



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117209646 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 12

(21) 申请号 202311231796.7

(22) 申请日 2023.09.22

(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 李全龙 刘宗浩 王世宇 仇进国
吴静波 鲁志颖 倪胜蓝 钱金宝

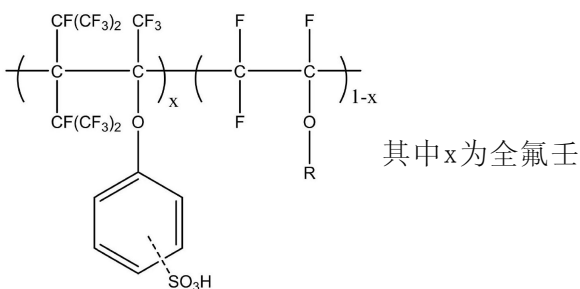
(74) 专利代理机构 大连智高专利事务所(特殊
普通合伙) 21235
专利代理师 胡景波

(51) Int. Cl.
C08F 216/14 (2006.01)
C08F 8/12 (2006.01)
H01M 8/18 (2006.01)
H01M 8/1041 (2016.01)

权利要求书1页 说明书5页

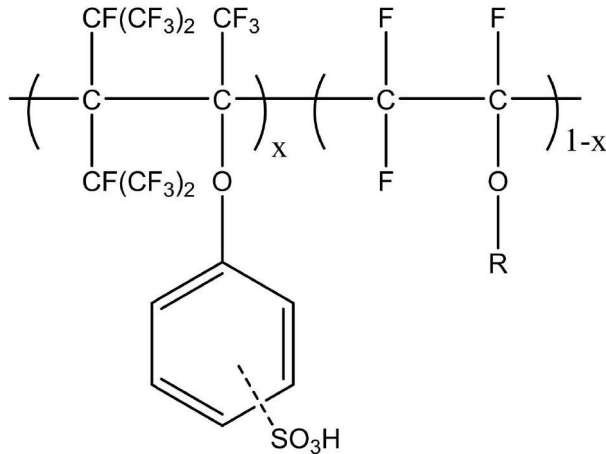
(54) 发明名称 池储能领域。
含氟离子交换膜及其在液流电池中的应用

(57) 摘要
本发明属于离子交换膜领域,公开了含氟离子交换膜及其在液流电池中的应用,含氟离子交换膜具有如下结构:



烯氧苯磺酸结构单元占聚合物分子链总聚合度的比例,x的取值范围:0.5≤x≤0.9,并且聚合物平均总聚合度应在2000以上,R为全氟烷基基团。组成本发明离子交换膜的聚合物分子具有相对较短的侧链结构,使得聚合物分子排列相对规整,因此赋予了离子交换膜良好机械性能和较高液流电池效率,具备优异的耐久性 or 耐腐蚀性等性能,可以替代现有的离子交换膜应用于液流电

1. 含氟离子交换膜,其特征在于,具有如下结构:



其中 x 为全氟壬烯氧苯磺酸结构单元占聚合物分子链总聚合度的比例, $0.5 \leq x \leq 0.9$,并且聚合物平均总聚合度在2000以上, R 为全氟烷基基团。

2. 根据权利要求1所述的含氟离子交换膜,其特征在于,所述全氟烷基基团为全氟甲基($-CF_3$)基团、全氟乙基($-C_2F_5$)基团和全氟丙基($-C_3F_7$)基团中的任意一种。

3. 根据权利要求1所述的含氟离子交换膜,其特征在于,所述聚合物通过全氟壬烯氧苯磺酸单体与全氟烷基乙烯基醚共聚而成。

4. 根据权利要求1所述的含氟离子交换膜,其特征在于,所述聚合物通过全氟壬烯氧苯磺酰氯与全氟烷基乙烯基醚共聚得到聚合物后,再经酸性条件下将磺酰氯基团水解制备而成。

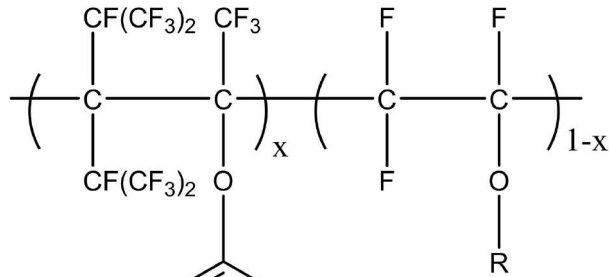
5. 根据权利要求3或4所述的含氟离子交换膜,其特征在于,所述聚合物进行聚合反应时压力3.5MPa以上。

6. 根据权利要求1所述的含氟离子交换膜,其特征在于,所述聚合物的制备方法为成膜法或溶液流延法。

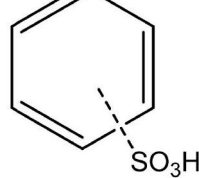
7. 根据权利要求1所述的含氟离子交换膜的应用,其特征在于,应用在液流电池体系。

8. 根据权利要求1所述的含氟离子交换膜的应用,其特征在于,应用在钒液流电池体系。

[0006] 含氟离子交换膜,其具有如下结构:



[0007]



[0008] 其中 x 为全氟壬烯氧苯磺酸结构单元占聚合物分子链总聚合度的比例,有 $0.5 \leq x \leq 0.9$,并且聚合物平均总聚合度应在2000以上;(注:各结构单元聚合度可由聚合物的分子量与 ^{19}F NMR核磁共振波谱数据共同确定,在此不赘述。)

[0009] R为全氟烷基基团,优选全氟甲基($-\text{CF}_3$)基团、全氟乙基($-\text{C}_2\text{F}_5$)基团和全氟丙基($-\text{C}_3\text{F}_7$)基团。

[0010] 进一步的,组成该离子交换膜的聚合物分子是通过全氟壬烯氧苯磺酸单体与全氟烷基乙烯基醚共聚而成;或通过全氟壬烯氧苯磺酰氯与全氟烷基乙烯基醚共聚得到聚合物后,再经酸性条件下将磺酰氯基团水解制备而成。值得说明的是,全氟烷基乙烯基醚单体常温常压下可能为气体状态或气液混合物状态,因此在实施聚合反应时,应优选考虑加压条件(压力根据所选择使用的全氟烷基乙烯基醚单体的性质选择,优选3.5MPa以上),使得全氟烷基乙烯基醚单体在反应温度下呈液态且充分溶解在聚合反应的溶剂中,保证全氟壬烯氧苯磺酸(或酰氯)单体与全氟烷基乙烯基醚单体充分混合共聚。

[0011] 进一步的,含氟离子交换膜,其可由上述组成离子交换膜的聚合物分子通过熔融挤出成膜法、溶液流延法等方法制备而成,在此不做限定。另外值得说明的是,本发明所选用的离子交换膜成膜方法的选择可以根据组成离子交换膜的聚合物分子的分子量或聚合度来合理进行筛选,通常来说,聚合物分子量或聚合度低,其在溶剂中的溶解性相对较好,比较适合利用溶液流延法制备离子交换膜;若聚合物分子量或聚合度较高,其在溶剂中的溶解性相对较差,因此不适合利用溶液流延法制备离子交换膜,可以选用熔融挤出成膜法。以上为本领域的常识知识,在此不多加赘述。

[0012] 本发明另一个目的是请求保护所述的含氟离子交换膜在液流电池中的应用,可以应用在所有钒液流电池体系,理论上也可以用在其他液流电池体系,在钒电池体系中可以提高膜的机械性能、液流电池效率以及耐久性。

[0013] 本发明的发明点是:通过将全氟壬烯氧苯磺酸单元与全氟烷基乙烯基醚单元进行搭配组合,得到的分子与全氟磺酸离子交换膜(Nafion膜)分子相比,侧链相对较短,结构相对规整(全氟磺酸离子交换树脂是具有侧链结构的全氟磺酸醚单体与无支链的四氟乙烯单体共聚而成,其聚合物结构不规整度较大),理论上讲,本发明所述含氟离子交换膜具有良好的结晶性能,分子排列紧密且致密,使得该膜具有良好的机械性能,与此同时,相对致密的分子结构使得所制备的膜材料具有阻隔和筛分较大水和离子半径的活性物质的

作用,但基本不会影响离子半径较小的氢离子(质子)的传导,赋予离子交换膜具有良好的离子选择性,在此基础上,对含有磺酸结构的全氟壬烯氧苯磺酸单元进行比例筛选优化,得到具有优异液流电池充放电性能(包括库仑效率和电压效率)的膜材料。对于不含有离子交换基团的全氟烷基乙烯基醚单元,其主要作用是减少全氟壬烯氧苯磺酸单元中全氟烷基和苯环位阻效应的影响,使单体聚合阻碍降低,促进聚合反应顺利进行。另外,离子交换膜分子主链上的全氟结构以及侧链的稳定的苯环结构保证了本发明所述含氟离子交换膜的耐化学腐蚀性和耐久性能。

[0014] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0015] (1) 本发明提供了一种具有全新结构组成的含氟离子交换膜,组成该离子交换膜的聚合物分子具有相对较短的侧链结构,使得聚合物分子排列相对规整,因此赋予了离子交换膜良好机械性能和较高液流电池效率。

[0016] (2) 本发明所制备的含氟离子交换膜优异的耐久性或耐腐蚀性等性能,可以替代现有的离子交换膜应用于液流电池储能领域。

具体实施方式

[0017] 为了更好的理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于以下几个实施例。以下实施例更加详细地描述了本发明中含氟离子交换膜及其在液流电池中的应用,并且这些实施例以说明的方式给出,但这些实施例不限制本发明的范围。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。

[0018] 离子膜的厚度由数显螺旋测微器进行测试,每个样品在不同位置测50个值求平均值;

[0019] 离子膜的拉伸强度、断裂伸长率的测试参照标准GB/T 1040.3-2006《塑料拉伸性能的测定第3部分:薄膜和薄片的试验条件》,将膜裁成宽度为10mm,夹具初始间距为50mm的条状,以200mm/min的拉伸速率进行实验;

[0020] 本发明实施例以典型的液流电池——全钒液流电池作为举例来对离子交换膜的液流电池性能进行评价,离子膜的全钒液流储能电池性能测试条件:在电流密度为80mA/cm²条件下进行充放电实验,充电至1.55V,放电至1.00V,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48cm²,正负极电解液分别为VO²⁺/VO₂⁺和V²⁺/V³⁺的硫酸溶液,电池工作温度为37℃。

[0021] 实施例1

[0022] 离子交换膜分子结构由对全氟壬烯氧苯磺酸单元和全氟甲基乙烯基醚单体结构单元组成,总聚合度为2108,全氟壬烯氧苯磺酸单元占总聚合度比例为0.52,通过溶液流延法制备厚度为50μm的离子交换膜。

[0023] 实施例2

[0024] 离子交换膜分子结构由对全氟壬烯氧苯磺酸单元和全氟乙基乙烯基醚单体结构单元组成,总聚合度为2234,全氟壬烯氧苯磺酸单元占总聚合度比例为0.54,通过溶液流延法制备厚度为50μm的离子交换膜。

[0025] 实施例3

[0026] 离子交换膜分子结构由对全氟壬烯氧苯磺酸单元和全氟异丙基乙烯基醚单体结构单元组成,总聚合度为2119,全氟壬烯氧苯磺酸单元占总聚合度比例为0.56,通过溶液流延法制备厚度为50 μm 的离子交换膜。

[0027] 实施例4

[0028] 离子交换膜分子结构由间全氟壬烯氧苯磺酸单元和全氟异丙基乙烯基醚单体结构单元组成,总聚合度为8965,全氟壬烯氧苯磺酸单元占总聚合度比例为0.73,通过溶液流延法制备厚度为50 μm 的离子交换膜。

[0029] 实施例5

[0030] 离子交换膜分子结构由间全氟壬烯氧苯磺酸单元和全氟异丙基乙烯基醚单体结构单元组成,总聚合度为15362,全氟壬烯氧苯磺酸单元占总聚合度比例为0.90,通过熔融挤出法制备厚度为50 μm 的离子交换膜。

[0031] 实施例6

[0032] 离子交换膜分子结构由对全氟壬烯氧苯磺酸单元和全氟异丙基乙烯基醚单体结构单元组成,总聚合度为26531,全氟壬烯氧苯磺酸单元占总聚合度比例为0.75,通过熔融挤出法制备厚度为50 μm 的离子交换膜。

[0033] 将本发明实施例1-6制备的含氟离子交换膜与市售Nafion 212离子交换膜,以全钒液流电池为例进行性能测试,测试结果如表1所示。

[0034] 表1实施例1-6以及市售Nafion 212离子交换膜的性能数据

编号	拉伸强度 (MPa)	钒电池效率 (%)		电压效率衰减 2% 所需的循环数
		库仑效率	电压效率	
实施例 1	34.5	96.5	91.0	4726
实施例 2	35.0	96.4	91.2	4669
实施例 3	35.4	96.0	91.3	4763
实施例 4	36.3	97.5	91.9	4669
实施例 5	37.5	96.3	91.3	4856
实施例 6	39.1	97.2	91.1	4703
Nafion 212 膜	24.6	95.2	90.6	4546

[0035] 从表1可以看出,本发明所制得的离子交换膜与相同厚度的Nafion212膜相比具有较好的拉伸强度,即具有较好的机械性能;从钒电池效率(库仑效率和电压效率)可以看出本发明制备的离子交换膜具有优异的离子选择性和较低的膜电阻;从电压效率衰减2%所需的循环数的数据来看,本发明所制备的离子交换膜具有较强的耐久性,其耐久性基本能超过Nafion212全氟磺酸离子交换膜,充分体现出发明所制备的含氟离子交换膜具有优异的耐久性和耐腐蚀性能。因此本发明制备的含氟离子交换膜具有优异的机械性能、良好的电池效率和耐久性以及耐腐蚀性,具有广泛的应用前景。

[0037] 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。