



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116864724 A

(43) 申请公布日 2023. 10. 10

(21) 申请号 202311044885.0

(22) 申请日 2023.08.18

(71) 申请人 大连融科储能技术发展有限公司  
地址 116023 辽宁省大连市高新技术产业  
园区信达街22号

(72) 发明人 吴琼 江杉 王紫雪 李全龙  
冯伟

(74) 专利代理机构 大连智高专利事务所(特殊  
普通合伙) 21235  
专利代理师 胡景波

(51) Int. Cl.  
H01M 8/0239 (2016.01)  
H01M 8/18 (2006.01)

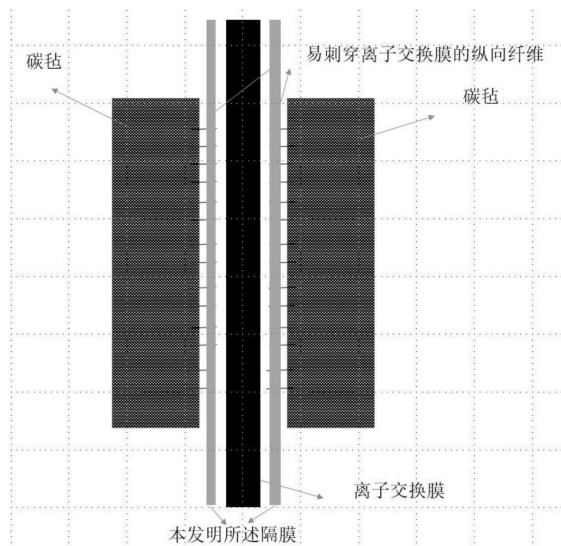
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种保护液流电池中离子交换膜的隔膜及其应用

(57) 摘要

本发明属于液流电池技术领域,公开了一种保护液流电池中离子交换膜的隔膜及其应用,隔膜主要成分为磺化多孔隔膜,所述磺化多孔隔膜为聚乙烯多孔隔膜、聚乙烯陶瓷多孔隔膜、聚丙烯多孔隔膜、聚丙烯陶瓷多孔隔膜,或其他类型塑料多孔隔膜,液流电池和电堆中,在离子交换膜与碳毡电极之间添加本发明所述隔膜,该隔膜尺寸可以与碳毡电极尺寸一致,或与离子交换膜的尺寸一致,组装电池或电堆时同离子交换膜一同密封。本发明制备的多孔隔膜制备方法、裁剪与组装电池或电堆过程简单;液流电池和电堆在较高的压缩比下,具有良好的电池效率。



1. 一种保护液流电池中离子交换膜的隔膜,其特征是,主要成分为磺化多孔隔膜。
2. 如权利要求1所述的一种保护液流电池中离子交换膜的隔膜,其特征是,所述多孔隔膜为锂离子电池领域用多孔隔膜、钠离子电池领域用多孔隔膜或其他类型符合参数性能要求的多孔隔膜。
3. 如权利要求1所述的一种保护液流电池中离子交换膜的隔膜,其特征是,所述磺化多孔隔膜为聚乙烯多孔隔膜、聚乙烯陶瓷多孔隔膜、聚丙烯多孔隔膜、聚丙烯陶瓷多孔隔膜中的任意一种。
4. 如权利要求1所述的一种保护液流电池中离子交换膜的隔膜,其特征是,所述磺化使用浓硫酸、氯磺酸或发烟硫酸。
5. 如权利要求1所述的一种保护液流电池中离子交换膜的隔膜,其特征是,所述磺化多孔隔膜的孔径范围为 $0.2-6\mu\text{m}$ ,孔密度为 $1010-1020$ 个/ $\text{cm}^2$ 以上,酸容量为 $0.9\text{mmol/g}$ 以上。
6. 一种包含权利要求1所述的保护液流电池中离子交换膜的隔膜的液流电池,其特征是,液流电池和电堆中,在离子交换膜与碳毡电极之间添加所述隔膜,隔膜尺寸与碳毡电极尺寸一致,或与离子交换膜的尺寸一致,组装电池或电堆时同离子交换膜一同密封。
7. 如权利要求1所述的保护液流电池中离子交换膜的隔膜在液流电池中的应用。

## 一种保护液流电池中离子交换膜的隔膜及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于液流电池技术领域,公开了一种保护液流电池中离子交换膜的隔膜及其应用。

### 背景技术

[0002] 在液流电池领域中,全氟磺酸离子交换膜是使用最为广泛的离子交换膜,虽然其具有良好的抗腐蚀性,但是在液流电池中,离子交换膜很容易被靠近膜侧电极的纵向碳纤维刺穿,这也就限制了全钒液流电池在高压压缩比下的库仑效率。因此,保护离子交换膜在较高电极压缩比条件下不被电极纵向碳纤维刺穿,并且提高电池库仑效率,成为科研工作者研究的热点之一。

[0003] 中国专利CN 115714185 A提供了一种在碳毡和离子交换膜之间添加碳布的结构来保护离子交换膜,但这种方法增加了电极的厚度,会提高电池的欧姆内阻;中国专利CN 108905645A提供了一种采用相分子转化法在在离子交换膜表面形成或涂覆成膜来保护离子交换膜的方法,该方法会影响离子交换膜表面的磺酸结构,会影响离子交换膜的质子传输效率。

### 发明内容

[0004] 为弥补现有技术的不足,本发明提供了一种保护液流电池中离子交换膜的方法,该方法可以在保证碳毡电极高压压缩比的前提下,保护离子交换膜不被膜侧碳毡纵向纤维刺穿,并且电池具有较高的库仑效率和能量效率。

[0005] 本发明技术方案如下:

[0006] 一种保护液流电池中离子交换膜的隔膜,其主要成分为磺化多孔隔膜。

[0007] 进一步的,所述磺化多孔隔膜为聚乙烯多孔隔膜、聚乙烯陶瓷多孔隔膜、聚丙烯多孔隔膜、聚丙烯陶瓷多孔隔膜,或其他类型塑料多孔隔膜。

[0008] 进一步的,本发明所述多孔隔膜可以是锂离子电池、钠离子电池等领域用多孔隔膜,也可以是本发明所保护的其他类型符合参数性能要求的多孔隔膜。

[0009] 进一步的,本发明通过使用浓硫酸、氯磺酸或发烟硫酸等磺化途径制备而成,具体磺化过程不做限制,典型磺化方法可参考文献“冯杰等,磺化反应对聚丙烯膜亲水性改善,塑料,2010,39(5),28-30”;

[0010] 进一步的,所述磺化多孔隔膜的孔径范围为0.2-6 $\mu\text{m}$ ,孔密度为1010-1020个/ $\text{cm}^2$ 以上,酸容量为0.9mmol/g以上;

[0011] 在此值得说明的是,多孔隔膜孔径越大,孔密度越大、酸容量越大,氢质子穿过多孔隔膜阻碍越小,有助于减少对质子从电池正极到负极的传输影响。但是多孔隔膜孔径不宜过大,因为碳毡中碳纤维的直径通常大于6 $\mu\text{m}$ ,因此选择孔径上限为6 $\mu\text{m}$ ,否则会带来碳毡纵向纤维穿刺过隔膜的风险。

[0012] 一种包含上述保护隔膜的液流电池,其主要特征为在液流电池和电堆中,在离子

交换膜与碳毡电极之间添加本发明所述隔膜,该隔膜尺寸可以与碳毡电极尺寸一致,或与离子交换膜的尺寸一致,组装电池或电堆时同离子交换膜一同密封。

[0013] 本发明的第三个目的是保护本发明所述隔膜在液流电池中的应用。

[0014] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0015] (1) 本发明采用磺化后的多孔隔膜置于电极与离子交换膜中间,保护离子交换膜的液流电池或电堆的结构;

[0016] (2) 本发明制备的多孔隔膜制备方法、裁剪与组装电池或电堆过程简单;

[0017] (3) 本发明液流电池和电堆在较高的压缩比下,具有良好的电池效率。

## 附图说明

[0018] 图1是原有电池离子交换膜结构图;

[0019] 图2是本发明增加隔膜后的电池离子交换膜结构图。

## 具体实施方式

[0020] 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购买或按照文献合成。

[0021] 本发明中实施例应用于液流电池中,选取常见的全钒液流储能电池作为样例进行阐述,但并不限制本发明所述碳毡在其他液流电池中的应用。

[0022] 全钒液流储能电池单电池性能测试条件: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 $1.55\text{V}$ ,放电至 $1.00\text{V}$ ,使用辽阳金谷炭材料股份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 $48\text{cm}^2$ ,Nafion 212离子膜,本发明为了突出特性,使用全钒液流电池举例,其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,电池工作温度为 $37^\circ\text{C}$ ,所得到的单电池性能为组装单电池后进行充放电试验后第五循环的数据。

[0023] 隔膜的单电池性能测试:在电池组装过程中,将实施例或对比例中得到的隔膜,置于离子交换膜与碳毡之间,其尺寸与碳毡电极尺寸一致(或与离子交换膜的尺寸一致,组装电池时同离子交换膜一同密封,并不会由此差异带来的单电池结果不同)。

[0024] 本发明中离子交换膜的离子交换容量的测试方法按照国家标准GB/T20042.3-2009《质子交换膜燃料电池质子交换膜测试方法》执行,所得的离子交换当量的倒数即为离子交换容量值。

[0025] 实施例1

[0026] 使用平均孔径为 $0.2\mu\text{m}$ ,孔密度为 $10.12^{17}$ 个/ $\text{cm}^2$ 的聚乙烯隔膜进行磺化,磺化后其酸容量为 $0.93\text{mmol}/\text{g}$ ,得到本发明所述保护液流电池膜的隔膜。

[0027] 实施例2

[0028] 使用平均孔径为 $3.1\mu\text{m}$ ,孔密度为 $10.35^{16}$ 个/ $\text{cm}^2$ 的聚乙烯隔膜进行磺化,磺化后其酸容量为 $0.90\text{mmol}/\text{g}$ ,得到本发明所述保护液流电池膜的隔膜。

[0029] 实施例3

[0030] 使用平均孔径为 $3.1\mu\text{m}$ ,孔密度为 $10.35^{16}$ 个/ $\text{cm}^2$ 的聚乙烯隔膜进行磺化,磺化后其酸容量为 $1.21\text{mmol}/\text{g}$ ,得到本发明所述保护液流电池膜的隔膜。

[0031] 实施例4

[0032] 使用平均孔径为 $3.1\mu\text{m}$ ,孔密度为 $10.35^{16}$ 个/ $\text{cm}^2$ 的聚乙烯隔膜进行磺化,磺化后其酸容量为 $1.55\text{mmol/g}$ ,得到本发明所述保护液流电池膜的隔膜。

[0033] 实施例5

[0034] 使用平均孔径为 $6.0\mu\text{m}$ ,孔密度为 $10.07^{15}$ 个/ $\text{cm}^2$ 的聚丙烯陶瓷隔膜进行磺化,磺化后其酸容量为 $0.92\text{mmol/g}$ ,得到本发明所述保护液流电池膜的隔膜。

[0035] 实施例6

[0036] 使用平均孔径为 $3.3\mu\text{m}$ ,孔密度为 $10.69^{12}$ 个/ $\text{cm}^2$ 的聚乙烯陶瓷隔膜进行磺化,磺化后其酸容量为 $1.23\text{mmol/g}$ ,得到本发明所述保护液流电池膜的隔膜。

[0037] 实施例7

[0038] 使用平均孔径为 $3.2\mu\text{m}$ ,孔密度为 $10.14^{15}$ 个/ $\text{cm}^2$ 的聚丙烯隔膜进行磺化,磺化后其酸容量为 $1.24\text{mmol/g}$ ,得到本发明所述保护液流电池膜的隔膜。

[0039] 实施例8

[0040] 使用平均孔径为 $2.9\mu\text{m}$ ,孔密度为 $10.38^{16}$ 个/ $\text{cm}^2$ 的聚丙烯陶瓷隔膜进行磺化,磺化后其酸容量为 $1.20\text{mmol/g}$ ,得到本发明所述保护液流电池膜的隔膜。

[0041] 对比例1

[0042] 使用平均孔径为 $0.11\mu\text{m}$ ,孔密度为 $10.22^{16}$ 个/ $\text{cm}^2$ 的聚乙烯隔膜进行磺化,磺化后其酸容量为 $1.22\text{mmol/g}$ ,得到本对比例所述隔膜。

[0043] 对比例2

[0044] 使用平均孔径为 $7.3\mu\text{m}$ ,孔密度为 $10.28^{16}$ 个/ $\text{cm}^2$ 的聚乙烯隔膜进行磺化,磺化后其酸容量为 $1.20\text{mmol/g}$ ,得到本对比例所述隔膜。

[0045] 对比例3

[0046] 使用平均孔径为 $3.0\mu\text{m}$ ,孔密度为 $10.31^9$ 个/ $\text{cm}^2$ 的聚乙烯隔膜进行磺化,磺化后其酸容量为 $1.24\text{mmol/g}$ ,得到本对比例所述隔膜。

[0047] 对比例4

[0048] 使用平均孔径为 $3.1\mu\text{m}$ ,孔密度为 $10.35^{16}$ 个/ $\text{cm}^2$ 的聚丙烯隔膜(未进行磺化)。

[0049] 将本发明实施例1-8与对比例1-4组装的全钒液流电池进行电池性能测试,测试结果如表1所示。

[0050] 表1实施例1-8与对比例1-4组装的全钒液流电池的性能数据表

编号	电池效率 (%)	
	CE	VE
实施例 1	95.4	89.1
实施例 2	95.5	89.9
实施例 3	95.8	90.8
实施例 4	95.7	91.4

[0051]

[0052]	实施例 5	95.5	91.2
	实施例 6	95.7	89.7
	实施例 7	95.6	90.7
	实施例 8	95.7	90.8
	对比例 1	92.6	87.4
	对比例 2	94.5	88.8
	对比例 3	93.9	88.2
	对比例 4	90.3	80.1

[0053] 从表1中可以看出,本发明磺化多孔隔膜置于液流电池的离子交换膜两侧、石墨碳毡电极与离子交换膜之间,对液流电池离子交换膜具有优秀的保护作用,并且具有较好的电池性能,这说明了本发明所制备的磺化多孔隔膜具有较好的离子交换能力和离子传导性,在合理的孔径、孔隙密度、酸容量范围内能够降低内阻提高电池电压效率。实施例1-8与对比对比例的实验数据相对比可知,多孔隔膜的孔径范围为0.2-5 $\mu\text{m}$ ,孔密度为10000个/ $\text{cm}^2$ 以上,在经酸磺化后,酸容量为0.9 $\text{mmol/g}$ 以上。

[0054] 表2实施例3与不加磺化多孔隔膜装的全钒液流电池不同压缩比下的性能数据表

编号	电池效率 (%)					
	压缩比 25%		压缩比 40%		压缩比 50%	
	CE	VE	CE	VE	CE	VE
实施例 3	95.8	89.8	94.9	90.1	94.8	91.4
不加磺化多孔隔膜	96.7	90.6	94.2	89.0	91.8	86.6

[0056] 通过提高电池压缩比,验证磺化多孔隔膜对离子交换膜的保护作用,对比压缩比分别为25%、40%、50%的全钒液流电池的电池性能,在较高的压缩比下,电池三大效率均保持在CE95.8%、VE89.8%。本发明所制备的磺化多孔隔膜保护离子交换膜不被石墨碳毡纤维刺穿,使单电池具有较高的库仑效率以及电压效率,实施例2与不添加磺化多孔隔膜的实验数据相对比可知,在磺化多孔隔膜的保护下,随电池压缩比的增加,电池的库伦效率与电压效率均有所增加,且100各循环后稳定性优异。反之,不添加磺化多孔隔膜的电池,随电池压缩比的增加,电池效率骤降。

[0057] 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。

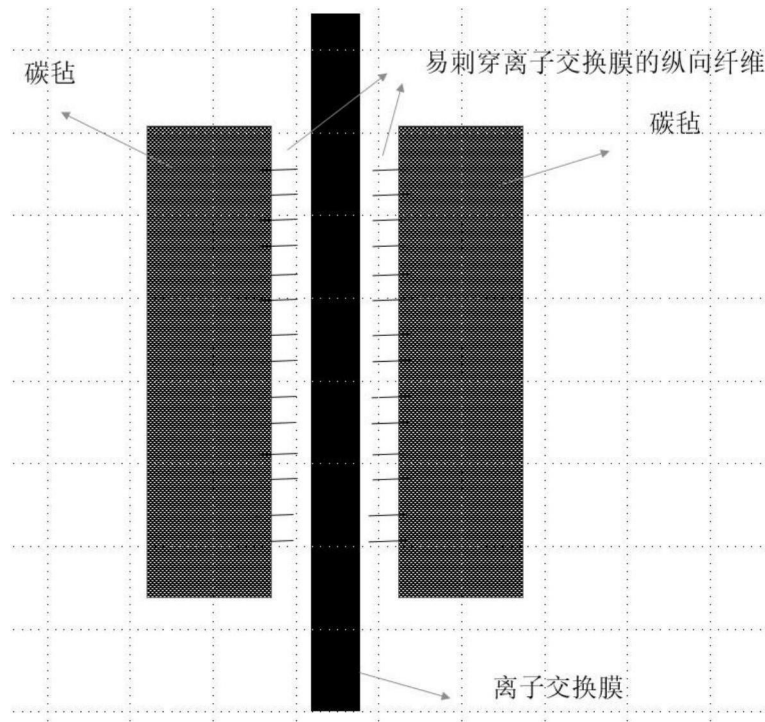


图1

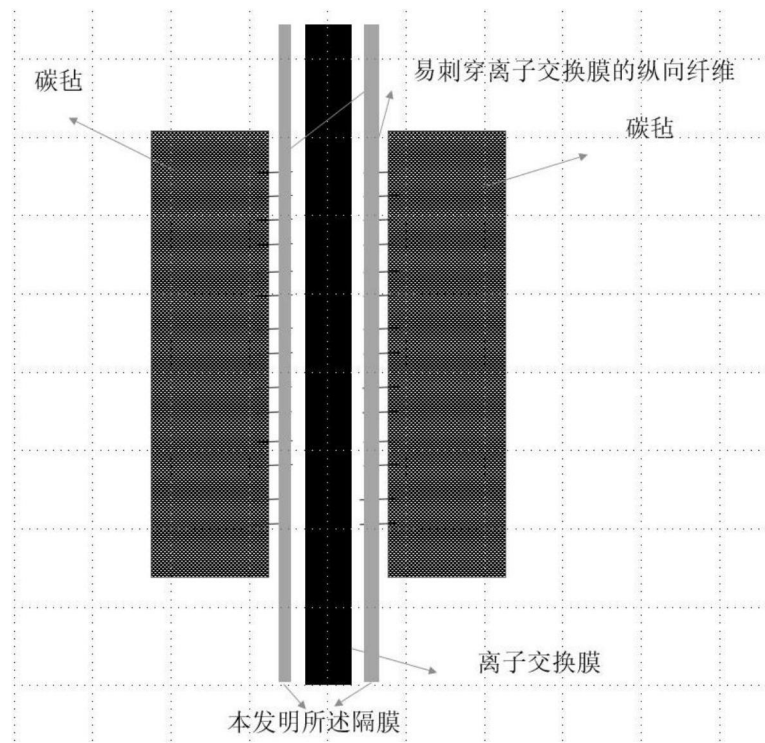


图2