业化生产。

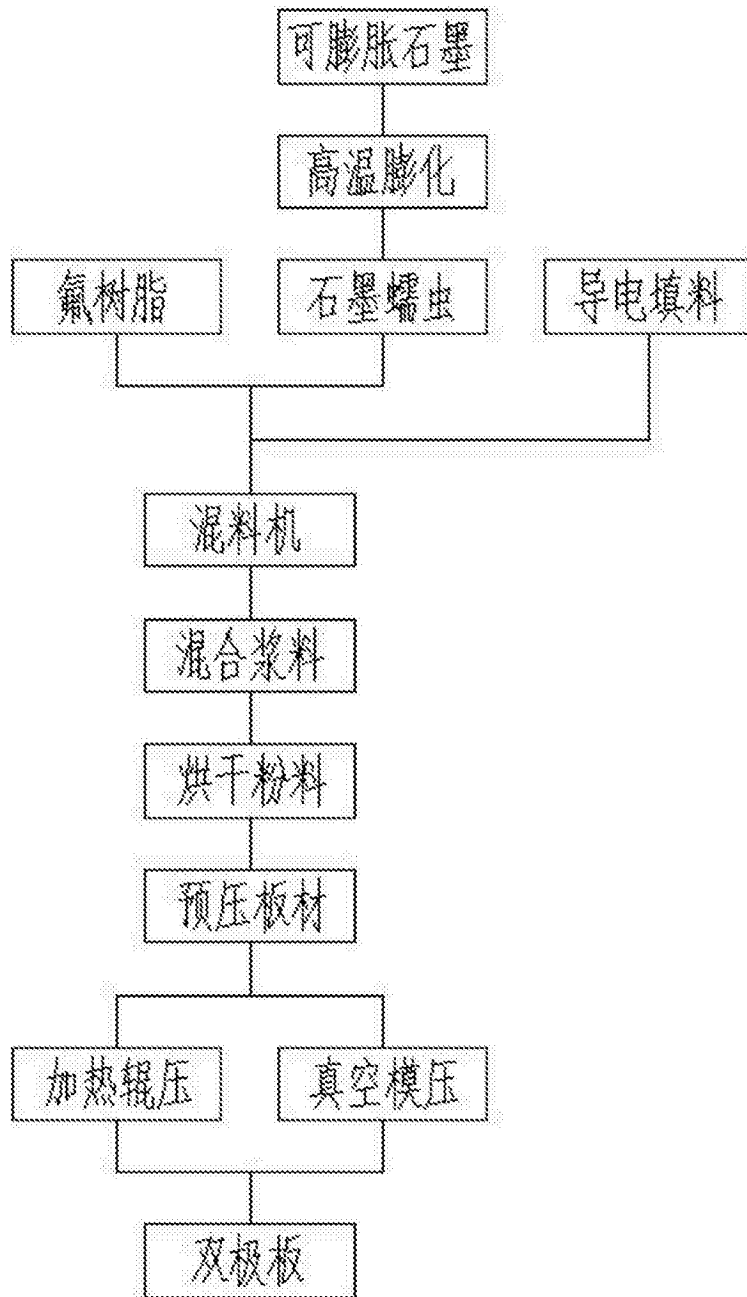


图1