



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110943238 A

(43)申请公布日 2020.03.31

(21)申请号 201811118420.4

(22)申请日 2018.09.21

(71)申请人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市沙河口区中山路457-41号

申请人 大连融科储能技术发展有限公司

(72)发明人 李先锋 乔琳 张华民

(74)专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 马驰

(51)Int.Cl.

H01M 8/0245(2016.01)

H01M 8/18(2006.01)

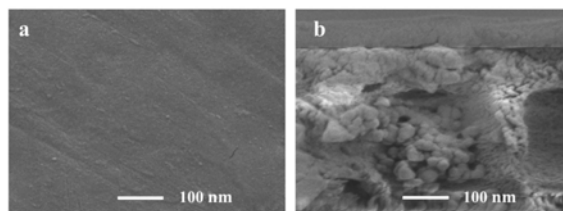
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种液流电池用离子传导膜及其制备和应用

(57)摘要

本发明涉及一种液流电池用离子传导膜及其制备和应用,所述的离子传导膜采用配位相转化法制备而成,即以含有金属配位官能团的有机高分子树脂中的一种或二种以上为原料,溶于有机溶剂中形成溶液,将溶液倾倒在平板上,将平板整体浸没在过渡金属盐的有机溶液,然后将其浸没于树脂的不良溶剂中制备而成,在液流电池应用前将膜浸泡于 $0.1\sim 3\text{mol L}^{-1}$ 的硫酸溶液中。该方法制备的离子传导膜由小孔径的薄皮层和大孔支撑层组成,具有高的离子传导性和离子选择性,应用于液流电池中同时表现出较高的库伦效率和电压效率。



1. 一种液流电池用离子传导膜,其特征在於:离子传导膜由皮层和大孔支撑层叠合组成,皮层厚度为10nm~500nm,皮层孔径为0.5-10nm,膜孔隙率为50~80%,膜厚度为30-120 μm ;所述的离子传导膜采用配位相转化法制备而成,即以含有金属配位官能团的有机高分子树脂中的一种或二种以上为原料,溶于有机溶剂中形成溶液,将溶液倾倒在平板上,在-20~100 $^{\circ}\text{C}$ 温度下,将表面带有溶液的平板整体浸没在过渡金属盐的有机溶液中5s~10min后取出,然后将其浸没于树脂的不良溶剂中制备而成,在液流电池应用前将膜浸泡于0.1~3mol L⁻¹的硫酸溶液中。

2. 根据权利要求1所述的膜,其特征在於:所述金属配位官能团为-NH₂、-COOH、氮杂环中的一种或二种以上,过渡金属为铁、钴、镍、铜、锌、钯或银中的一种或二种以上,过渡金属盐阴离子为氯离子、醋酸根离子或硝酸根离子中的一种或二种以上。

3. 根据权利要求1所述的膜,其特征在於:所述的含有金属配位官能团的有机高分子树脂为氨甲基化聚砜、芳羧酸功能化的聚砜、聚甲基丙烯酸甲酯或聚苯并咪唑中的一种或二种以上。

4. 一种如权利要求1-3任一所述膜的制备方法,其特征在於:所述的离子传导膜采用如下过程制备:

(1) 将含有金属配位官能团的有机高分子树脂中的一种或二种以上溶解在有机溶剂中,在温度为10~80 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌2~48h制成溶液;其中有机高分子树脂浓度为5~60wt%,优选浓度为10~20wt%;

(2) 将过渡金属盐中的一种或二种以上溶解在步骤(1)的有机溶剂中形成均相的溶液,其中溶液的浓度为0.1mmol L⁻¹~100mmol L⁻¹;优选浓度为1~20mmol L⁻¹;

(3) 将步骤(1)制备的共混溶液倾倒在平板上,挥发溶剂0~60min,在-20~100 $^{\circ}\text{C}$ 温度下浸没于步骤(2)制备的过渡金属盐溶液中5s~10min,然后转移至树脂的不良溶剂中固化成离子传导膜;膜由皮层和大孔支撑层叠合组成,皮层厚度为10nm~500nm,皮层孔径为0.5-10nm,膜孔隙率为50~80%,膜厚度为30-120 μm ;

(4) 使用前浸泡于0.1~3mol L⁻¹的硫酸溶液中。

5. 根据权利要求1所述的膜,其特征在於:所述有机溶剂为二甲基亚砜(DMSO)、N,N'-二甲基乙酰胺(DMAC)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)的一种或二种以上;树脂的不良溶剂为水、甲醇、乙醇或异丙醇中的一种或二种以上。

6. 一种如权利要求1所述的离子传导膜的应用,其特征在於:所述离子传导膜用于液流电池中,所述液流电池包括全钒液流电池、锌/溴液流电池、多硫化钠/溴液流电池、铁/铬液流电池、钒/溴液流电池或锌/铈液流电池,但也并不局限于这几种液流电池。

一种液流电池用离子传导膜及其制备和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及液流电池的研究领域,特别涉及一种离子传导膜在液流电池中的应用。

背景技术

[0002] 液流电池是一种电化学储能新技术,与其它储能技术相比,具有系统设计灵活、蓄电容量大、选址自由、能量转换效率高、可深度放电、安全环保、维护费用低等优点,可以广泛应用于风能、太阳能等可再生能源发电储能、应急电源系统、备用电站和电力系统削峰填谷等方面。全钒液流电池(Vanadium flow battery,VFB)由于安全性高、稳定性好、效率高、寿命长(寿命>15年)、成本低等优点,被认为具有良好的应用前景。

[0003] 电池隔膜是液流电池中的重要组成部分,它起着阻隔正、负极电解液,提供质子传输通道的作用。膜的质子传导性、化学稳定性和离子选择性等将直接影响电池的电化学性能和使用寿命;因此要求膜具有较低的活性物质渗透率(即有较高的选择性)和较低的面电阻(即有较高的离子传导率),同时还应具有较好的化学稳定性和较低的成本。现在国内外使用的膜材料主要是美国杜邦公司开发的Nafion膜,Nafion膜在电化学性能和使用寿命等方面具有优异的性能,但由于价格昂贵,特别是应用于全钒液流电池中存在离子选择性差等缺点,从而限制了该膜的工业化应用。因此,开发具有高选择性、高稳定性和低成本的电池隔膜至关重要。而非氟离子交换膜由于离子交换基团的存在,其在全钒液流电池中化学稳定性不足以满足长期的使用要求。

[0004] 为了解决非氟离子交换膜中由于离子交换基团的存在而导致的稳定性问题,利用孔径筛分效应来实现对钒离子和氢离子的选择性分离的离子传导膜是一种有效途径;但是通过直接的浸没相转化法制备多孔膜,当孔径小到一定程度时,再继续减小孔径会比较困难,只能通过增厚皮层提高其选择性,但皮层厚度的增加会对氢离子的传导造成阻碍,因此如何维持传导性和选择性的平衡成为这类膜的一个重要问题。

发明内容

[0005] 本发明目的在于提供一种液流电池用离子传导膜,该类膜具有小孔径的薄皮层,在液流电池中具有优异的离子选择性和离子传导性,实现离子交换膜选择性与传导性的平衡,能显著提高液流电池的库伦效率和电压效率,特别是该类膜在全钒液流电池中的应用。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0007] 一种离子传导膜在液流电池中的应用,所述的离子传导膜采用配位相转化法制备而成。即以具有金属配位官能团(如-NH₂、-COOH、氮杂环等)的有机高分子树脂中的一种或二种以上为原料,溶于有机溶剂后,与过渡金属离子发生配位反应,转移至树脂的不良溶剂中,经过合适的条件制备而成。使用前浸泡于0.1~3mol L⁻¹的硫酸溶液中。

[0008] 所述的有机高分子树脂为氨甲基化聚砒、芳羧酸功能化聚砒、聚甲基丙烯酸甲酯或聚苯并咪唑中的一种或二种以上;有机溶剂为DMSO、DMAC、NMP、DMF中的一种或二种以上;

过渡金属为铁、钴、镍、铜、锌、钯或银中的一种或二种以上；不良溶剂为水、甲醇、乙醇或异丙醇中的一种或二种以上。

[0009] 所述的离子传导膜采用如下过程制备：

[0010] (1) 将有机高分子树脂溶解在DMSO、DMAC、NMP、DMF中的一种或二种以上的溶剂中，在温度为10~80℃下充分搅拌2~48h制成均匀的共混溶液；其中有机高分子树脂浓度为5~60wt%；优选浓度为10~20wt%。

[0011] (2) 将过渡金属盐溶解在上述有机溶剂中形成均相的溶液，其中溶液的浓度为0.1mmol L⁻¹~100mmol L⁻¹；优选浓度为1~20mmol L⁻¹。

[0012] (3) 将步骤(1)制备的共混溶液倾倒在平板上，挥发溶剂0~60min，在-20~100℃温度下浸没于步骤(2)制备的过渡金属盐溶液中5s~10min，然后转移至树脂的不良溶剂中固化成离子传导膜；膜由皮层和大孔支撑层叠合组成，皮层厚度为10nm~500nm，皮层孔径为0.5-10nm，膜孔隙率为50~80%，膜厚度为30-120μm；

[0013] (4) 使用前浸泡于0.1~3mol L⁻¹的硫酸溶液中。

[0014] 所述有机高分子树脂为氨甲基化聚砜、芳羧酸功能化的聚砜、聚甲基丙烯酸甲酯或聚苯并咪唑中的一种或二种以上；所述有机溶剂为DMSO、DMAC、NMP、DMF中的一种或二种以上；所述过渡金属盐为铁盐、钴盐、镍盐、铜盐、锌盐、钯或银盐中的一种或二种以上；过渡金属盐阴离子为氯离子、醋酸根离子或硝酸根离子中的一种或二种以上；所述的不良溶剂为水、甲醇、乙醇或异丙醇中的一种或二种以上。

[0015] 所述离子传导膜可用于液流电池中，所述液流电池包括全钒液流电池、锌/溴液流电池、多硫化钠/溴液流电池、铁/铬液流电池、钒/溴液流电池或锌/铈液流电池，但也并不局限于这几种液流电池。

[0016] 本发明的有益成果：

[0017] 1. 本发明提供了一种制备离子传导膜的方法，利用配位相转化法，利用高分子聚合物与过渡金属离子间的配位反应，可以得到具有薄皮层和大孔支撑层的离子传导膜，而后浸泡于硫酸溶液中，配位化合物解离，释放金属离子形成空位。该空位可提供质子传输通道，保证膜具有高的离子传导性，同时空位体积小于活性物质的体积，可提高膜的离子选择性，从而实现传导性和选择性间的平衡。大孔支撑层使膜具有良好的机械性能，满足电池组装的需求。大孔支撑层使膜具有良好的机械性能，满足电池组装的需求。

[0018] 2. 本发明提供的离子传导膜的制备方法简单易行，容易实现大批量生产。

[0019] 3. 本发明采用的配位相转化法制备的离子传导膜，只需使用高分子、清洁溶剂、过渡金属盐，制备过程清洁环保。

[0020] 4. 本发明制备的离子传导膜应用在液流电池中，可以有效的实现不同离子的筛分传导，传导质子，阻碍正负极活性物质的交叉互混，得到优异的电池性能。本发明提供了一种离子传导膜在液流电池中的应用，特别是该类膜在全钒液流电池中的应用。

附图说明

[0021] 图1实施例2制备的离子传导膜表面(远离玻璃板侧)和截面的SEM图(a:所制备的膜的表面SEM图;b:所制备的膜的截面SEM图)

[0022] 图2配位相转化法制备的离子传导膜的钒渗透测试

[0023] 图3配位相转化法制备的离子传导膜的面电阻测试

[0024] 图4配位相转化法制备的离子传导膜在80mA cm⁻²的条件下的单电池性能测试

具体实施方式

[0025] 下面的实施例是对本发明的进一步说明,而不是限制本发明的范围。

[0026] 对比例1

[0027] 7.4986g聚苯并咪唑(PBI)溶于42.5012g的DMAc中,室温搅拌48小时,形成的聚合物溶液,平铺于玻璃板,挥发溶剂5秒,然后将玻璃板转移至盛有25℃去离子水的水槽中并完全浸没,得到均相的聚苯并咪唑膜,得到具有皮层和大孔支撑层的离子传导膜,皮层厚度为500±5nm,皮层孔径为100-200nm,膜孔隙率为80%。

[0028] 实施例1

[0029] 2.4992g聚苯并咪唑(PBI)溶于47.5002gDMAc中,室温搅拌48小时,形成聚合物溶液。将8.5242g二水合氯化铜(CuCl₂·2H₂O)溶解在500ml DMAc中形成均相的溶液,将聚合物溶液平铺于玻璃板上,挥发溶剂5s,然后将玻璃板浸没于CuCl₂的DMAc溶液中10min,然后转移至盛有25℃去离子水的水槽中并完全浸没直至固化成膜,得到具有皮层和大孔支撑层的离子传导膜,皮层厚度为428±5nm,皮层孔径约0.5-5nm,膜孔隙率约为56%,膜厚度50±5μm。使用前浸泡于0.5mol L⁻¹的硫酸溶液中。

[0030] 实施例2

[0031] 7.5006g聚苯并咪唑(PBI)溶于42.4993g DMAc中,室温搅拌48小时,形成的聚合物溶液。将0.8482g二水合氯化铜(CuCl₂·2H₂O)溶解在500ml DMAc中形成均相的溶液,将聚合物溶液平铺于玻璃板上,挥发溶剂5s,然后将玻璃板浸没于CuCl₂的DMAc溶液中5s,然后转移至盛有25℃去离子水的水槽中并完全浸没直至固化成膜,得到具有超薄皮层和大孔支撑层的离子传导膜,皮层厚度为80±5nm,皮层孔径0.5-5nm,孔隙率约为76%,膜厚度65±5μm。使用前浸泡于0.5mol L⁻¹的硫酸溶液中。

[0032] 实施例3

[0033] 12.5006g芳羧酸功能化的聚砜溶于37.4993g DMAc中,室温搅拌48小时,形成的聚合物溶液。将0.8490g硝酸银(AgNO₃)溶解在500ml DMAc中形成均相的溶液,将聚合物溶液平铺于玻璃板上,挥发溶剂5s,然后将玻璃板浸没于AgNO₃的DMAc溶液中1min,然后转移至盛有25℃乙醇的水槽中并完全浸没直至固化成膜,得到具有超薄皮层和大孔支撑层的离子传导膜。使用前浸泡于0.5mol L⁻¹的硫酸溶液中。膜皮层厚度为125±5nm,皮层孔径为5-10nm,膜孔隙率为72%,膜厚度为60±5μm。

[0034] 实施例4

[0035] 10.0006g氨甲基化聚砜的聚砜溶于39.9993g DMAc中,室温搅拌48个小时,形成的聚合物溶液。将1.1883g六水合二氯化镍(NiCl₂·6H₂O)溶解在500ml DMAc中形成均相的溶液,将聚合物溶液平铺于玻璃板上,挥发溶剂5s,然后将玻璃板浸没于NiCl₂的DMAc溶液中1min,然后转移至盛有25℃乙醇的水槽中并完全浸没直至固化成膜,得到具有超薄皮层和大孔支撑层的离子传导膜。使用前浸泡于0.5mol L⁻¹的硫酸溶液中。膜皮层厚度为128±5nm,皮层孔径为0.5-5nm,膜孔隙率为65%,膜厚度为60±5μm。

[0036] 实施例5

[0037] 4.0012g聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)溶于35.9984g,室温搅拌48个小时,形成的聚合物溶液。将1.1558g硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解在500ml DMAc中形成均相的溶液,将聚合物溶液平铺于玻璃板上,挥发溶剂5s,然后将玻璃板浸没于 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 的DMAc溶液中1min,然后转移至盛有25℃去离子水的水槽中并完全浸没直至固化成膜,得到具有超薄皮层和大孔支撑层的离子传导膜。使用前浸泡于 0.5mol L^{-1} 的硫酸溶液中。膜皮层厚度为 $136 \pm 5\text{nm}$,皮层孔径为1-5nm,膜孔隙率为58%,膜厚度为 $65 \pm 5\mu\text{m}$ 。

[0038] 利用配位相转化法制备的离子传导膜组装全钒液流电池,其中催化层为活性炭毡,双极板为石墨板,膜有效面积为 48cm^2 ,电流密度为 $80\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,电解液中钒离子浓度为 1.50mol L^{-1} , H_2SO_4 浓度为 3mol L^{-1} 。

[0039] 图1a为实施例2所制备的离子传导膜的表面形貌图,从图中可以看出,其表面是相对致密且相对平整的。图1b为实施例2所制备的离子传导膜的截面形貌图。其具有小孔径的薄皮层结构,皮层厚度为 $80 \pm 5\text{nm}$,皮层孔径0.5-5nm,经测定该膜的孔隙率为76%。而对比例1所制备的离子传导膜的皮层厚度为 $500 \pm 5\text{nm}$,皮层孔径100-200nm,膜孔隙率为80%。该结果证明利用配位相转化法,利用高分子聚合物与过渡金属离子间的配位反应,可以得到孔径更小、厚度更薄的皮层结构。

[0040] 从图4可以看出,实施例2所制备的离子传导膜组装的全钒液流电池同时具有高的库伦效率和电压效率。这是由于将平铺有PBI溶液的玻璃板转移至 CuCl_2 的DMAc溶液时,PBI中的含氮基团与 Cu^{2+} 发生配位反应,形成不溶于DMAc的配位化合物。因此形成超薄皮层结构。转移至水中后,形成大孔支撑层。而后,将配位相转化法制备的离子传导膜浸泡于硫酸溶液中,配位化合物解离,释放金属离子形成空位。该空位可提供质子传输通道,保证膜具有高的离子传导性,同时空位体积小于水和钒离子的体积,可以有效的实现不同离子的筛分传导,可提高膜的离子选择性,从而实现传导性和选择性间的平衡。因此其组装的全钒液流电池同时具有高的库伦效率和电压效率。大孔支撑层使膜具有良好的机械性能,满足电池组装的需求。

[0041] 将对比例1和配位相转化法制备的离子传导膜在硫酸溶液中充分浸泡后,进行钒渗透、面电阻和单电池性能测试,结果分别列于图2、图3和图4。虽然对比例1(皮层厚度为 $500 \pm 5\text{nm}$)和实施例1(皮层厚度为 $428 \pm 5\text{nm}$)制备的离子传导膜具有相近的皮层厚度,但实施例1阻钒性能远大于对比例1,这是因于配位相转化法制备的离子传导膜的皮层(皮层孔径0.5-5nm)远小于直接的浸没相转化法制备的膜(皮层孔径100-200nm)。说明配位相转化法制备的离子传导膜具有更小的孔径,更适用于液流电池体系。

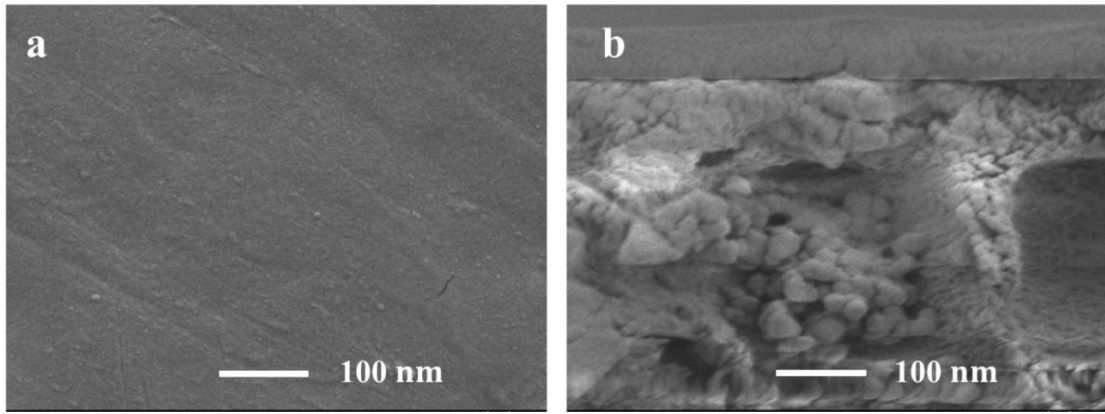


图1

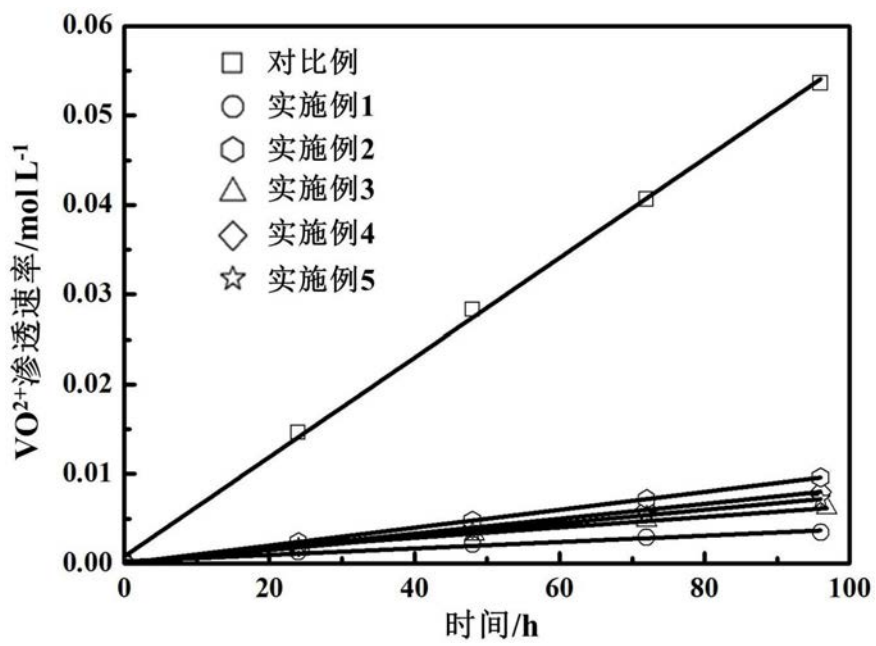


图2

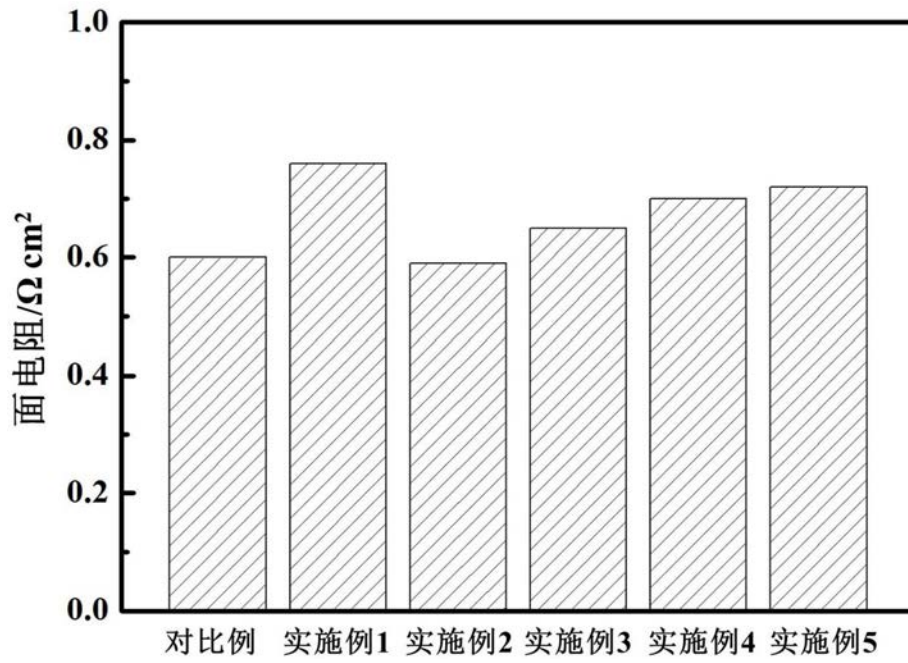


图3

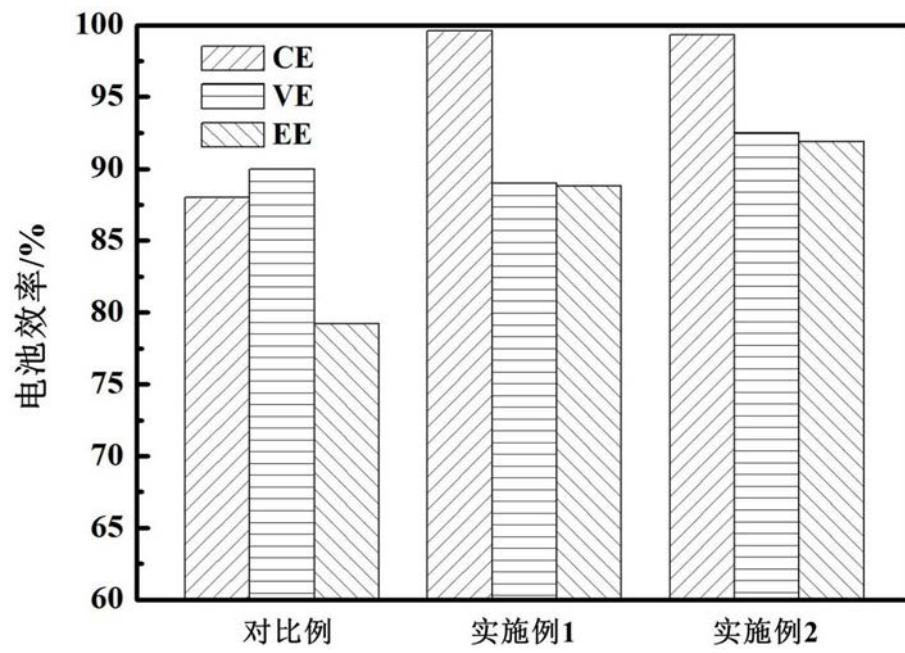


图4