



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110416582 A

(43)申请公布日 2019.11.05

(21)申请号 201810384926.3

B82Y 30/00(2011.01)

(22)申请日 2018.04.26

(71)申请人 大连融科储能装备有限公司

地址 116103 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 盛伟 王友

刘盛林 倪泓 陈宁 高涛

南明君

(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 祝诗洋

(51)Int.Cl.

H01M 8/1051(2016.01)

H01M 8/1069(2016.01)

H01M 8/18(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种具有绝缘高强度非反应区的离子交换膜及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及储能电池领域,特别是一种具有绝缘高强度非反应区的离子交换膜及其制备方法,本发明针对全钒液流电池离子交换膜使用寿命短、机械强度差、绝缘性不佳的问题,提供一种有效的离子交换膜非反应区改进方法,通过在非反应区涂覆绝缘树脂组合物使该区域绝缘无离子交换,减少自放电,并大幅度提高该区域的机械强度。同时,本发明通过对离子交换膜非反应区进行自动涂装,快速常温干燥,使离子交换膜概改进工艺实现自动化,节省人工及生产成本。相对于传统的超声焊接和热熔膜热熔一体化保护,本发明的离子交换膜非反应区表面涂覆机械强度提高更明显,能够做到完全绝缘,也更能够耐强酸强氧化性电解液的侵蚀。具有很好的应用前景。

1. 一种绝缘高强度离子交换膜非反应区,其特征在于,在非反应区涂覆绝缘树脂组合物,该绝缘树脂组合物包括:20-65wt%纳米级陶瓷粉末,35-80wt%环氧树脂混合物,1-5wt%活性分散剂和2-5wt%多元胺类固化剂;

其中,所述纳米级陶瓷粉末由粒径5-50nm的 Al_2O_3 、SiC、 Si_3N_4 、MgO中至少两种粉末组成;

所述的环氧树脂混合物由双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、多酚型缩水甘油醚环氧树脂、脂肪族缩水甘油醚环氧树脂或缩水甘油酯型环氧树脂中的两种或两种以上组成;

所述活性分散剂为聚丙烯酰胺、聚丙烯酸及其钠盐、羟甲基纤维素、聚乙烯醇中的一种或一种以上;

所述多元胺类固化剂混合物为二乙烯三胺、四亚甲基二胺、二胺基环己烷、亚甲基双环己烷胺中的两种或两种以上组成。

2. 根据权利要求1所述的绝缘高强度离子交换膜非反应区,其特征在于,采用 Al_2O_3 、SiC双组分配比的纳米陶瓷粉末,其中 Al_2O_3 占纳米级陶瓷粉末总质量的25-50wt%、SiC占纳米级陶瓷粉末总质量的25-50wt%。

3. 根据权利要求1所述的绝缘高强度离子交换膜非反应区,其特征在于,所述的环氧树脂混合物采用质量比1:0.1—1:1双酚A型环氧树脂和脂肪族缩水甘油醚环氧树脂组成的混合物。

4. 根据权利要求1所述的绝缘高强度离子交换膜非反应区,其特征在于,多元胺类固化剂混合物由二乙烯三胺、四亚甲基二胺和亚甲基双环己烷胺组成,其中二乙烯三胺占多元胺类固化剂混合物总质量的20-50wt%,四亚甲基二胺占多元胺类固化剂混合物总质量的20-50wt%、亚甲基双环己烷胺占多元胺类固化剂混合物总质量的5-15wt%。

5. 一种如权利要求1-4任一种绝缘高强度离子交换膜非反应区涂覆的绝缘树脂组合物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1. 按比例称量环氧树脂,搅拌混合均匀,得环氧树脂混合物;

S2. 按比例称量纳米级陶瓷粉末边加入环氧树脂混合物中边搅拌均匀;

S3. 按比例称重活性分散剂加入步骤S2所得组分中,边搅拌边加入直至搅拌均匀;

S4. 按比例称量多元胺类固化剂,加入步骤S3组分中,边搅拌边加入直至搅拌均匀,获得绝缘树脂混合物。

6. 一种如权利要求1-4所述任一种绝缘高强度离子交换膜非反应区的制备方法,其特征在于,将绝缘树脂混合物加入全自动涂覆机中,对离子交换膜非反应区进行涂覆,涂覆条件为:气源为氮气,气体压力0.05-0.5MPa,喷头与离子交换膜表面距离0.1-10cm,喷头行速0.1-50cm/s,涂覆后的离子交换膜于常温下干燥,得到具有绝缘高强度非反应区的离子交换膜。

7. 一种全钒液流电池离子交换膜,其特征在于,非反应区涂覆如权利要求1-4所述任一种绝缘树脂组合物。

一种具有绝缘高强度非反应区的离子交换膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及储能电池领域,更具体地涉及全钒液流电池领域,具体涉及一种离子交换膜非反应区的改进方法。

背景技术

[0002] 全钒液流电池是一种新型大规模储能电池,具有容量独立、功率高、寿命长和易操作等优点。离子交换膜是液流电池关键部件之一,它的性能直接影响液流电池的性能和寿命。

[0003] 用于液流电池的离子交换膜的主要功能包括三方面:1、分隔电池正负极电解质溶液,避免电池内部短路;2、构建电池内部的质子或离子通路,形成导电回路;3、选择性的只允许质子或特定离子通过,不允许活性物质通过,防止电池正负极电解质溶液中的活性物质的互混。电池离子交换膜对特定离子或质子的选择透过性越好,电池的库仑效率越高。由此可见,液流电池用离子交换膜应满足下列条件:

[0004] 1) 液流电池用离子交换膜的质子或离子传导性直接影响电池的电压效率,隔膜的质子或离子传导选择性直接影响电池的库仑效率和电池的容量稳定性。通常对于酸性电解质溶液,要求离子交换膜具有优良的质子传导性和选择性,如全钒液流电池的溶剂通常为硫酸水溶液,传导介质为质子(H^+)。要求离子交换膜不传导储能活性物质,以提高电池的库仑效率和电池的容量保持能力,减少电池的自放电。

[0005] 2) 液流电池通常是在强氧化还原性、酸性或碱性、高工作电位、较高的温度等苛刻的条件下运行,要求膜材料组分和膜的结构在长期运行过程中保持不变,即要求膜材料具有优良的化学和电化学稳定性及耐久性,优良的耐腐蚀性。

[0006] 3) 液流电池通常用于大规模储能系统,电堆较大,电池组装密封的压紧力和剪切力较大,要求离子交换膜具有很好的机械性能,即具有很好的抗拉强度和韧性。

[0007] 实际情况中,离子交换膜非反应区两侧存在少量离子交换,这种现象会导致该区域析出晶体磨损离子交换膜,而非反应区长时间的压紧力、剪切力作用下离子膜也存在破损的风险。然而现有技术中并没有对离子交换膜非反应区有效的改进方法,如何提高离子交换膜的机械强度和绝缘性是本领域亟待解决的技术难题。

发明内容

[0008] 为了弥补现有技术的空白,本发明提供一种绝缘高强度离子交换膜非反应区及其制备方法,即采用化学/物理喷涂,将离子交换膜非反应区涂覆上一层绝缘高强度涂层,极大改善离子交换膜该区域机械强度和化学稳定性。

[0009] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0010] 一种绝缘高强度离子交换膜非反应区,在该非反应区上涂覆了绝缘树脂组合物,所述绝缘树脂组合物包括:20-65wt%纳米级陶瓷粉末,35-80wt%环氧树脂混合物,1-5wt%活性分散剂和2-5wt%多元胺类固化剂。

[0011] 其中,所述纳米级陶瓷粉末由粒径5-50nm的 Al_2O_3 、SiC、 Si_3N_4 、MgO中至少两种粉末组成。优选的,采用 Al_2O_3 、SiC双组分配比的纳米陶瓷粉末,其中 Al_2O_3 占纳米级陶瓷粉末总质量的25-50wt%、SiC占纳米级陶瓷粉末总质量的25-50wt%

[0012] 所述的环氧树脂混合物由双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、多酚型缩水甘油醚环氧树脂、脂肪族缩水甘油醚环氧树脂或缩水甘油酯型环氧树脂中的两种或两种以上组成,优选的,采用质量比1:0.1—1:1双酚A型环氧树脂和脂肪族缩水甘油醚环氧树脂组成的混合物。

[0013] 所述活性分散剂为聚丙烯酰胺、聚丙烯酸及其钠盐、羟甲基纤维素、聚乙烯醇中的一种或一种以上。

[0014] 所述多元胺类固化剂混合物为二乙烯三胺、四亚甲基二胺、二胺基环己烷、亚甲基双环己烷胺中的两种或两种以上组成。优选的,多元胺类固化剂混合物由二乙烯三胺、四亚甲基二胺和亚甲基双环己烷胺组成,其中二乙烯三胺占多元胺类固化剂混合物总质量的20-50wt%,四亚甲基二胺占多元胺类固化剂混合物总质量的20-50wt%、亚甲基双环己烷胺占多元胺类固化剂混合物总质量的5-15wt%。

[0015] 本发明第二个目的请求保护上述绝缘树脂组合物的制备方法,包括以下步骤:

[0016] S1. 按比例称量环氧树脂,搅拌混合均匀,得环氧树脂混合物;

[0017] S2. 按比例称量纳米级陶瓷粉末边加入环氧树脂混合物中边搅拌均匀;

[0018] S3. 按比例称重活性分散剂加入步骤S2所得组分中,边搅拌边加入直至搅拌均匀;

[0019] S4. 按比例称多重多元胺类固化剂,加入步骤S3组分中,边搅拌边加入直至搅拌均匀,获得绝缘树脂混合物。

[0020] 本发明第三个目的请求保护绝缘高强度离子交换膜非反应区的制备方法,将上述步骤S4所得绝缘树脂混合物加入全自动涂覆机中,对离子交换膜非反应区进行涂覆,涂覆条件为:气源为氮气,气体压力0.05-0.5MPa,喷头与离子交换膜表面距离0.1-10cm,喷头行速0.1-50cm/s,涂覆后的离子交换膜于常温下干燥,得到具有绝缘高强度非反应区的离子交换膜。

[0021] 本发明针对全钒液流电池离子交换膜在使用时处在高电位、强酸性、强氧化性的环境中导致离子交换膜使用寿命短、机械强度差、绝缘性不佳的问题,提供一种有效的离子交换膜非反应区改进方法,通过非反应区涂覆绝缘树脂组合物使该区域绝缘无离子交换,减少自放电,并大幅度提高该区域的机械强度。同时,本发明通过对离子交换膜非反应区进行自动涂装,快速常温干燥,使离子交换膜概改进工艺实现自动化,节省人工及生产成本。相对于传统的超声焊接和热熔膜热熔一体化保护,本发明的离子交换膜非反应区表面涂覆机械强度提高更明显,能够做到完全绝缘,也更能够耐强酸强氧化性电解液的侵蚀。具有很好的应用前景。

具体实施方式

[0022] 下面通过具体实施例详述本发明,但不限制本发明的保护范围。如无特殊说明,本发明所采用的实验方法均为常规方法,所用实验器材、材料、试剂等均可从商业途径获得。

[0023] 下述实施例中分别采用表1所示预混料配方及表2所示涂覆条件。

[0024] 表1预混料配方

[0025]

类别	组分	质量比
纳米级陶瓷粉末1 (简称: 陶瓷1)	Al ₂ O ₃ : SiC	1:1
纳米级陶瓷粉末2 (简称: 陶瓷2)	Al ₂ O ₃ : SiC	1:2
纳米级陶瓷粉末3 (简称: 陶瓷3)	Al ₂ O ₃ : SiC	1:4

[0026]

环氧树脂混合物1 (简称: 树脂1)	双酚A: 缩水甘油醚	1:0.1
环氧树脂混合物2 (简称: 树脂2)	双酚A: 缩水甘油醚	1:0.5
环氧树脂混合物3 (简称: 树脂3)	双酚A: 缩水甘油醚	1:1
活性分散剂 (简称: 分散剂)	聚丙烯酰胺: 聚乙烯醇	1:1
多元胺类固化剂 (简称: 固化剂)	二乙烯三胺: 四亚甲基二胺: 亚甲基双环己烷 胺	10:7:3

[0027] 表2涂覆条件

类别	气体压力 MPa	喷头与膜表面 距离 cm	喷头行速 cm/s
涂覆条件1 (简称: 条件1)	0.1	0.3	5
涂覆条件2 (简称: 条件2)	0.25	2.5	25
涂覆条件3 (简称: 条件3)	0.5	5	40

[0029] 实施例

[0030] S1. 按比例称量环氧树脂, 搅拌混合均匀, 得环氧树脂混合物;

[0031] S2. 按比例称量纳米级陶瓷粉末边加入环氧树脂混合物中边搅拌均匀;

[0032] S3. 按比例称重活性分散剂加入步骤S2所得组分中, 边搅拌边加入直至搅拌均匀;

[0033] S4. 按比例称多元胺类固化剂, 加入步骤S3组分中, 边搅拌边加入直至搅拌均匀, 获得绝缘树脂混合物。

[0034] S5. 将上述步骤S4所得绝缘树脂混合物加入全自动涂覆机中, 成卷未经处理的

离子交换膜开卷,裁剪成所需形貌,经过全自动涂覆机时,对离子交换膜非反应区进行双面涂覆,涂覆条件为:气源为氮气,气体压力0.05-0.5MPa,喷头与离子交换膜表面距离0.1-10cm,喷头行速0.1-50cm/s,涂覆后的离子交换膜于常温下干燥,得到具有绝缘高强度非反应区的离子交换膜。

[0035] 通过控制原料配比及涂覆条件,可以控制离子交换膜非反应区涂层的厚度、所需干燥时间、机械强度及成本,以适应不同需求的全钒液流电池的设计。

[0036] 表3实施例1-18各涂覆混合物配方及涂覆方法

[0037]

实施例	陶瓷1	陶瓷2	陶瓷3	树脂1	树脂2	树脂3	分散剂	固化剂	涂覆条件
1	620	0	0	319	0	0	42	19	条件1
2	525	0	0	413	0	0	37	25	条件1
3	410	0	0	0	528	0	30	32	条件1
4	325	0	0	0	615	0	24	36	条件1
5	260	0	0	0	0	677	19	44	条件1
6	220	0	0	0	0	719	11	50	条件1
7	0	620	0	0	0	319	42	19	条件2
8	0	525	0	0	0	413	37	25	条件2
9	0	410	0	0	528	0	30	32	条件2
10	0	325	0	0	615	0	24	36	条件2
11	0	260	0	677	0	0	19	44	条件2
12	0	220	0	719	0	0	11	50	条件2
13	0	0	620	319	0	0	42	19	条件3
14	0	0	525	413	0	0	37	25	条件3
15	0	0	410	0	528	0	30	32	条件3
16	0	0	325	0	615	0	24	36	条件3
17	0	0	260	0	0	677	19	44	条件3
18	0	0	220	0	0	719	11	50	条件3

[0038] 将本发明实施例1-18、杜邦公司生产全钒液流电池离子交换膜原膜NR212进行性能测试并对比,测试结果如表4所示。

[0039] 表4实施例及对比例涂覆性能对比

[0040]

编号	30℃干燥所需时长 min	抗拉强度 MPa	膜面电阻 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
实施例1	185	91	0

[0041]

实施例2	120	105	0
实施例3	100	121	0
实施例4	40	145	0
实施例5	55	133	0
实施例6	65	120	0
实施例7	160	82	0
实施例8	100	91	0
实施例9	89	97	0
实施例10	25	121	0
实施例11	31	125	0
实施例12	42	115	0
实施例13	91	69	0
实施例14	70	75	0
实施例15	20	89	0
实施例16	9	100	0
实施例17	15	91	0
实施例18	25	73	0
对比例NR212	-	24	0.6

[0042] 注:对比例为离子交换膜原膜,不进行任何预处理。

[0043] 以上所述,仅为本发明创造较佳的具体实施方式,但本发明创造的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明创造披露的技术范围内,根据本发明创造的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明创造的保护范围之内。