



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110957514 A

(43)申请公布日 2020.04.03

(21)申请号 201911226763.7

(22)申请日 2019.12.04

(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 李全龙 马相坤 王良 汪平
江杉 张华民

(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 毕进

(51)Int.Cl.

H01M 8/1018(2016.01)

H01M 8/1069(2016.01)

H01M 8/18(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

强疏水性离子交换膜及其制备方法和应用

(57)摘要

强疏水性离子交换膜及其制备方法和应用,属于高分子膜材料领域,要点是通过将疏水性气相二氧化硅通过硅氧烷稳定剂的作用加入到全氟磺酸树脂溶液中,通过流延浇铸法制备离子交换膜。效果是该离子交换膜具有很强的表观疏水性,水滴可以在膜表面自由滚动,呈现典型的“荷叶效应”。通过将强疏水性的膜引入到全钒液流电池体系中来,可以大幅度降低水和钒离子通过离子交换膜的迁移速率,提高电池的库仑效率,并且降低离子交换膜的溶胀率。

1. 一种强疏水性离子交换膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - S1. 将疏水性气相二氧化硅分散于全氟磺酸树脂溶液中得到铸膜液;
 - S2. 得到的铸膜液平铺于光滑玻璃板表面,并通过流延浇铸法制备离子交换膜。
2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,还包括步骤:
 - S3. 将制备的离子交换膜在稀硫酸中浸泡过夜,然后用去离子水冲洗处理,制得强疏水性离子交换膜。
3. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述步骤S1中,将疏水性气相二氧化硅分散于全氟磺酸树脂溶液中后,在溶液中加入硅氧烷作为稳定剂,搅拌直至体系完全透明而得到铸膜液。
4. 如权利要求3所述的方法,其特征在于,全氟磺酸树脂溶液的溶剂为二甲基亚砜、N,N'-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基乙酰胺中的一种,全氟磺酸树脂溶液的浓度为5-20wt%,疏水性气相二氧化硅的质量为全氟磺酸树脂溶液中全氟磺酸树脂含量的2-8wt%,硅氧烷用量与疏水性气相二氧化硅质量比值为(0.5-1.5):1。
5. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,硅氧烷稳定剂的结构为 $C_nH_{2n-1}-Si(OCH_3)_3$ 或 $C_nH_{2n-1}-Si(OCH_2CH_3)_3$,其中n=2,3或4。
6. 权利要求1-5任一种方法所制备的强疏水性离子交换膜。
7. 权利要求6所述的强疏水性离子交换膜在液流电池中的应用。
8. 权利要求6所述的强疏水性离子交换膜在全钒液流电池中提高阻钒效果的应用。

强疏水性离子交换膜及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于高分子膜材料领域,具体涉及强疏水性离子交换膜及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 离子交换膜是全钒液流电池系统的关键部件,其作用主要为隔绝正负极电解液,并且导通离子使电池形成完整的闭合回路。目前为止,全钒液流电池系统使用的离子交换膜主要为全氟磺酸类的离子交换膜,由于生产该膜的原料昂贵,合成技术路线复杂,因此价格高昂,因此大量科研工作者试图通过将破损的废膜、边角料膜以及使用过的离子交换膜经一定手段处理后,溶解在特定溶剂中,制备全氟磺酸树脂溶液,来重铸离子交换膜。与此同时,全氟磺酸离子交换膜并非为全钒液流电池体系专门设计,因此,除了价格高昂之外,较高的钒迁移率和水迁移率也是全氟磺酸离子交换膜主要弊病。因此通过全氟磺酸树脂溶液制备一种高阻钒效果、低水迁移率的离子交换膜成为了主要方向。

[0003] 本发明通过将疏水性气相二氧化硅引入到全氟磺酸树脂离子交换膜体系中来,大幅度提高离子交换膜表观疏水性,使其水迁移率大幅度降低,降低膜溶胀率,阻钒效果优异,提高电池的库仑效率。

发明内容

[0004] 为弥补现有技术的不足,本发明提供一种较为简便的强疏水性离子交换膜的制备方法,该方法制备的离子交换膜具有较强的表观疏水性,从而降低钒电池中水迁移率,降低膜溶胀率,提高阻钒效果,提高电池的库仑效率。

[0005] 本发明技术方案如下,强疏水性离子交换膜的制备方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 将疏水性气相二氧化硅分散于的全氟磺酸树脂溶液中,并加入一定量的硅氧烷作为稳定剂,强烈搅拌直至体系完全透明;

[0007] (2) 将(1)得到的溶液平铺于水平玻璃板上,通过流延浇铸法制备离子交换膜;

[0008] (3) 将(2)中的离子交换膜在稀硫酸中浸泡过夜,然后用去离子水冲洗后,制得本发明所属的强疏水性离子交换膜。

[0009] 所述全氟磺酸树脂溶液的浓度为5-20wt%;所述全氟磺酸树脂溶液的溶剂为二甲基亚砜、N,N'-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基乙酰胺中的一种;所述疏水性气相二氧化硅的质量为全氟磺酸树脂溶液中全氟磺酸树脂含量的2-8wt%;所述硅氧烷稳定剂的结构为 $C_nH_{2n-1}-Si(OCH_3)_3$ 或 $C_nH_{2n-1}-Si(OCH_2CH_3)_3$,其中 $n=2,3$ 或 4 ,其用量与疏水性气相二氧化硅质量比值为(0.5-1.5):1。

[0010] 作为优选,本发明所述的疏水性气相二氧化硅为广州吉必盛科技实业有限公司生产的HB系列的疏水性气相二氧化硅;

[0011] 作为优选,所述HB系列疏水性气相二氧化硅型号为HB-215。

[0012] 气相二氧化硅与传统的二氧化硅及其纳米粒子有很大的不同,传统二氧化硅及其

纳米粒子仅为其外观形貌及其尺寸上较特殊,但是二氧化硅的本身分子结构没有改变;而气相二氧化硅,特别是疏水性气相二氧化硅是通过利用氯硅烷在氢氧火焰中高温水解制得(也称白炭黑)并且在表面连接不水解的甲基等基团制备而成,其亲水性可大幅度降低。

[0013] 所述硅氧烷作为稳定剂可以提高疏水性气相二氧化硅在全氟磺酸树脂溶液中的溶解性和稳定性,利于形成均一溶液。

[0014] 所述稀硫酸的浸泡过夜的作用是使膜表面残余的硅氧烷在酸性条件下充分水解,其浓度不做具体要求。

[0015] 本发明的另一个目的是保护上述方法所制备的强疏水性离子交换膜。

[0016] 本发明的第三个目的是保护上述方法所制备的强疏水性离子交换膜在液流电池中的应用。

[0017] 本发明的第四个目的是保护上述方法所制备的强疏水性离子交换膜在全钒液流电池中的应用。

[0018] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0019] (1) 本发明提供一种通过全氟磺酸树脂溶液制备强疏水性离子交换膜的新方法,该方法制备工艺简单,所用辅料价格低廉,适合大规模生产;

[0020] (2) 本发明所制备的强疏水性离子交换膜具有较强的表观疏水性,水滴和硫酸体系钒电解液液滴可以在膜表面自由滚动,呈现典型的“荷叶效应”;

[0021] (3) 将强疏水性的膜引入到全钒液流电池体系中来,可以大幅度降低水和钒离子通过离子交换膜的迁移速率,提高电池的库仑效率,并且降低离子交换膜的溶胀率。

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为常规方法,所用实验器材、材料、试剂等均可从化学公司或供应厂商购买。

[0023] 本发明中接触角测试使用的仪器为德国dataphysics公司生产的OCA50AF 全自动光学接触角测试仪,测试结果中,接触角越大,说明表观疏水性越好。

[0024] 离子交换膜的溶胀率(或称尺寸变化率)参照中华人民共和国能源行业标准 NB/T 42080-2016《全钒液流电池用离子传导膜测试方法》中尺寸变化率的测试方法进行测试。

[0025] 离子交换膜的全钒液流电池性能测试条件:在电流密度为 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 条件下进行充放电实验,充电至 1.55V ,放电至 1.00V ,使用北京晶龙特碳科技有限公司生产的石墨碳毡作为反应电极,电极有效工作面积为 48cm^2 ,正负极电解液分别为 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 和 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 的硫酸溶液,其电池工作温度为 37°C 。

[0026] 电池的自放电时间测试是将电池充电至 1.55V 时,将外界液路与电池断开,电池电压降至 1.20V 所用的时间,由于电池自放电主要是钒离子通过离子膜迁移造成的,因此,可以通过自放电来判断离子交换膜的阻钒能力,即自放电时间越长,阻钒效果越好。

[0027] 实施例1

[0028] 将 5g 疏水性气相二氧化硅(HB-215)、 5g 乙烯基三乙氧基硅烷分散于 1000g 全氟磺酸树脂的二甲基亚砷溶液(浓度 $10\text{wt}\%$)中,用分散机分散,直至溶液呈均一透明体系,形成铸膜液;然后将所得到的铸膜液平铺于光滑玻璃板表面,通过流延浇铸法制备厚度为 $50\mu\text{m}$

的离子交换膜；最后将所制得的离子交换膜浸泡在2mol/L的稀硫酸中过夜，取出用去离子水清洗表面，制得本发明所述的强疏水性离子交换膜。

[0029] 本实施例中，疏水性气相二氧化硅的质量为全氟磺酸树脂质量的5%，硅氧烷的质量与疏水性气相二氧化硅的质量比为1:1。

[0030] 实施例2

[0031] 将全氟磺酸树脂的二甲基亚砷溶液的浓度由10wt%变为5wt%，其他物质用量均按照实施例1的比例，制得厚度为50um的强疏水性离子交换膜。

[0032] 实施例3

[0033] 将全氟磺酸树脂的二甲基亚砷溶液的浓度由10wt%变为20wt%，其他物质用量均按照实施例1的比例，制得厚度为50um的强疏水性离子交换膜。

[0034] 实施例4

[0035] 将2g疏水性气相二氧化硅(HB-215)、1g乙烯基三乙氧基硅烷分散于1000g全氟磺酸树脂的二甲基亚砷溶液(浓度10wt%)中，用分散机分散，直至溶液呈均一透明体系，形成铸膜液；然后将所得到的铸膜液平铺于光滑玻璃板表面，通过流延浇铸法制备厚度为50um的离子交换膜；最后将所制得的离子交换膜浸泡在2mol/L的稀硫酸中过夜，取出用去离子水清洗表面，制得本发明所述的强疏水性离子交换膜。

[0036] 本实施例中，疏水性气相二氧化硅的质量为全氟磺酸树脂质量的2%，硅氧烷的质量与疏水性气相二氧化硅的质量比为0.5:1。

[0037] 实施例5

[0038] 将8g疏水性气相二氧化硅(HB-215)、12g乙烯基三乙氧基硅烷分散于1000g全氟磺酸树脂的二甲基亚砷溶液(浓度10wt%)中，用分散机分散，直至溶液呈均一透明体系，形成铸膜液；然后将所得到的铸膜液平铺于光滑玻璃板表面，通过流延浇铸法制备厚度为50um的离子交换膜；最后将所制得的离子交换膜浸泡在2mol/L的稀硫酸中过夜，取出用去离子水清洗表面，制得本发明所述的强疏水性离子交换膜。

[0039] 本实施例中，疏水性气相二氧化硅的质量为全氟磺酸树脂质量的8%，硅氧烷的质量与疏水性气相二氧化硅的质量比为1.5:1。

[0040] 实施例6

[0041] 将稳定剂由乙烯基三乙氧基硅烷换为异丙基三甲氧基硅烷、全氟磺酸树脂溶液的溶剂由二甲基亚砷换为N,N'-二甲基甲酰胺，其他同实施例1一致。

[0042] 实施例7

[0043] 将稳定剂由乙烯基三乙氧基硅烷换为异丁基三乙氧基硅烷、全氟磺酸树脂溶液的溶剂由二甲基亚砷换为N,N'-二甲基乙酰胺，其他同实施例1一致。

[0044] 对比例1

[0045] 不向体系中加入疏水性气相二氧化硅，其他条件与实施例1保持一致，制备50um的离子交换膜。

[0046] 表1实施例1-7和对比例1所制备的离子交换膜的性能数据

编号	接触角 (°)	溶胀率 (%)	库仑效率 (%)	自放电时间 (h)
实施例 1	100.2	0.75	96.4	31.9
实施例 2	99.6	0.70	96.8	31.8
[0047] 实施例 3	101.1	0.75	96.9	32.6
实施例 4	93.5	1.23	95.9	25.4
实施例 5	108.5	0.11	97.6	35.6
实施例 6	99.5	0.79	96.5	32.4
实施例 7	100.1	0.76	96.5	32.9
[0048] 对比例 1	83.2	3.56	95.4	16.8
Nafion212	82.5	3.84	95.1	16.5

[0049] 从表1中的实施例和对比例数据可以看出,掺入疏水性气相二氧化硅的离子交换膜上水滴的接触角有显著提高,溶胀率显著下降,并且电池性能中库仑效率显著提升,自放电时间显著延长,这说明将疏水性气相二氧化硅的引入显著提高了离子交换膜的疏水性和阻钌性能,并且从实施例1,4,5可以看出,全氟磺酸树脂中掺加的疏水性气相二氧化硅的量越多,其疏水效果越明显。通过实施例1,2 和3可以看出,膜表面的疏水性仅与膜中掺加入的疏水性气相二氧化硅的比例有关,比例相同条件下,其性能相近;通过实施例1,6和7可以看出,使用不同溶剂的全氟磺酸树脂溶液时,利用不同的稳定剂可以使膜性能达到相似的效果。

[0050] 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。