



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119419325 A

(43) 申请公布日 2025. 02. 11

(21) 申请号 202411582297.7

(22) 申请日 2024.11.07

(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 陶媛媛 倪胜蓝

(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 季婉

(51) Int. Cl.

H01M 8/18 (2006.01)

H01M 8/1039 (2016.01)

H01M 8/1025 (2016.01)

H01M 8/1032 (2016.01)

H01M 8/103 (2016.01)

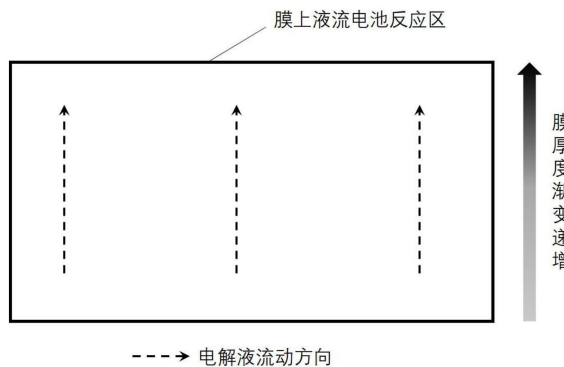
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种渐变厚度的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,公开了一种渐  
变厚度的离子交换膜及其在液流电池中的应  
用,在液流电池反应区内,离子交换膜厚度沿  
着电解液流动方向渐变递增。理论上讲,其  
膜最薄处和最厚处的厚度应无具体限制,其  
厚度范围应根据液流电池类型或电解液种  
类以及电池运行条件等进行综合确定。离子  
交换膜厚度可以根据液流电池反应特点,针  
对性的进行设计,有助于提高液流电池的  
综合能量效率;其制备方法与现有液流电  
池厚度均匀的膜制备方法相比,没有增加制  
膜成本,仅需对现有设备进行对应的微调和  
改造即可实现,所制备的膜具有更加优异  
的电池性能,可以替代现有的离子交换膜  
应用于液流电池储能领域。



1. 一种液流电池用离子交换膜,其特征在于,在液流电池反应区内,离子交换膜厚度沿着电解液流动方向渐变递增。

2. 根据权利要求1所述的液流电池用离子交换膜,其特征在于,构成离子交换膜的树脂类型为离子交换树脂,包括阳离子交换树脂和阴离子交换树脂。

3. 根据权利要求2所述的液流电池用离子交换膜,其特征在于,离子交换树脂包括但不限于全氟磺酸树脂、磺化聚醚醚酮树脂、磺化聚醚砜树脂、聚苯并咪唑离子交换树脂。

4. 根据权利要求1所述的液流电池用离子交换膜,其特征在于,离子交换膜为全氟磺酸离子交换膜,其在全钒液流电池中应用时,全氟磺酸离子交换膜的厚度在25-80 $\mu\text{m}$ 范围。

5. 根据权利要求1所述的液流电池用离子交换膜,其特征在于,离子交换膜为磺化聚醚醚酮离子交换膜,其在全钒液流电池中应用时,磺化聚醚醚酮离子交换膜的厚度在30-100 $\mu\text{m}$ 范围内。

6. 根据权利要求1所述的液流电池用离子交换膜,其特征在于,在同一膜反应区内,离子交换膜最厚处厚度不超过最薄处厚度的3倍。

7. 根据权利要求1所述的液流电池用离子交换膜,其特征在于,离子交换膜的制备方法为挤出成型法或钢带流延法或溶液流延法。

8. 一种液流电池用离子交换膜的应用,其特征在于,应用在液流电池中,特别是全钒液流电池中。

## 一种渐变厚度的离子交换膜及其在液流电池中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及离子交换膜领域,特别是一种渐变厚度的离子交换膜及其在液流电池中的应用。

### 背景技术

[0002] 在液流电池中,离子交换膜起着阻隔正负极活性物质,避免交叉互混,同时导通离子形成电池内部导电回路的作用。目前,液流电池用离子交换膜主要有均质膜和复合膜两种类型。均质膜是指组成成分在膜面方向和厚度方向上组成材质均一的膜材料,如Nafion膜等;复合膜是指组成成分在厚度方向上具有一定的变化,具有多层结构的膜材料,如Gore公司ePTFE的加强膜等。但是这两种膜在膜面方向上,其组成成分是一致的。因此,在膜面的任意点处的膜面电阻/质子传导率以及离子选择性等方面的性能都是一致的。但实际情况是,在液流电池电堆中,电解液在电极上的氧化还原反应速度快慢是沿着电解液流动方向逐渐递减的,这是因为在电解液入口处,电解液反应活性物质有足够的浓度,随着电解液中活性物质的反应和沿电极流动传递,活性物质浓度逐渐下降,其反应速率会有所下降,质子交换需求下降,这也使得膜表面的反应速率与活性物质在电极表面的反应速率成正相关性,也即沿着电解液流动方向呈现出一定的规律性。因此,我们可以充分利用这一原理,来针对性的设计和开发液流电池用离子交换膜,可以在一定程度上提高离子交换膜在液流电池电堆中的综合能量效率。

[0003] 在液流电池中,离子膜的离子选择性和膜面电阻是最核心的两个参数,在膜组分相同的情况下,膜厚度越厚,离子选择性越好,但膜面电阻越大;膜厚度越薄,离子选择性越差,但膜面电阻越低,因此,膜厚度的选择是在液流电池膜材料选型中需要考虑的十分重要的因素。传统的液流电池用离子交换膜使用的是厚度均匀的离子交换膜(一般要求厚度公差 $\pm 5\%$ ),即在膜反应区中,电池进液口和出液口附近膜的厚度是相同的,这会一定程度上限制了膜性能的充分发挥,因此,结合液流电池电解液在电极和膜上反应速率规律,可在离子交换膜的厚度上针对性的设计厚度的变化,以满足液流电池的实际需求,提高液流电池的能量效率。

### 发明内容

[0004] 为了弥补现有技术的不足,本发明技术方案如下:

[0005] 一种液流电池用离子交换膜,在液流电池反应区内,离子交换膜厚度沿着电解液流动方向渐变递增。

[0006] 如图1所示,液流电池/电堆中,为了保证电解液的充分利用,减少死区的发生,通常采用电解液下进上出的方式,即电解液从下端进入电堆,在上端流出电堆,或者说在膜的液流电池反应区上,电解液从下端入口进入并平均分配,平行的向上流动,直至电解液上端出口。如背景介绍内容所述,电解液反应速度从下到上会依次递减。电解液反应速度较快的区域,其质子跨膜交换速度较快,需要相对较薄的膜进行支撑,以降低膜面电阻,提升总体

膜的电压效率;电解液反应速度较慢的区域,其质子跨膜需求相对较少,可以选择厚度较大的离子交换膜,并且可以提高反应速率较慢区域的离子选择性,提升总体膜的库仑效率。

[0007] 进一步的,构成离子交换膜的树脂类型是液流电池领域中广泛使用的离子交换树脂,包括阳离子交换树脂和阴离子交换树脂,具体包括但不限于全氟磺酸树脂、磺化聚醚醚酮树脂、磺化聚醚砜树脂、聚苯并咪唑离子交换树脂等。

[0008] 理论上讲,其膜最薄处和最厚处的厚度应无具体限制,其厚度范围应根据液流电池类型或电解液种类以及电池运行条件等进行综合确定。

[0009] 优选的实施例中,若其为全氟磺酸离子交换膜,其在全钒液流电池中应用时,为达较佳的电池性能,全氟磺酸离子交换膜的厚度范围优选是25-80 $\mu\text{m}$ 范围内,即膜最薄处优选为25 $\mu\text{m}$ ,膜最厚处优选为80 $\mu\text{m}$ ;

[0010] 优选的实施例中,若其为磺化聚醚醚酮离子交换膜,其在全钒液流电池中应用时,为达较佳的电池性能,磺化聚醚醚酮离子交换膜的厚度范围优选是30-100 $\mu\text{m}$ 范围内,即在膜反应区最薄处优选为30 $\mu\text{m}$ ,膜最厚处优选为100 $\mu\text{m}$ ;

[0011] 在本发明的一些实施例中,在同一膜反应区内,优选最厚处厚度不超过最薄处厚度的3倍。在此值得说明的是,理论上讲膜厚度的渐变递增范围应根据电池性能确定,但是由于膜边缘可能涉及到电池组装密封方面的问题,过大的厚度变化差异可能会导致电池组装和密封工艺更加复杂,因此设置了最厚处厚度不超过最薄处厚度的3倍。但是若有更先进的电堆组装和密封技术,膜反应最厚处厚度与最薄处厚度就不应受此限制,因为电堆组装和密封技术不涉及或不影响本发明中关于离子交换膜本体的技术创造和思路,不违背本发明的核心精神;

[0012] 关于离子交换膜的制备方法,常规离子交换膜通常使用挤出成型法、钢带流延法和溶液流延法进行制备。

[0013] 对于挤出成型法,是指将树脂加热到熔融温度以上(一般应低于热分解温度,若有需要可以用惰性气体保护),通过调控挤出机头出口的各部分的挤出温度,以及挤出机头缝隙宽度,来调整 and 保证最终成膜厚度及其均匀性。本发明可以利用挤出成型设备,针对性的调节挤出机头各区域温度(即温度梯度变化)和机头缝隙宽度(即机头缝隙宽度梯度变化),来制备具有厚度变化的离子交换膜。而且利用调整机头各区域温度和机头缝隙宽度是制膜领域常见的手段和方法,因此无需赘述;

[0014] 对于钢带流延法,一般是通过水平放置的钢带与刮刀之间在膜宽方向(或应用于液流电池中沿着电解液流动方向)上设置固定的刀带间隙来制备厚度均匀的离子交换膜。对于本发明而言,可以将刀带缝隙沿着膜宽方向逐渐增大/减小,再快速转移至烘膜装置中制备本发明所述离子交换膜。通过刀带间隙来调整膜的厚度是制膜领域常见的手段和方法,因此无需赘述。

[0015] 对于溶液流延法,一般是将树脂稀溶液倒入一定尺寸的水平铸膜盘中,利用稀溶液的“自流平”来实现膜厚度均匀性的控制。对于本发明而言,可以设置铸膜盘倾斜一定的角度,来使最终制得的膜沿一个方向进行厚度变化。因此厚度调节方法是制膜领域常见的手段和方法,所以无需赘述。

[0016] 通过上述描述可以得知,所述的制备方法是可以根据实际制膜情况的衍生方法,其厚度控制手段为制膜领域的常见手段和方法,因此本发明在此仅做介绍,不做方法限定。

[0017] 本发明另一个目的是请求保护所述的离子交换膜在液流电池中的应用,即所述离子交换膜在液流电池中应用时,在液流电池反应区内,离子交换膜厚度沿着电解液流动方向渐变递增。理论上可以应用在所有液流电池体系,特别是在全钒液流电池中可以提高液流电池效率。

[0018] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0019] (1) 本发明提供了一种渐变厚度的离子交换膜,该离子交换膜的厚度在液流电池膜反应区域沿着电解液方向渐变递增,可以根据液流电池反应特点,针对性的进行设计,有助于提高液流电池的综合能量效率;

[0020] (2) 本发明所述液流电池用离子交换膜,其制备方法与现有液流电池厚度均匀的膜制备方法相比,没有增加制膜成本,仅需对现有设备进行对应的微调和改造即可实现,所制备的膜具有更加优异的电池性能,可以替代现有的离子交换膜应用于液流电池储能领域。

[0021] 说明书附图

[0022] 图1是膜上液流电池反应区、电解液流动方向和膜厚度渐变递增方向示意图。

### 具体实施方式

[0023] 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一种渐变厚度的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。

[0024] 全氟磺酸树脂( $H^+$ 型)从山东东岳化工集团有限公司购买,其离子交换容量为 $0.89\text{mmol/g}$ ;磺化聚醚醚酮(SPEEK)树脂通过聚醚醚酮粉末与浓硫酸进行磺化反应制备而成,详情可参考文献:张庆廷等,DMFC用磺化聚醚醚酮膜的制备及改性研究,化工新型材料,2012,40(3),121或其他文献。本发明中所制备的磺化聚醚醚酮树脂的离子交换容量为 $1.84\text{mmol/g}$ 。

[0025] 在本发明所述的实施例和对比例中,制膜工艺选用最为成熟且可靠的钢带流延法工艺,使用DMF作为溶解树脂浆料的溶剂/分散剂,制备同种树脂类型的离子交换膜的制膜工艺和参数基本一致,仅涉及厚度渐变控制的参数略有不同,不会对其他工序工艺有显著影响,因此不再过多赘述。

[0026] 离子交换膜的厚度由数显螺旋测微器进行测试;

[0027] 本发明实施例和对比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 $160\text{mA}/\text{cm}^2$ 条件下进行充放电实验,单循环充电至 $1.55\text{V}$ ,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,电极有效工作尺寸为 $60\text{cm}\times 80\text{cm}$ ,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 $37^\circ\text{C}$ 。

[0028] 在以下实施例的全钒液流电池中,电解液从下向上沿着离子交换膜宽度方向流动,也就是说,膜反应区的离子交换膜厚度从下向上依次递增。

[0029] 实施例1

- [0030] 制备本发明所描述的全氟磺酸树脂离子交换膜,其膜反应区厚度递增范围为25μm-50μm;
- [0031] 实施例2
- [0032] 制备本发明所描述的全氟磺酸树脂离子交换膜,其膜反应区厚度递增范围为27μm-75μm;
- [0033] 实施例3
- [0034] 制备本发明所描述的全氟磺酸树脂离子交换膜,其膜反应区厚度递增范围为44μm-80μm;
- [0035] 实施例4
- [0036] 制备本发明所述的全氟磺酸离子交换膜,其膜反应区厚度递增范围为43μm-62μm;
- [0037] 实施例5
- [0038] 制备本发明所述的磺化聚醚醚酮离子交换膜,其膜反应区厚度递增范围为30μm-61μm;
- [0039] 实施例6
- [0040] 制备本发明所述的磺化聚醚醚酮离子交换膜,其膜反应区厚度递增范围为32μm-78μm;
- [0041] 实施例7
- [0042] 制备本发明所述的磺化聚醚醚酮离子交换膜,其厚度递增范围为51μm-100μm;
- [0043] 对比例1
- [0044] 制备厚度均一的全氟磺酸离子交换膜,其厚度为 $26 \pm 0.6\mu\text{m}$
- [0045] 对比例2
- [0046] 制备厚度均一的全氟磺酸离子交换膜,其厚度为 $52 \pm 1.4\mu\text{m}$
- [0047] 对比例3
- [0048] 制备厚度均一的磺化聚醚醚酮离子交换膜,其厚度为 $74 \pm 1.2\mu\text{m}$
- [0049] 表1各实施例所制备的离子交换膜电池测试结果

实施例	离子交换膜 类型	膜厚度范 围 ( $\mu\text{m}$ )	库仑效率 (%)	电压效率 (%)	能量效率 (%)
实施例 1	全氟磺酸	25 -50	92.2	87.3	80.5
实施例 2	全氟磺酸	27 -75	94.8	87.0	82.5
实施例 3	全氟磺酸	44 -80	97.3	85.6	83.3
实施例 4	全氟磺酸	43 -62	96.6	86.7	83.8
[0050] 实施例 5	磺化聚醚醚酮	30-61	95.1	86.4	82.2
实施例 6	磺化聚醚醚酮	32-78	96.6	85.7	82.8
实施例 7	磺化聚醚醚酮	51-100	98.0	84.7	83.0
对比例 1	全氟磺酸	26 $\pm$ 0.6	91.0	87.9	80.0
对比例 2	全氟磺酸	52 $\pm$ 1.4	96.5	85.0	82.0
对比例 3	磺化聚醚醚酮	74 $\pm$ 1.2	96.0	85.5	82.1

[0051] 从实施例1和2对比以及实施例5和6对比可以看出,在一定范围内,在最小厚度保持基本相同的条件下,适当提升最大厚度,即扩大厚度渐变范围,可以提高液流电池的库仑效率和能量效率;但从实施例3和4对比也可以看出,虽然厚度增加提升了库仑效率,但是对应电压效率下降更多,使得最终能量效率有所下降,这也意味着,单纯最大厚度的增加也并非完全有利于提高电池的能量效率,因此需要在实际应用中选择合适的厚度及其变化范围。从实施例2(平均厚度约为 $51\mu\text{m}$ )、实施例4(平均厚度约为 $52.5\mu\text{m}$ )和对比例2(或从实施例7(平均厚度约为 $75\mu\text{m}$ )与对比例3)可以看出,在平均厚度接近的条件下,适当设置膜的厚度渐变递增范围有助于提高电池的能量效率,这充分体现出发明的设计原理和思路。

[0052] 由于本发明中使用的测试电池的电池材料、电池结构、电池反应区尺寸和测试条件的限制,实施例中所制备的膜以及电池性能并不一定达到最佳效果,在实际生产应用过程中,可以根据自身电池电堆结构特点以及运行测试条件,综合考虑,设计或选择合适的离子交换膜厚度渐变递增结构。

[0053] 在此需强调,本发明创造的保护范围并不局限于以上几个实施例,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。

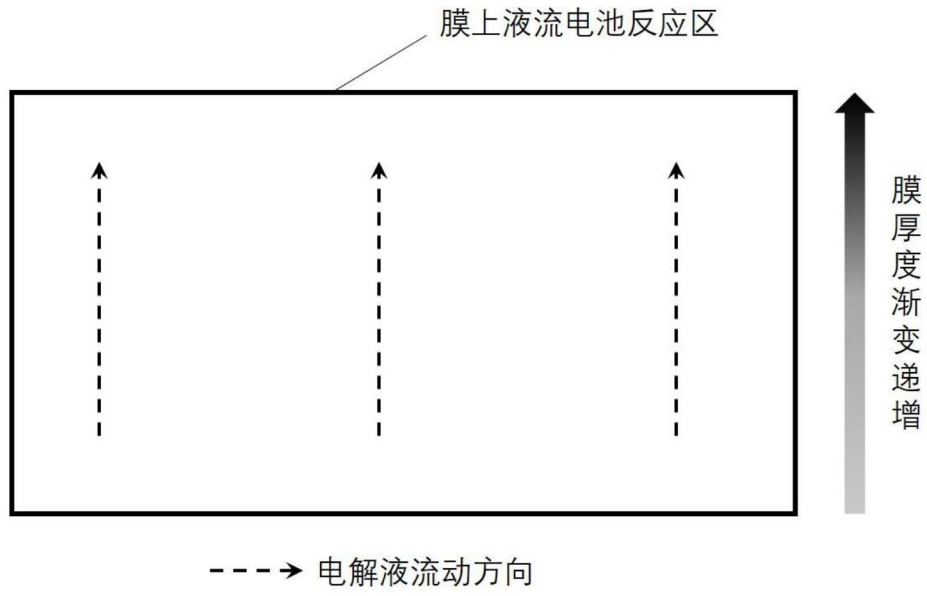


图1