



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119419326 A

(43) 申请公布日 2025. 02. 11

(21) 申请号 202411582305.8

(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 倪胜蓝 陶媛媛

(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6页 附图3页

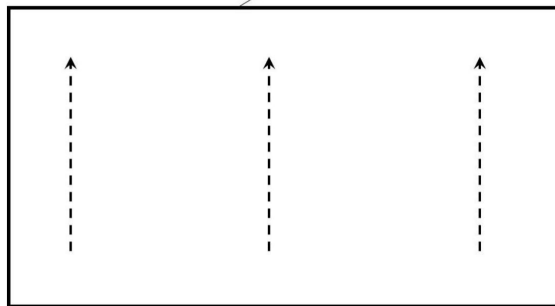
(54) 发明名称

一种液流电池用离子交换膜及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于离子交换膜领域,公开了一种液流电池用离子交换膜及其制备方法和应用,在液流电池反应区内,离子交换膜上各区域离子交换树脂的离子交换容量数值沿着电解液流动方向梯度递减或渐变递减。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。本发明所述液流电池用离子交换膜制备方法与现有液流电池均质膜制备方法相比,并未显著增加制备成本和工艺流程,仅需对现有设备进行对应的微调 and 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。

膜上液流电池反应区



---> 电解液流动方向

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,离子交换膜上各区域离子交换树脂的离子交换容量数值沿着电解液流动方向梯度递减或渐变递减。

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,不同离子交换容量的树脂是同一类型的树脂。

3. 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,离子交换膜树脂包括阳离子交换膜树脂和阴离子交换膜树脂,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。

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,离子交换树脂为全氟磺酸树脂,离子交换容量范围为0.75-1.05mmol/g。

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,离子交换树脂为磺化聚醚醚酮树脂,离子交换容量范围为1.75-2.24mmol/g。

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,在膜反应区域中,离子交换膜上离子交换树脂的离子交换容量数值沿着电解液流动方向呈现至少3个梯度变化。

7. 根据权利要求6所述的液流电池用离子交换膜的制备方法,其特征在于,膜反应区内过渡区域的宽度小于膜总宽度的2%,即 $d_{\text{过渡}}/L_n < 2\%$ 。

8. 一种液流电池用离子交换膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(S1) 用同一种溶剂分别制备不同离子交换容量的离子交换树脂浆料;

(S2) 将上述离子交换树脂浆料按照离子交换容量大小顺序依次放置在流延机机头料仓处,通过料仓模具缝隙同时平行下料,再用刮刀在设定刀带缝隙下将树脂浆料一同刮平,然后由流延机传送至烘膜区进行干燥成膜,即得到本发明所述离子交换膜。

9. 根据权利要求8所述的液流电池用离子交换膜的制备方法,其特征在于,步骤(S1)中不同离子交换容量的离子交换树脂浆料粘度应相同,允差 $\pm 5\%$ 以内,并且相邻料仓的树脂浆料间无间隙。

10. 一种液流电池用离子交换膜的应用,其特征在于,应用在所有液流电池体系,特别是钒液流电池体系。

一种液流电池用离子交换膜及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及离子交换膜领域,特别是一种液流电池用离子交换膜及其制备方法和应用,所述离子交换膜特别适合钒液流电池用离子交换膜。

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,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] 在液流电池用离子交换膜中,离子交换容量(Ion Exchange Capacity, IEC)是一个十分重要的指标。通常来讲,IEC值越大,单位质量离子交换膜的离子交换基团数量越多,在相同膜厚度下,膜面电阻越低,电压效率会提高,但离子选择性可能会变差,库仑效率会降低。因此,结合液流电池电解液在电极和膜上反应规律,可在离子交换膜组成成分上针对性的设计离子交换容量的变化,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,离子交换膜上各区域离子交换树脂的离子交换容量数值沿着电解液流动方向梯度递减或渐变递减。

[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,因此便形成了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,需要相对较大的离子交换容量进行支撑,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,其质子跨膜交换需求较低,可以选择离子交换容量较低的离子交换树脂来使用,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,不同离子交换容量的树脂是同一类型的树脂,树脂类型是液流电池领域中广泛使用的离子交换膜树脂,包括阳离子交换膜树脂和阴离子交换膜树脂,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。各树脂的离子交换容量的数值或范围依自身性质而定,在此不做约束。此处约束离子交换膜不同离子交换容量区域选用同一类型的树脂,使得不同区域的树脂分子具有良好的相容性,可以避免结合部不兼容的问题,保证了离子交换膜的稳定性。

[0008] 若使用全氟磺酸树脂制备本发明所述离子交换膜,理论上离子交换容量范围不受限制,本发明优选离子交换容量范围为 $0.75-1.05\text{mmol/g}$;

[0009] 若使用磺化聚醚醚酮树脂制备本发明所述离子交换膜,理论上离子交换容量范围不受限制,本发明实施例优选离子交换容量范围为 $1.75-2.24\text{mmol/g}$ 。

[0010] 进一步的,离子交换膜上离子交换树脂的离子交换容量数值沿着电解液流动方向呈现至少3个梯度变化。理论上讲,或者从极限思维来讲,离子交换容量可以呈现无穷个梯度变化,即渐变变化,这是因为电解液在一些情况下(图2(A)实线),在膜反应区域中,从下到上反应速度是渐变递减的。在一些情况下(图2(B)实线),由于反应活性物质过度充足,在膜反应区下端一段区域内,其反应速度可保持(反应速度最大值)不变,因此,在下端区域可有相对较宽的离子交换容量梯度台阶。

[0011] 然而,离子交换容量参数渐变递减的离子交换膜在实际生产制备过程中实现难度相对较大,其模型或设想目前仅存在于理论层面;在实际制备过程中,离子交换容量IEC数值梯度递减的离子交换膜制备方法相对容易(图2虚线)。在此,本发明也提供了离子交换容量数值梯度递减的离子交换膜的制备方法。

[0012] 一种液流电池用离子交换膜的制备方法,包括以下步骤:

[0013] (S1)用同一种溶剂分别制备不同离子交换容量的离子交换树脂浆料;

[0014] (S2)将上述离子交换树脂浆料按照离子交换容量大小顺序依次放置在流延机机头料仓处,通过料仓模具缝隙同时平行下料,再用刮刀在设定刀带缝隙下将树脂浆料一同刮平,然后由流延机传送至烘膜区进行干燥成膜,即得到本发明所述离子交换膜。

[0015] 步骤(S1)中不同离子交换容量的离子交换树脂浆料粘度应基本相同(允差 $\pm 5\%$ 以内)并且相邻料仓的树脂浆料间应无间隙。这样会保证刮刀在刮涂浆料时,能保证浆料刮涂均匀,使制得的离子交换膜不同区域厚度保持一致,且能保证离子交换膜中离子交换容量的衔接区域无缝隙或断层。

[0016] 在此值得说明的是,在实际膜的制备过程中,IEC相邻的区域无法零过渡结合,即树脂浆料在下料过程中和刮刀刮涂后,其组分会有一定程度的相互渗透或重叠,形成过渡区(图3),该过渡区的平均离子交换容量介于相邻区域的IEC之间,即 $IEC_{n-1} < IEC_{\text{过渡}} < IEC_n$,为保证所设计的离子交换膜总体性能不受过多影响,应控制膜反应区内过渡区域的宽度小于膜总宽度的 2% ,即 $d_{\text{过渡}}/L_n < 2\%$,过渡区占总宽幅比例相对较小,在实际应用中仅需监测即可,无需重点考虑,甚至可以忽略,因此在后续实施例中暂时忽略过渡区。

[0017] 还有一点值得说明的是,各树脂浆料的用量及对应料仓模具缝宽等参数未加限定,其与成膜后的各区域宽度直接相关,而本发明也未对不同IEC区域的宽度或其宽度占膜反应区电解液总流经方向长度的比例有所限制,这是因为液流电池电解液在电极和膜表面反应速度与电解液浓度、流量、温度、运行电流密度等诸多因素相关,也与液流电池的类型

(即氧化还原电对种类)相关,因此无法限定其准确范围。另外,在实际液流电池应用过程中,也需要考虑制膜工艺复杂性和成本与液流电池性能之间的平衡关系,优选出适合对应液流电池体系的离子交换膜结构。结合上述内容,我们也可以说,只要是在液流电池中应用的,各区域离子交换树脂的离子交换容量数值沿着电解液流动方向梯度递减或渐变递减的离子交换膜,都应在本发明的保护范围之内。

[0018] 本发明第三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,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液流电池效率。

[0019] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0020] (1) 本发明提供了一种具有全新结构组成的离子交换膜,该离子交换膜的离子交换容量(IEC)在液流电池膜反应区域沿着电解液方向梯度递减或渐变递减,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;

[0021] (2) 本发明所述液流电池用离子交换膜制备方法与现有液流电池均质膜制备方法相比,并未显著增加制备成本和工艺流程,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。

附图说明

[0022] 图1是膜上液流电池反应区和电解液流动方向示意图;

[0023] 图2是理论反应速度与膜实际IEC值的设置示意图,A表示电解液入口处反应物不充足;B表示电解液入口处反应物充足;

[0024] 图3是膜上液流电池反应区中IEC值的设置示意图($IEC_1 > IEC_2 > \dots > IEC_n$)以及IEC过渡区示意图;

[0025] 图4是实施例1所制备的离子交换膜应用于实验1(A)和实验2(B)膜反应区尺寸示意图;

[0026] 图5是实施例2所制备的离子交换膜应用于实验3(C)膜反应区尺寸示意图;

[0027] 图6是实施例3所制备的离子交换膜应用于实验4(D)、实验5(E)和实验6(F)膜反应区尺寸示意图。

具体实施方式

[0028] 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液流电池用离子交换膜及其制备方法和应用,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。

[0029] 全氟磺酸树脂(H^+ 型)从山东东岳化工集团有限公司购买;不同IEC值的磺化聚醚醚酮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。

[0030] 离子交换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；

[0031] 离子交换膜或离子交换树脂的离子交换容量的测试方法参照中华人民共和国能源行业标准NB/T 42080-2023《全钒液流电池用离子传导膜通用技术条件和测试方法》中5.8部分进行测试；

[0032] 制膜用离子交换树脂浆料的比浓粘度通过平板流变仪 (AR-G2, TA, US) 进行测试；

[0033] 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 $160\text{mA}/\text{cm}^2$ 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°C 。

[0034] 实施例1

[0035] (S1) 将离子交换容量分别为 $0.75\text{mmol}/\text{g}$ 、 $0.89\text{mmol}/\text{g}$ 和 $1.05\text{mmol}/\text{g}$ 的全氟磺酸树脂(H^+ 型)分别溶解在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,制得制膜浆料A1、B1和C1,其比浓粘度分别为 $12.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 $12.8\text{mPa}\cdot\text{s}$ 和 $12.7\text{mPa}\cdot\text{s}$ ；

[0036] (S2) 将A1、B1和C1浆料依次放在流延机机头各料仓处,设置刀带间隙为 0.36mm ,将树脂浆料刮平后,由流延机传送至烘膜区进行干燥成膜,得到实施例1所制备的厚度 $48\mu\text{m}$ 的离子交换膜,其有效膜总宽幅为 98cm ,离子交换容量为 $0.75\text{mmol}/\text{g}$ 、 $0.89\text{mmol}/\text{g}$ 和 $1.05\text{mmol}/\text{g}$ 区域的宽度分别为 34cm 、 28cm 和 36cm 。

[0037] 实施例2

[0038] 设置刀带间隙为 0.57mm ,其他条件同实施例1保持一致,得到实施例2所制备的厚度为 $73\mu\text{m}$ 的离子交换膜,其有效膜总宽度为 101cm ,离子交换容量为 $0.75\text{mmol}/\text{g}$ 、 $0.89\text{mmol}/\text{g}$ 和 $1.05\text{mmol}/\text{g}$ 区域的宽度分别为 33cm 、 30cm 和 38cm 。

[0039] 实施例3

[0040] (S1) 将离子交换容量分别为 $1.75\text{mmol}/\text{g}$ 、 $1.84\text{mmol}/\text{g}$ 、 $1.99\text{mmol}/\text{g}$ 、 $2.11\text{mmol}/\text{g}$ 和 $2.24\text{mmol}/\text{g}$ 的磺化聚醚醚酮树脂分别溶解在N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)中,制得制膜浆料A3、B3、C3、D3和E3,其比浓粘度分别为 $13.1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 $12.9\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 $13.3\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 $13.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ 和 $12.8\text{mPa}\cdot\text{s}$ ；

[0041] (S2) 将A3、B3、C3、D3和E3浆料依次放在流延机机头各料仓处,设置刀带间隙为 0.40mm ,将树脂浆料刮平后,由流延机传送至烘膜区进行干燥成膜,得到实施例3所制备的厚度 $51\mu\text{m}$ 的离子交换膜,其有效膜总宽幅为 100cm ,离子交换容量为 $1.75\text{mmol}/\text{g}$ 、 $1.84\text{mmol}/\text{g}$ 、 $1.99\text{mmol}/\text{g}$ 、 $2.11\text{mmol}/\text{g}$ 和 $2.24\text{mmol}/\text{g}$ 区域的宽度分别为 25cm 、 15cm 、 14cm 、 16cm 和 30cm 。

[0042] 对比例1

[0043] 利用实施例1中浆料A1在相同条件下制备厚度为 $49\mu\text{m}$ 的离子交换膜(只含有离子交换容量为 $0.75\text{mmol}/\text{g}$ 的全氟磺酸树脂均质膜)；

[0044] 对比例2

[0045] 利用实施例1中浆料C1在相同条件下制备厚度为 $48\mu\text{m}$ 的离子交换膜(只含有离子交换容量为 $1.05\text{mmol}/\text{g}$ 的全氟磺酸树脂均质膜)；

[0046] 电池实验说明：

[0047] 实验1:使用实施例1制备的离子交换膜按照图4(A)所示反应区尺寸进行电池实

验;

[0048] 实验2:使用实施例1制备的离子交换膜按照图4(B)所示反应区尺寸进行电池实验;

[0049] 实验3:使用实施例2制备的离子交换膜按照图5(C)所示反应区尺寸进行电池实验;

[0050] 实验4:使用实施例3制备的离子交换膜按照图6(D)所示反应区尺寸进行电池实验;

[0051] 实验5:使用实施例3制备的离子交换膜按照图6(E)所示反应区尺寸进行电池实验;

[0052] 实验6:使用实施例3制备的离子交换膜按照图6(F)所示反应区尺寸进行电池实验;

[0053] 对比例1实验:使用对比例1制备的离子交换膜进行电池实验;

[0054] 对比例2实验:使用对比例2制备的离子交换膜进行电池实验;

[0055] 上述实验测试结果如下表1所示。

[0056] 表1各实验电池测试结果

[0057]

实验名称	库仑效率(%)	电压效率(%)	能量效率(%)
实验1	96.9	84.5	81.9
实验2	96.5	85.1	82.1
实验3	97.9	82.5	80.8
实验4	93.1	87.2	81.2
实验5	96.0	86.6	83.1
实验6	98.2	85.7	84.2
对比例1实验	97.3	82.7	80.5
对比例2实验	94.5	85.5	80.8

[0058] 从对比例1和2实验测试结果可以看出,在膜相同厚度的情况下,离子交换容量越大,库仑效率越低,电压效率越高,这是由于离子交换容量越大,对应离子导电能力增强,会导致膜面电阻降低,从而电压效率升高,与此同时,膜的阻钒能力也变弱,使得库仑效率降低。也就是说,库仑效率和电压效率需要在一定程度上进行平衡。由此结合实验1和实验2可以看出,本发明所制备的离子交换膜在一定程度上可以使库仑效率和电压效率进行平衡,即在反应速率较高区域,提高离子交换容量,进而促进离子快速传导,降低膜面电阻;在反应速率相对较低区域,降低离子交换容量,从而提高阻钒效果,进而提高电池的综合能量效率。另外,不同IEC组分宽度或其比例不同,会在一定程度上影响电池综合能量效率,因此,需要在实验的基础上,对不同IEC组分宽度或其比例进行综合优选优化,以达到最高的电池性能。

[0059] 从实验1和实验3可以看出,在相同测试条件下,膜的IEC梯度变化接近或一致时,膜的厚度越大,电池的库仑效率越高,但电压效率也会下降,导致最终能量效率有所降低,因此,这也从另一个方面说明了在合理设置膜反应区IEC梯度的同时,也许考虑厚度带来的影响,即选择合适的IEC梯度及厚度范围。

[0060] 从实验4、实验5和实验6的数据结果可以看出,调整膜反应区IEC值的梯度变化数

量以及IEC梯度宽度(对应IEC区膜宽或其比例),会使膜的库仑效率和电压效率有一定程度的变化,进而提高电池的能量效率,这也是膜本体沿着电解液流动方向进行IEC梯度递减所带来的电池效率的变化。

[0061] 由于本发明中使用的测试电池的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IEC梯度结构。

[0062] 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。

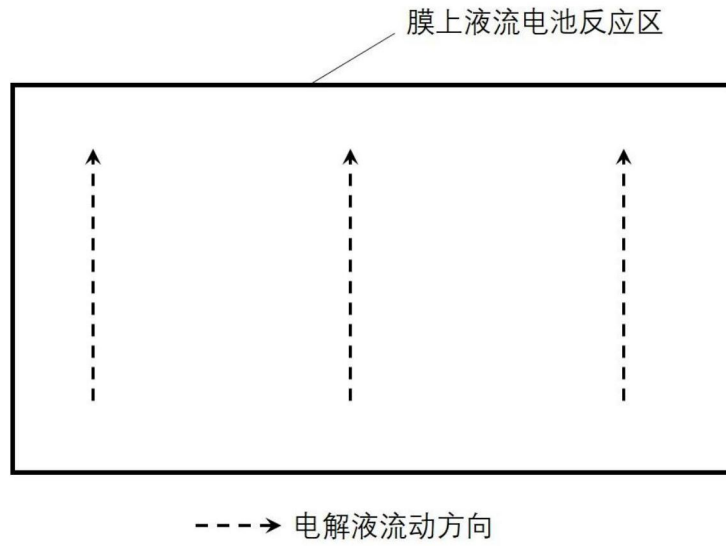


图1

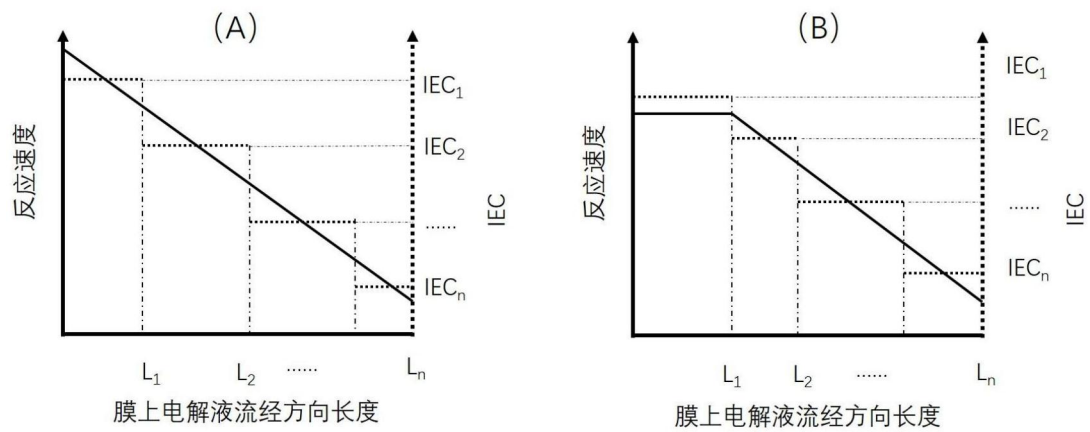


图2

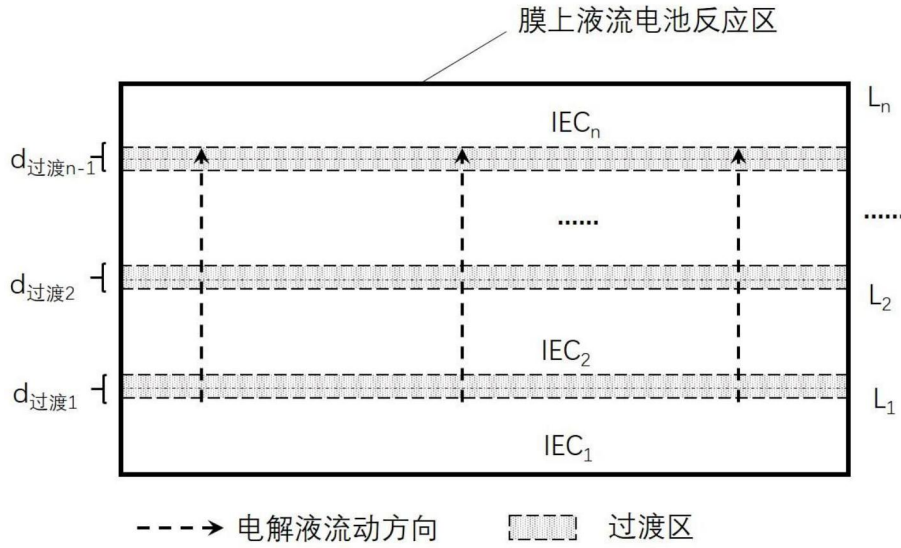


图3

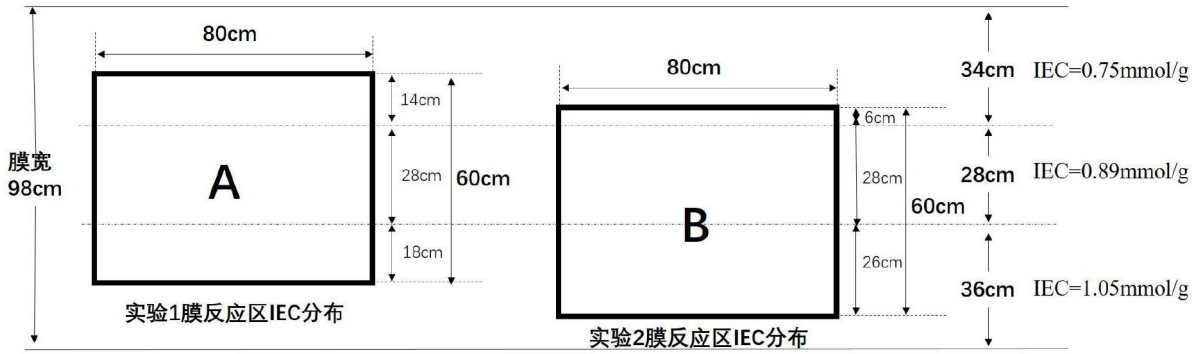


图4

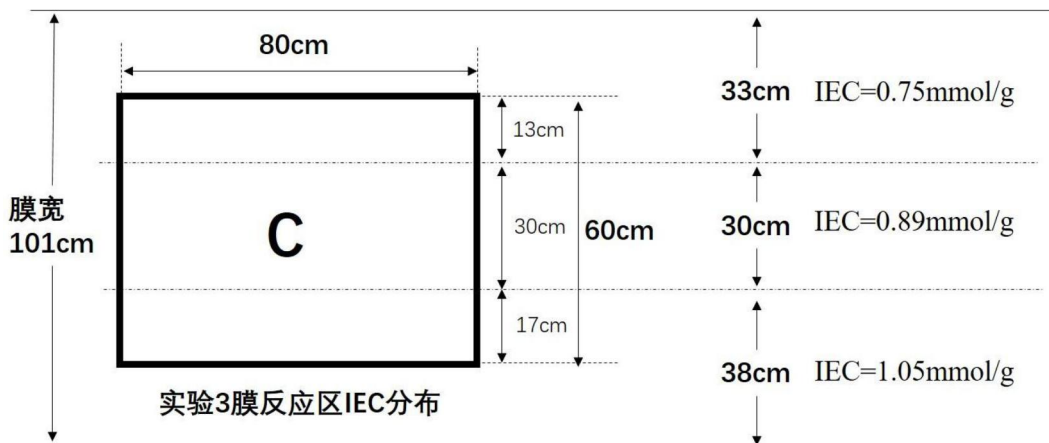


图5

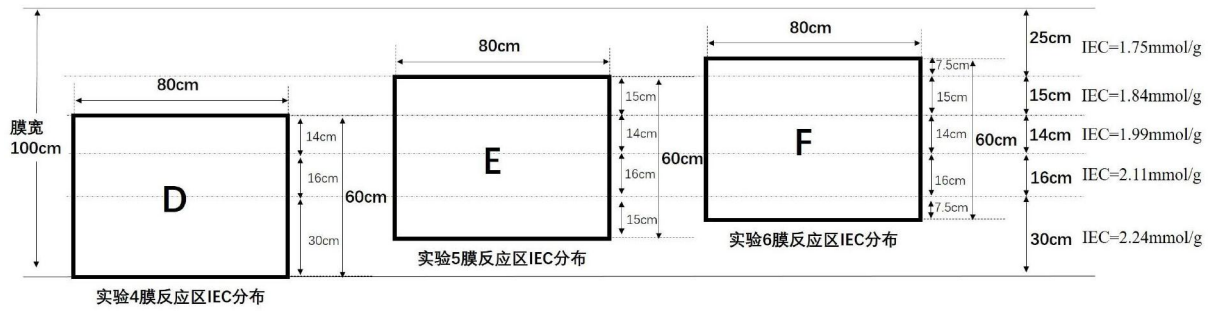


图6