



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109904499 A

(43)申请公布日 2019.06.18

(21)申请号 201711287311.0

(22)申请日 2017.12.07

(71)申请人 大连融科储能技术发展有限公司  
地址 116025 辽宁省大连市高新区信达街  
22号

(72)发明人 张涛 张华民 邹毅 徐鹤英  
宋玉波 李全龙 张志英 王祺

(74)专利代理机构 大连智高专利事务所(特殊  
普通合伙) 21235

代理人 胡景波

(51)Int.Cl.

H01M 8/1039(2016.01)

H01M 8/1053(2016.01)

H01M 8/1086(2016.01)

H01M 8/1088(2016.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种含氟离子交换膜及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种含氟离子交换膜及其制备方法,属于液流电池隔膜领域。主要技术方案如下:一种含氟离子交换膜,自上而下分别为上表层、中间层、下表层,所述的上表层和下表层为含氟层,中间层为非含氟层,所述上表层和下表层的厚度均为 $0.5\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ ,所述中间层的厚度为 $10\mu\text{m}$ - $120\mu\text{m}$ 。本发明制备的离子交换膜的表层为含氟层,有益于提高离子交换膜的耐化学稳定性。利用本发明方法制备的离子交换膜,其化学耐受性明显提升,成本低廉,延长了离子交换膜在燃料电池行业、水电解制氢行业、氯碱行业等的使用寿命,尤其在延长钒电池使用寿命方面效果尤佳,且制备方法简单、易于扩大生产使用。

1. 一种含氟离子交换膜,其特征在于,自上而下分别为上表层、中间层、下表层,所述的上表层和下表层为含氟层,中间层为非含氟层,所述上表层和下表层的厚度均为 $0.5\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ ,所述中间层的厚度为 $10\mu\text{m}$ - $120\mu\text{m}$ 。

2. 如权利要求1所述含氟离子交换膜,其特征在于,所述中间层的厚度为 $10\mu\text{m}$ - $30\mu\text{m}$ 。

3. 如权利要求1所述含氟离子交换膜,其特征在于,所述上表层和下表层的厚度均为 $5$ - $10\mu\text{m}$ 。

4. 如权利要求1所述含氟离子交换膜,其特征在于,所述上表层和下表层的厚度均为 $0.5$ - $2\mu\text{m}$ 。

5. 一种如权利要求1所述含氟离子交换膜的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将待处理膜树脂进行表面除油,烘干;

(2) 将处理后的膜树脂置于耐压容器中,使用体积浓度 $\leq 10\%$ 的 $\text{F}_2$ 进行氟化,在耐压容器内,控制压力 $< 1\text{MPa}$ ,控制耐压容器内的温度在 $10$ - $80^\circ\text{C}$ ,氟化时间持续 $1\text{h}$ - $30\text{h}$ ;得到氟化膜树脂;

(3) 使用三层熔融共挤出方法制备得到离子交换膜,上表层和下表层使用氟化膜树脂制备得到含氟层;中间层使用非氟化膜树脂制备得到非含氟层。

6. 一种如权利要求1所述含氟离子交换膜的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将待处理离子交换膜进行表面除油,烘干;

(2) 将处理后的离子交换膜置于耐压容器中,使用体积浓度 $\leq 10\%$ 的 $\text{F}_2$ 进行氟化,在耐压容器内,控制压力 $< 1\text{MPa}$ ,控制耐压容器内的温度在 $10$ - $80^\circ\text{C}$ ,氟化时间持续 $1\text{h}$ - $30\text{h}$ ;使得离子交换膜的上表层和下表层被氟化为含氟层,中间层为非含氟层。

7. 如权利要求5或6所述含氟离子交换膜的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述的控制压力为 $0.5\text{MPa}$ ,控制耐压容器内的温度为 $10^\circ\text{C}$ ,氟化时间持续 $1\text{h}$ 。

8. 如权利要求5或6所述含氟离子交换膜的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述的控制压力为 $0.5\text{MPa}$ ,控制耐压容器内的温度为 $80^\circ\text{C}$ ,氟化时间持续 $30\text{h}$ 。

9. 如权利要求5所述含氟离子交换膜的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述的膜树脂为醋酸纤维素、磺化聚砜、聚乙烯醇、聚芳醚酮、聚苯硫醚、聚芳醚砜、聚苯醚、聚醚醚酮中任一种或其衍生物的离子聚合物。

10. 如权利要求6所述含氟离子交换膜的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述的离子交换膜材质为醋酸纤维素、磺化聚砜、聚乙烯醇、聚芳醚酮、聚苯硫醚、聚芳醚砜、聚苯醚、聚醚醚酮中任一种或其衍生物的离子聚合物。

## 一种含氟离子交换膜及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及液流电池隔膜领域,具体为一种含氟离子交换膜及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 现有技术中应用于全钒液流电池领域的离子交换膜主要为全氟磺酸离子交换膜,但其价格昂贵,在一定程度上限制了全钒液流电池的大规模应用,为此,采用低成本的离子传导膜对于全钒液流电池的推广应用至关重要。

[0003] 目前,低成本离子交换膜主要以非氟类离子传导膜为主,其价格低廉,原料易获得。但是,在全钒液流电池特殊的电化学工作环境下,常常会产生许多强氧化性的物质如自由基,这些物质会进攻离子传导膜树脂分子上的非氟基团,导致膜发生化学降解和破损。

### 发明内容

[0004] 为弥补现有技术的不足,本发明提供一种含氟离子交换膜及其制备方法,可以提高电堆运行时间和稳定性。

[0005] 本发明的技术方案如下:一种含氟离子交换膜,自上而下分别为上层、中间层、下层,所述的上层和下层为含氟层,中间层为非含氟层,所述上层和下层的厚度均为 $0.5\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ ,所述中间层的厚度为 $10\mu\text{m}$ - $120\mu\text{m}$ 。

[0006] 进一步的,所述中间层的厚度为 $10\mu\text{m}$ - $30\mu\text{m}$ 。

[0007] 进一步的,所述上层和下层的厚度均为 $5$ - $10\mu\text{m}$ 。

[0008] 进一步的,所述上层和下层的厚度均为 $0.5$ - $2\mu\text{m}$ 。

[0009] 所述含氟离子交换膜的制备方法,包括如下步骤:

[0010] (1) 将待处理膜树脂进行表面除油,烘干;

[0011] (2) 将处理后的膜树脂置于耐压容器中,使用体积浓度 $\leq 10\%$ 的 $\text{F}_2$ ( $\text{F}_2$ 混合于 $\text{N}_2$ 中,使 $\text{F}_2$ 的体积浓度 $\leq 10\%$ )进行氟化,在耐压容器内,控制压力 $< 1\text{MPa}$ ,控制耐压容器内的温度在 $10$ - $80^\circ\text{C}$ ,氟化时间持续 $1\text{h}$ - $30\text{h}$ ;得到氟化膜树脂;

[0012] (3) 使用三层熔融共挤出方法制备得到离子交换膜,上层和下层使用氟化膜树脂制备得到含氟层;中间层使用非氟化膜树脂制备得到非含氟层。

[0013] 所述含氟离子交换膜的制备方法还可以是如下步骤:

[0014] (1) 将待处理离子交换膜进行表面除油,烘干;

[0015] (2) 将处理后的离子交换膜置于耐压(氟化)容器中,使用体积浓度 $\leq 10\%$ 的 $\text{F}_2$ ( $\text{F}_2$ 混合于 $\text{N}_2$ 中,使 $\text{F}_2$ 的体积浓度 $\leq 10\%$ ),在耐压容器内,控制压力 $< 1\text{MPa}$ ,控制耐压容器内的温度在 $10$ - $80^\circ\text{C}$ ,氟化时间持续 $1\text{h}$ - $30\text{h}$ ;使得离子交换膜的上层和下层被氟化为含氟层,中间层为非含氟层。

[0016] 进一步的,步骤(2)所述的控制压力为 $0.5\text{MPa}$ ,控制耐压容器内的温度为 $10^\circ\text{C}$ ,氟化时间持续 $1\text{h}$ 。

[0017] 进一步的,步骤(2)所述的控制压力为 $0.5\text{MPa}$ ,控制耐压容器内的温度为 $80^\circ\text{C}$ ,氟

化时间持续30h。

[0018] 进一步的,步骤(1)所述的膜树脂为醋酸纤维素、磺化聚砜、聚乙烯醇、聚芳醚酮、聚苯硫醚、聚芳醚砜、聚苯醚、聚醚醚酮或所述膜树脂材料衍生物的离子聚合物。

[0019] 进一步的,步骤(1)所述的离子交换膜材质为醋酸纤维素、磺化聚砜、聚乙烯醇、聚芳醚酮、聚苯硫醚、聚芳醚砜、聚苯醚、聚醚醚酮或所述膜树脂材料衍生物的离子聚合物。

[0020] 本发明的有益效果如下:本发明制备的离子交换膜的表层为含氟层,有益于提高离子交换膜的耐化学稳定性。利用本发明方法制备的离子交换膜,其化学耐受性明显提升,成本低廉,延长了离子交换膜在燃料电池行业、水电解制氢行业、氯碱行业等的使用寿命,尤其在延长钒电池使用寿命方面效果尤佳,且制备方法简单、易于扩大生产使用。

### 具体实施方式

[0021] 下面结合具体实施例对本发明的技术方案作进一步的说明,但本发明不以任何形式受限于实施例内容。实施例中所述试验方法如无特殊说明,均为常规方法;如无特殊说明,所述化学试剂和材料,均可从商业途径获得。

[0022] 实施例1

[0023] 本实施例选用磺化聚砜树脂,进行氟化处理,氟化处理工艺采用氟气和氮气混合气体,其中,氟气浓度0.5%,氮气浓度99.5%,温度10℃,氟化容器内的压力0.5MPa,氟化时间1h,使用三层熔融共挤出工艺制得表层含氟的离子交换膜,总厚度20μm;其中第一层和第三层为氟化膜树脂层,厚度均为5μm;中间层为非氟化膜树脂层,厚度为10μm。

[0024] 使用Fenton试剂浸泡离子交换膜加速模拟离子交换膜失效,考察离子交换膜性能,结果见下表1和表2。

[0025] 表1未进行氟化处理的离子交换膜Fenton试剂浸泡前后10kW电堆性能

状态	循环数	库仑效率/%	电压效率/%	能量效率/%
[0026] Fenton 试剂 浸泡 1 天前	98	97.23	81.01	78.77
	99	97.36	80.91	78.77
	100	97.44	80.82	78.75
Fenton 试剂 浸泡 1 天后	98	91.33	81.15	74.11
	99	91.47	81.11	74.19
	100	91.59	81.09	74.27

[0027] 表2进行氟化处理的离子交换膜Fenton试剂浸泡前后10kW电堆性能

状态	循环数	库仑效率/%	电压效率/%	能量效率/%
[0028] Fenton 试剂 浸泡 1 天前	98	97.11	81.55	79.19
	99	97.23	81.42	79.16
	100	97.33	81.32	79.15
Fenton 试剂 浸泡 1 天后	98	97.22	81.32	79.06
	99	97.33	81.25	79.08
	100	97.42	81.2	79.11

[0029] 由表1和表2可知,含氟离子交换膜在Fenton试剂浸泡前后电池性能基本未发生变化,而未进行氟化处理离子交换膜在Fenton试剂浸泡前后电池性能下降约5%,经过本发明提及的处理方法处理后的离子交换膜的耐受性和稳定性均获得明显提升。

[0030] 实施例2

[0031] 本实施例选用磺化聚醚醚酮树脂,进行氟化处理,氟化处理工艺采用氟气和氮气混合气体,其中,氟气浓度1%,氮气浓度99%,温度20℃,氟化容器内的压力0.5MPa,氟化时间10h,使用三层熔融共挤出工艺制得表层含氟的离子交换膜,总厚度50μm;其中第一层和第三层为氟化膜树脂层,第一层厚度为3μm,第三层厚度为7μm;中间层为非氟化膜树脂层,厚度为40μm。

[0032] 使用Fenton试剂浸泡离子交换膜加速模拟离子交换膜失效,考察离子交换膜性能,结果见下表3和表4。

[0033] 表3未进行氟化处理的离子交换膜Fenton试剂浸泡前后5kW电堆性能

状态	循环数	库仑效率/%	电压效率/%	能量效率/%
[0034] Fenton 试剂 浸泡 1 天前	98	97.23	83.22	80.91
	99	97.27	83.18	80.91
	100	97.33	83.16	80.94
Fenton 试剂 浸泡 1 天后	98	91.52	83.01	75.97
	99	91.57	83.02	76.02
	100	91.71	82.99	76.11

[0035] 表4进行氟化处理的离子交换膜Fenton试剂浸泡前后5kW电堆性能

状态	循环数	库仑效率/%	电压效率/%	能量效率/%
[0036] Fenton 试剂 浸泡 1 天前	98	97.13	83.15	80.76
	99	97.22	83.09	80.78
	100	97.23	83.01	80.71
Fenton 试剂 浸泡 1 天后	98	96.98	82.88	80.38
	99	97.03	82.76	80.30
	100	97.11	82.66	80.27

[0037] 由表1和表2可知,含氟的离子交换膜在Fenton试剂浸泡前后电池性能基本未发生变化,而未进行氟化处理离子交换膜在Fenton试剂浸泡前后电池性能下降约5%。

[0038] 实施例3

[0039] 本实施例选用磺化聚乙烯醇树脂,进行氟化处理,氟化处理工艺采用氟气和氮气混合气体,其中,氟气浓度4%,氮气浓度96%,温度45℃,氟化容器内的压力0.5MPa,氟化时间15h,使用三层熔融共挤出工艺制得表层含氟的离子交换膜,厚度94μm;其中第一层和第三层为氟化膜树脂层,厚度均为7μm;中间层为非氟化膜树脂层,厚度为80μm;三层膜的厚度可以根据实际需要调整。

[0040] 使用Fenton试剂浸泡离子交换膜加速模拟离子交换膜失效,考察离子交换膜性能,结果见下表5和表6。

[0041] 表5未进行氟化处理的离子交换膜Fenton试剂浸泡前后10kW电堆性能

状态	循环数	库仑效率/%	电压效率/%	能量效率/%
[0042] Fenton 试剂 浸泡 1 天前	98	96.87	81.78	79.22
	99	97.89	81.75	80.03
	100	97.94	81.71	80.03
Fenton 试剂 浸泡 1 天后	98	91.42	82.07	75.03
	99	91.46	82.01	75.01
	100	91.56	81.92	75.01

[0043] 表6进行氟化处理的离子交换膜Fenton试剂浸泡前后10kW电堆性能

状态	循环数	库仑效率/%	电压效率/%	能量效率/%
[0044] Fenton 试剂 浸泡 1 天前	98	96.99	81.66	79.20
	99	97.01	81.62	79.18
	100	97.03	81.52	79.10
Fenton 试剂 浸泡 1 天后	98	96.82	81.88	79.28
	99	96.83	81.81	79.22
	100	96.88	81.72	79.17

[0045] 由表5和表6可知,含氟的离子交换膜在Fenton试剂浸泡前后电池性能基本未发生变化,而未进行氟化处理离子交换膜在Fenton试剂浸泡前后电池性能下降约5%。

[0046] 实施例4

[0047] 本实施例使用磺化聚苯醚树脂进行氟化处理,氟化处理工艺采用氟气和氮气混合气体,其中,氟气浓度8%,氮气浓度92%,温度65℃,氟化容器内的压力0.5MPa,氟化时间25h,使用三层熔融共挤出工艺制得表层含氟的离子交换膜,厚度116μm;其中第一层和第三层为氟化膜树脂层,厚度均为8μm;中间层为非氟化膜树脂层,厚度为100μm。

[0048] 使用Fenton试剂浸泡离子交换膜加速模拟离子交换膜失效,考察离子交换膜性能,含氟的离子交换膜在Fenton试剂浸泡前后电池性能基本未发生变化,而未进行氟化处理离子交换膜在Fenton试剂浸泡前后电池性能下降约6%。

[0049] 实施例5

[0050] 本实施例使用聚芳醚砜树脂进行氟化处理,氟化处理工艺采用氟气和氮气混合气体,其中,氟气浓度10%,氮气浓度90%,温度80℃,氟化容器内的压力0.5MPa,氟化时间30h,使用三层熔融共挤出工艺制得表层含氟的离子交换膜,总厚度140μm;其中第一层和第三层为氟化膜树脂层,厚度均为10μm;中间层为非氟化膜树脂层,厚度为120μm。

[0051] 使用Fenton试剂浸泡离子交换膜加速模拟离子交换膜失效,考察离子交换膜性能,含氟的离子交换膜在Fenton试剂浸泡前后电池性能基本未发生变化,而未进行氟化处理离子交换膜在Fenton试剂浸泡前后电池性能下降约8%。

[0052] 实施例6

[0053] 本实施例使用磺化聚苯醚离子交换膜,将该离子交换膜置于氟化容器中进行氟化处理,氟化处理工艺采用氟气和氮气混合气体,其中,氟气浓度1%,氮气浓度99%,温度10

℃,氟化容器内的压力0.1MPa,氟化时间为1h,将该离子交换膜的上、下表层进行氟化得到含氟离子交换膜,上表层和下表层的厚度均为0.5μm,中间层厚度为120μm。

[0054] 使用Fenton试剂浸泡离子交换膜加速模拟离子交换膜失效,考察离子交换膜性能,结果见下表7和表8。

[0055] 表7未进行氟化处理的离子交换膜Feton试剂浸泡前后20kW电堆性能

状态	循环数	库仑效率/%	电压效率/%	能量效率/%
[0056] Fenton 试剂 浸泡 1 天前	98	96.88	78.88	76.42
	99	96.98	78.68	76.30
	100	97.04	78.49	76.17
Fenton 试剂 浸泡 1 天后	98	92.78	79.01	73.31
	99	92.88	79.05	73.42
	100	92.99	79.11	73.56

[0057] 表8进行氟化处理的离子交换膜Fenton试剂浸泡前后20kW电堆性能

状态	循环数	库仑效率/%	电压效率/%	能量效率/%
[0058] Fenton 试剂 浸泡 5 天前	98	96.99	78.88	76.51
	99	97.04	78.68	76.35
	100	97.11	78.49	76.22
Fenton 试剂 浸泡 5 天后	98	96.79	78.99	76.45
	99	96.83	79.03	76.52
	100	96.87	79.11	76.63

[0059] 由表7、表8可知,未进行氟化处理的磺化聚苯醚离子交换膜在Fenton试剂浸泡前后电池性能下降约3%,而进行氟化处理磺化聚苯醚离子交换膜在Fenton试剂浸泡前后电池性能基本未发生改变。

[0060] 实施例7

[0061] 本实施例使用磺化聚醚醚酮离子交换膜,将该离子交换膜置于氟化容器中进行氟化处理,氟化处理工艺采用氟气和氮气混合气体,其中,氟气浓度3%,氮气浓度97%,温度25℃,氟化容器内的压力0.5MPa,氟化时间为10h,将离子交换膜的上、下表层进行氟化得到表层含氟的离子交换膜,上表层和下表层的厚度均为0.5μm,中间层厚度为30μm。

[0062] 使用Fenton试剂浸泡离子交换膜加速模拟离子交换膜失效,考察离子交换膜性能,结果见下表9和表10。使用Fenton试剂浸泡离子交换膜加速模拟离子交换膜失效,考察离子交换膜性能,结果见下表9和表10。

[0063] 表9未进行氟化处理的离子交换膜Fenton试剂浸泡前后30kW电堆性能

状态	循环数	库仑效率/%	电压效率/%	能量效率/%
[0064] Fenton 试剂 浸泡 5 天前	98	96.56	78.53	75.83
	99	96.67	78.43	75.82
	100	97.88	78.32	76.66
Fenton 试剂 浸泡 5 天后	98	91.59	79.51	72.82
	99	91.78	79.43	72.90
	100	91.89	79.33	72.90

[0065] 表10进行氟化处理的离子交换膜Fenton试剂浸泡前后30kW电堆性能

状态	循环数	库仑效率/%	电压效率/%	能量效率/%
[0066] Fenton 试剂 浸泡 5 天前	98	96.47	78.97	76.18
	99	96.66	78.76	76.13
	100	96.86	78.54	76.07
Fenton 试剂 浸泡 5 天后	98	96.44	79.51	76.68
	99	96.55	79.43	76.69
	100	96.66	79.33	76.68

[0067] 由表9和表10可知,未进行氟化处理的磺化聚醚醚酮离子交换膜Fenton试剂浸泡前后电池性能下降约4%,而进行氟化处理的磺化聚醚醚酮离子交换膜Fenton试剂浸泡前后电池性能基本未发生改变。

[0068] 实施例8

[0069] 本实施例使用聚醚砜离子交换膜,将该离子交换膜置于氟化容器中进行氟化处理,氟化处理工艺采用氟气和氮气混合气体,其中,氟气浓度6%,氮气浓度94%,温度55℃,氟化容器内的压力0.6MPa,氟化时间为20h,将离子交换膜的上、下表层进行氟化得到表层含氟的离子交换膜,上表层和下表层的厚度均为8μm,中间层厚度为25μm。

[0070] 使用Fenton试剂浸泡离子交换膜加速模拟离子交换膜失效,考察离子交换膜性能,未进行氟化处理的离子交换膜Fenton试剂浸泡前后电池性能下降约5%,而进行氟化处理的离子交换膜Fenton试剂浸泡前后电池性能基本未发生改变。

[0071] 实施例9

[0072] 本实施例使用聚芳醚砜离子交换膜,将该离子交换膜置于氟化容器中进行氟化处理,氟化处理工艺采用氟气和氮气混合气体,其中,氟气浓度10%,氮气浓度90%,温度80℃,氟化容器内的压力0.9MPa,氟化时间为30h,将离子交换膜的上、下表层进行氟化得到表层含氟的离子交换膜,上表层和下表层的厚度均为10μm;中间层厚度为10μm。

[0073] 使用Fenton试剂浸泡离子交换膜加速模拟离子交换膜失效,考察离子交换膜性能,未进行氟化处理的离子交换膜Fenton试剂浸泡前后电池性能下降约8%,而进行氟化处理的离子交换膜Fenton试剂浸泡前后电池性能基本未发生改变。