



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120149444 A

(43) 申请公布日 2025.06.13

(21) 申请号 202510311369.2

(22) 申请日 2025.03.17

(71) 申请人 吉林大学

地址 130012 吉林省长春市前进大街2699号

申请人 大连融科储能装备有限公司

(72) 发明人 李昊龙 赫海博 何思琪 胡伊宁 刘靓 李晓宇 刘宇欣

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569 专利代理师 赵晓琳

(51) Int.Cl.

H01M 8/0221 (2016.01)

H01M 8/18 (2006.01)

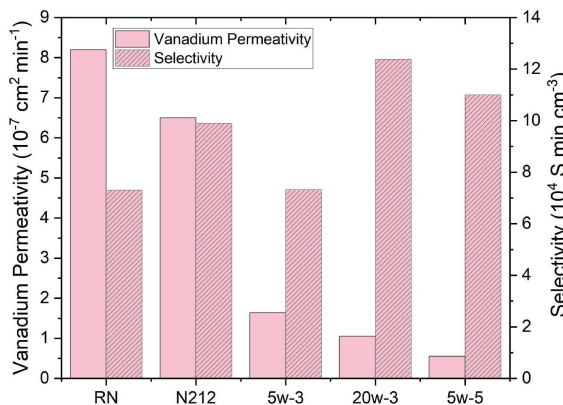
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种改性全氟磺酸质子交换膜及其制备方法和在全钒液流电池中的应用

(57) 摘要

本发明涉及质子交换膜技术领域,提供了一种改性全氟磺酸质子交换膜及其制备方法和在全钒液流电池中的应用。本发明提供的改性全氟磺酸质子交换膜包括膜基体和分散在所述膜基体中的添加剂,其中膜基体为全氟磺酸树脂,添加剂为聚乙基恶唑啉。本发明采用聚乙基恶唑啉对全氟磺酸树脂进行改性,所得改性膜透明性好,阻钒性能大幅提高,且质子选择性高,将其应用于全钒液流电池中,能够降低正负电极两侧电解液不同价态钒离子的交叉污染,提高液流电池的库伦效率和储存容量保持性能,具有广阔的应用前景。



1. 一种改性全氟磺酸质子交换膜,其特征在于,包括膜基体和分散在所述膜基体中的添加剂;所述膜基体为全氟磺酸树脂,所述添加剂为聚乙基恶唑啉;所述改性全氟磺酸质子交换膜中添加剂的质量分数为1%~30%。

2. 根据权利要求1所述的改性全氟磺酸质子交换膜,其特征在于,所述聚乙基恶唑啉的重均分子量为3500~13000000Da。

3. 根据权利要求1所述的改性全氟磺酸质子交换膜,其特征在于,所述全氟磺酸树脂为全氟磺酸-聚四氟乙烯共聚物。

4. 根据权利要求1所述的改性全氟磺酸质子交换膜,其特征在于,所述改性全氟磺酸质子交换膜的厚度为40~100 $\mu\text{m}$ 。

5. 权利要求1~4任意一项所述改性全氟磺酸质子交换膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将全氟磺酸树脂、聚乙基恶唑啉和有机溶剂混合后过滤,得到铸膜液;

将所述铸膜液进行成膜,得到所述改性全氟磺酸质子交换膜。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述混合包括依次进行超声和搅拌;所述超声的时间为30~40min;所述搅拌的时间为24~48h。

7. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述成膜包括:将所述铸膜液滴加到基板表面后依次进行干燥和退火。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述干燥的温度为60~100 $^{\circ}\text{C}$ ,时间为24~48h;所述退火的温度为120~200 $^{\circ}\text{C}$ ,时间为2~10h。

9. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂包括N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮和二甲基亚砷中的一种或多种。

10. 权利要求1~4任意一项所述的改性全氟磺酸质子交换膜或权利要求5~9任意一项所述制备方法制备的改性全氟磺酸质子交换膜在全钒液流电池中的应用。

## 一种改性全氟磺酸质子交换膜及其制备方法和在全钒液流电池中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及质子交换膜技术领域,尤其涉及一种改性全氟磺酸质子交换膜及其制备方法和在全钒液流电池中的应用。

### 背景技术

[0002] 可再生能源(如风能、太阳能等)是一种清洁、可循环使用的绿色新能源,利用可再生能源供电能够解决传统发电方式对于化石燃料的依赖问题。由于风能、太阳能等天然能源具有间歇性、波动性的特点,难以直接并入电网,要求电力系统具备相应的应变和响应能力。长时储能技术能够有效解决电力系统的电力电量平衡问题,是可再生能源供电的必要技术支撑。全钒液流电池(VRFB)是一种利用钒离子变价来实现电能存储与释放的长时储能技术,兼具安全性高、容量大、寿命长等优势,备受产业界关注。

[0003] 质子交换膜是全钒液流电池的核心部件。在全钒液流电池中,含有活性钒离子氧化还原电对的电解液通过质子交换膜分开的阴阳极室循环,因此质子交换膜的性能优劣直接影响着液流电池的能量效率和使用寿命。目前,全钒液流电池领域应用最广泛的商用质子交换膜是美国科慕公司生产的Nafion膜。但是,Nafion膜的质子传导通道尺寸(3~5nm)远大于水合多价钒离子的尺寸(~0.6nm),导致钒离子的渗透性高,正负电极两侧电解液中不同价态钒离子容易发生交叉污染,从而降低全钒液流电池的库伦效率和储存容量保持性能。通过在Nafion膜中引入无机纳米填料等添加剂能够在一定程度上抑制钒离子的渗透,但这种改性方法通常造成填料在膜内聚集,不能均匀分散,发生宏观分相,从而影响膜的性能。

### 发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明提供了一种改性全氟磺酸质子交换膜及其制备方法和在全钒液流电池中的应用。本发明采用聚乙基恶唑啉对全氟磺酸质子交换膜进行改性,聚乙基恶唑啉可以在膜内均匀分散,能够有效提高膜的阻钒性。

[0005] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0006] 一种改性全氟磺酸质子交换膜,包括膜基体和分散在所述膜基体中的添加剂;所述膜基体为全氟磺酸树脂,所述添加剂为聚乙基恶唑啉;所述改性全氟磺酸质子交换膜中添加剂的质量分数为1%~30%。

[0007] 优选的,所述聚乙基恶唑啉的重均分子量为3500~13000000Da。

[0008] 优选的,所述全氟磺酸树脂为全氟磺酸-聚四氟乙烯共聚物。

[0009] 优选的,所述改性全氟磺酸质子交换膜的厚度为40~100 $\mu$ m。

[0010] 本发明还提供了上述方案所述改性全氟磺酸质子交换膜的制备方法,包括以下步骤:

[0011] 将全氟磺酸树脂、聚乙基恶唑啉和有机溶剂混合后过滤,得到铸膜液;

[0012] 将所述铸膜液进行成膜,得到所述改性全氟磺酸质子交换膜。

[0013] 优选的,所述混合包括依次进行超声和搅拌;所述超声的时间为30~40min;所述搅拌的时间为24~48h。

[0014] 优选的,所述成膜包括:将所述铸膜液滴加到基板表面后依次进行干燥和退火。

[0015] 优选的,所述干燥的温度为60~100℃,时间为24~48h;所述退火的温度为120~200℃,时间为2~10h。

[0016] 优选的,所述有机溶剂包括N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮和二甲基亚砷中的一种或多种。

[0017] 本发明还提供了上述方案所述的改性全氟磺酸质子交换膜或上述方案所述制备方法制备的改性全氟磺酸质子交换膜在全钒液流电池中的应用。

[0018] 本发明提供了一种改性全氟磺酸质子交换膜,包括膜基体和分散在所述膜基体中的添加剂;所述膜基体为全氟磺酸树脂,所述添加剂为聚乙基恶唑啉;所述改性全氟磺酸质子交换膜中添加剂的质量分数为1%~30%。本发明采用聚乙基恶唑啉(PEOX,CAS号:25805-17-8)对全氟磺酸树脂进行改性,聚乙基恶唑啉中的N原子与全氟磺酸树脂中的磺酸根之间的存在静电相互作用,能够提高二者之间的相容性,使聚乙基恶唑啉可以在全氟磺酸树脂中均匀分散,所得改性膜宏观均相透明。并且,区别于其他氮杂环类的聚合物,聚乙基恶唑啉的N被质子化后能够与全氟磺酸树脂中的磺酸之间发生交联,有效降低离子相区尺寸,并且聚乙基恶唑啉具有亲水性,可以选择性分布在膜的质子传导通道中,有效增大通道位阻,从而提升膜的阻钒性;同时,本发明采用聚乙基恶唑啉作为添加剂,还能提高全氟磺酸质子交换膜的质子选择性。实施例结果表明,商业化Nafion-212膜12h透过的钒离子浓度与本发明改性全氟磺酸质子交换膜60h交叉渗透的钒离子浓度相当,该结果充分反映了本发明的改性全氟磺酸质子交换膜在阻隔钒离子渗透方面具有优异表现。

## 附图说明

[0019] 图1为实施例1制备的Nafion-PEOX-5w-3%在不同时间时的钒离子渗透浓度;

[0020] 图2为实施例2制备的Nafion-PEOX-20w-3%在不同时间时的钒离子渗透浓度;

[0021] 图3为实施例3制备的Nafion-PEOX-5w-5%在不同时间时的钒离子渗透浓度;

[0022] 图4为Nafion-PEOX-5w-3%和Nafion-212膜的阻钒性能对比图;

[0023] 图5为实施例1~3以及对比例1~2的质子交换膜的阻钒性与选择性对比图;

[0024] 图6为实施例1(右)以及对比例3(左)制备的改性全氟磺酸质子交换膜的透明性对比图。

## 具体实施方式

[0025] 本发明提供了一种改性全氟磺酸质子交换膜,包括膜基体和分散在所述膜基体中的添加剂;所述膜基体为全氟磺酸树脂,所述添加剂为聚乙基恶唑啉;所述改性全氟磺酸质子交换膜中添加剂的质量分数为1%~30%。

[0026] 在本发明中,所述全氟磺酸树脂可以为Nafion、3M、Flemion和Aciplex中的一种或多种;具体的,所述全氟磺酸树脂优选为全氟磺酸-聚四氟乙烯共聚物。全氟磺酸树脂具有全氟主链、氟醚侧链和亲水磺酸端基,主链、侧链和磺酸端基发生自组装微相分离,使膜中

的水合离子相区形成三维交织网络结构。

[0027] 在本发明中,所述聚乙基恶唑啉的重均分子量优选为3500~13000000Da,具体可以为5w Da、20w Da、50w Da或100w Da。所述聚乙基恶唑啉是一种线型聚合物,与全氟磺酸树脂的相容性好,能够在全氟磺酸树脂中的均匀分散。本发明将聚乙基恶唑啉的重均分子量控制在上述范围内,能够进一步保证其在全氟磺酸树脂中的分散性,避免发生聚集现象。

[0028] 在本发明中,所述改性全氟磺酸质子交换膜中添加剂的质量分数为1%~30%,具体可以为3%、5%、10%、20%或25%。本发明将添加剂的质量分数控制在上述范围内,能够有效提高膜的阻钒性,同时保证良好的质子选择性。

[0029] 在本发明中,所述改性全氟磺酸质子交换膜的厚度优选为40~100 $\mu$ m。

[0030] 本发明还提供了上述方案所述改性全氟磺酸质子交换膜的制备方法,包括以下步骤:

[0031] 将全氟磺酸树脂、聚乙基恶唑啉和有机溶剂混合后过滤,得到铸膜液;

[0032] 将所述铸膜液进行成膜,得到所述改性全氟磺酸质子交换膜。

[0033] 本发明将全氟磺酸树脂、聚乙基恶唑啉和有机溶剂混合后过滤,得到铸膜液。在本发明中,所述全氟磺酸树脂优选由全氟磺酸树脂溶液蒸干后得到;所述全氟磺酸树脂溶液具体为市售的Nafion溶液。在本发明的具体实施例中,优选先将全氟磺酸树脂溶液进行烘干,得到固态树脂,然后用水剥离,将所得固态树脂进一步干燥,得到干态树脂;将所述干态树脂用于铸膜液的制备中。所述烘干的温度优选为60~100 $^{\circ}$ C,时间优选为24~72h,所述干燥的温度优选为60~100 $^{\circ}$ C,更优选为80 $^{\circ}$ C,时间优选为24~72h。

[0034] 在本发明中,所述有机溶剂优选包括N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮和二甲基亚砷中的一种或多种。本发明对所述有机溶剂的用量没有特殊的限定,能够将各组分分散均匀即可。

[0035] 在本发明中,所述混合优选包括依次进行超声和搅拌;所述超声的时间优选为30~40min,具体可以为30min、35min或40min;所述搅拌的时间优选为24~48h,具体可以为24h、30h或36h。

[0036] 得到铸膜液后,本发明将所述铸膜液进行成膜,得到所述改性全氟磺酸质子交换膜。在本发明中,所述成膜优选包括:将所述铸膜液滴加到基板表面后依次进行干燥和退火;所述基板优选为玻璃板;所述干燥的温度优选为60~100 $^{\circ}$ C,时间优选为24~48h,所述干燥优选在烘箱中进行;所述退火的温度优选为120~200 $^{\circ}$ C,具体可以为120 $^{\circ}$ C、150 $^{\circ}$ C、180 $^{\circ}$ C或200 $^{\circ}$ C,所述退火的时间优选为2~10h,具体可以为2h、3h、5h、8h或10h;所述退火优选在氮气保护下进行。本发明通过退火使膜内部的相区在高温下重新排列,可以使膜更加均匀致密。

[0037] 本发明还提供了上述方案所述改性全氟磺酸质子交换膜或上述方案所述改性全氟磺酸质子交换膜在全钒液流电池中的应用。本发明提供的改性全氟磺酸质子交换膜阻钒性好,质子选择性高,能够有效降低正负电极两侧电解液不同价态钒离子的交叉污染,提高全钒液流电池的库伦效率和储存容量保持性能。

[0038] 下面将结合本发明中的实施例,对本发明中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属

于本发明保护的范围内。

[0039] 实施例1

[0040] 本实施例制备一种改性全氟磺酸质子交换膜,其中采用的添加剂为重均分子量为5w Da的PEOX,PEOX的质量分数为3%。所得改性全氟磺酸质子交换膜记为Nafion-PEOX-5w-3%。

[0041] 制备方法如下:

[0042] 将Nafion溶液置入培养皿中,放入烘箱60°C烘干24h。然后将培养皿置入水中,洗脱固态Nafion。最终将固态Nafion置入烘箱80°C烘干24h,得到干态Nafion。

[0043] 将得到的干态Nafion、PEOX(重均分子量为5w Da)与DMF混合,超声30min,搅拌24h。然后过滤,得到铸膜液。

[0044] 将铸膜液滴加至玻璃板上,放入烘箱,在80°C下烘干24h,之后放入氮气环境的烘箱中退火处理,退火温度为120°C,退火时间为6h,得到厚度为53μm的改性全氟磺酸质子交换膜。

[0045] 实施例2

[0046] 其他条件和实施例1相同,仅将添加剂替换为重均分子量为20w Da的PEOX,所得改性全氟磺酸质子交换膜记为Nafion-PEOX-20w-3%,膜厚为54μm。

[0047] 实施例3

[0048] 其他条件和实施例1相同,仅将添加剂的质量分数改为5%,所得改性全氟磺酸质子交换膜记为Nafion-PEOX-5w-5%,膜厚为70μm。

[0049] 对比例1

[0050] 其他条件和实施例1相同,仅不添加添加剂,所得全氟磺酸质子交换膜记为RN,膜厚为55μm。

[0051] 对比例2

[0052] 采用商业化的Nafion-212膜作为对比例2。

[0053] 对比例3

[0054] 其他条件和实施例1相同,仅将添加剂改为聚苯乙烯(重均分子量为168000Da)。

[0055] 测试例

[0056] (1) 阻钒性以及质子选择性测试

[0057] 通过钒离子渗透实验对实施例1~3以及对比例1~2中的质子交换膜进行阻钒性和质子选择性测试,具体实验方法如下:

[0058] 将膜样品(3×3cm<sup>2</sup>)提前在3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中浸润12h后夹持在扩散池中间。左侧扩散半池装入40mL含有1.5MVOSO<sub>4</sub>的3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液,右侧扩散半池装入40mL含有1.5M MgSO<sub>4</sub>的3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液用来平衡渗透压,测试过程中(60h)始终保持磁力搅拌以消除浓差极化。每隔12h从右侧扩散池取出3mL溶液进行紫外吸收光谱(紫外-可见分光光度计)检测,确定溶液在762nm处的吸收峰强度,测试结束后将溶液回收至右侧扩散池。钒离子渗透率P(cm<sup>2</sup>min<sup>-1</sup>)和质子选择性S(S min cm<sup>-3</sup>)由如下公式计算得到:

$$P = \frac{LV_R}{A(C_0 - C_t)} \times \frac{dC_t}{dt}$$

$$S = \frac{\sigma}{P}$$

[0060] 其中:L(cm)为膜样品的厚度,A(cm<sup>2</sup>)为膜样品夹在扩散池中间接触溶液的有效面积,为2.0cm<sup>2</sup>;V<sub>R</sub>为右侧扩散半池的溶液体积,为40mL;C<sub>0</sub>和C<sub>t</sub>(mol L<sup>-1</sup>)分别为左侧半池和右侧半池时间t时的VO<sup>2+</sup>的浓度。其中C<sub>0</sub>默认为定值1.5,C<sub>t</sub>根据在3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中不同浓度VO<sup>2+</sup>的吸光强度绘制的标准曲线确定。σ(S·cm<sup>-1</sup>)为膜透过方向的质子电导率。

[0061] 图1为实施例1制备的Nafion-PEOX-5w-3%在不同时间时的钒离子渗透浓度。经计算,Nafion-PEOX-5w-3%的钒离子渗透率P=1.64×10<sup>-7</sup>cm<sup>2</sup> min<sup>-1</sup>,质子选择性S=7.32×10<sup>4</sup>S min cm<sup>-3</sup>。

[0062] 图2为实施例2制备的Nafion-PEOX-20w-3%在不同时间时的钒离子渗透浓度。经计算,Nafion-PEOX-20w-3%的钒离子渗透率P=1.05×10<sup>-7</sup>cm<sup>2</sup> min<sup>-1</sup>,质子选择性S=12.38×10<sup>4</sup>S min cm<sup>-3</sup>。

[0063] 图3为实施例3制备的Nafion-PEOX-5w-5%在不同时间时的钒离子渗透浓度。经计算,Nafion-PEOX-5w-5%的钒离子渗透率P=0.55×10<sup>-7</sup>cm<sup>2</sup> min<sup>-1</sup>,质子选择性S=11×10<sup>4</sup>S min cm<sup>-3</sup>。

[0064] 图4为Nafion-PEOX-5w-3%和Nafion-212膜的阻钒性能对比图,根据图4可以看出,商业化Nafion-212膜12h透过的钒离子浓度与Nafion-PEOX-5w-3% 60h交叉渗透的钒离子浓度相当,充分反映了本发明的改性膜在阻隔钒离子渗透方面具有优异表现。

[0065] 图5为实施例1~3以及对比例1~2的质子交换膜的阻钒性与选择性对比图。根据图5可以看出,与对比例1中的重铸Nafion膜(RN)以及对比例2中的商业化Nafion-212膜相比,本发明的改性膜在阻钒性方面有大幅度的提升。同时,选择性越好代表平衡质子和钒离子通过膜的能力越强。经计算,RN的质子选择性S=7.3×10<sup>4</sup>S min cm<sup>-3</sup>,Nafion-212的质子选择性S=9.9×10<sup>4</sup>S min cm<sup>-3</sup>。本发明实施例1~3中制备的改性膜的质子选择性均高于RN,且实施例2~3中的改性膜的质子选择性高于商业化的Nafion-212膜。以上结果表明,本发明提供的改性全氟磺酸质子交换膜阻钒性好,质子选择性高,具有广阔的应用前景。

[0066] (2) 透明性测试

[0067] 对实施例1以及对比例3所得改性膜的透明性进行测试,结果如图6所示。根据图6可以看出,采用PEOX改性后的质子交换膜宏观均相透明,而采用聚苯乙烯改性的质子交换膜透明度较差。

[0068] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

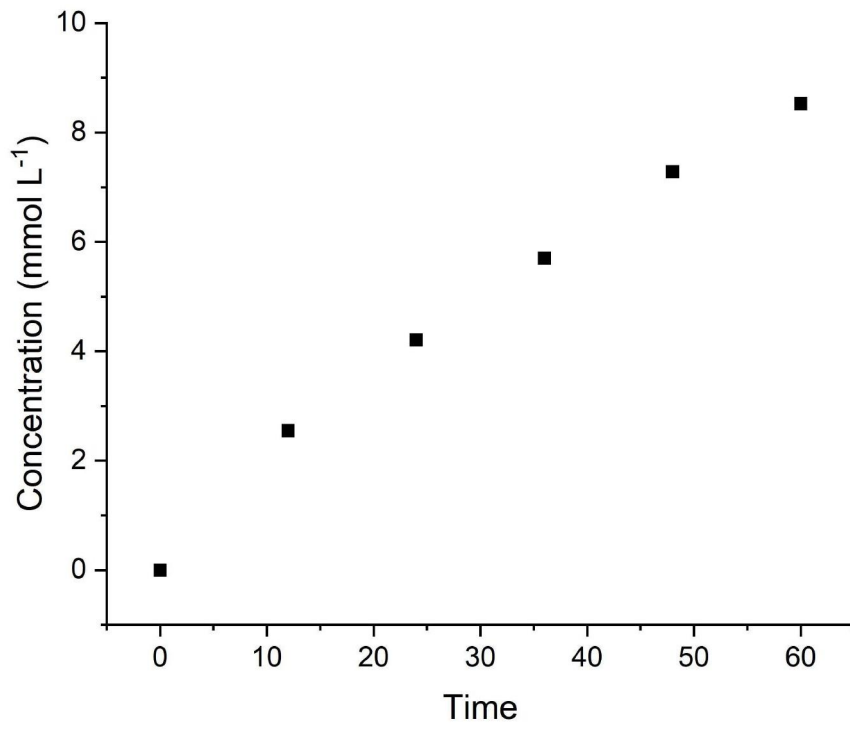


图1

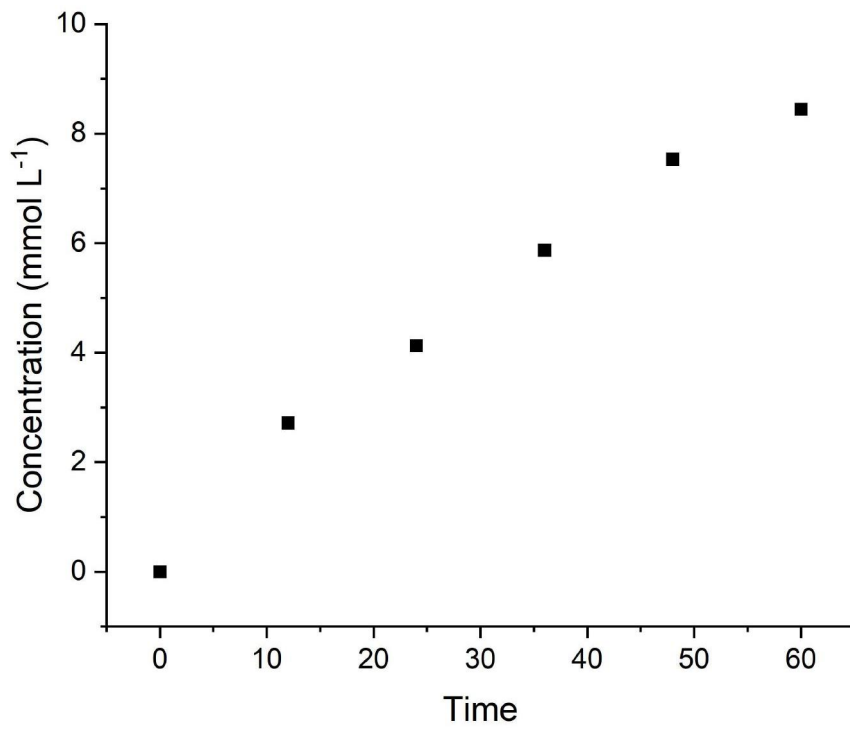


图2

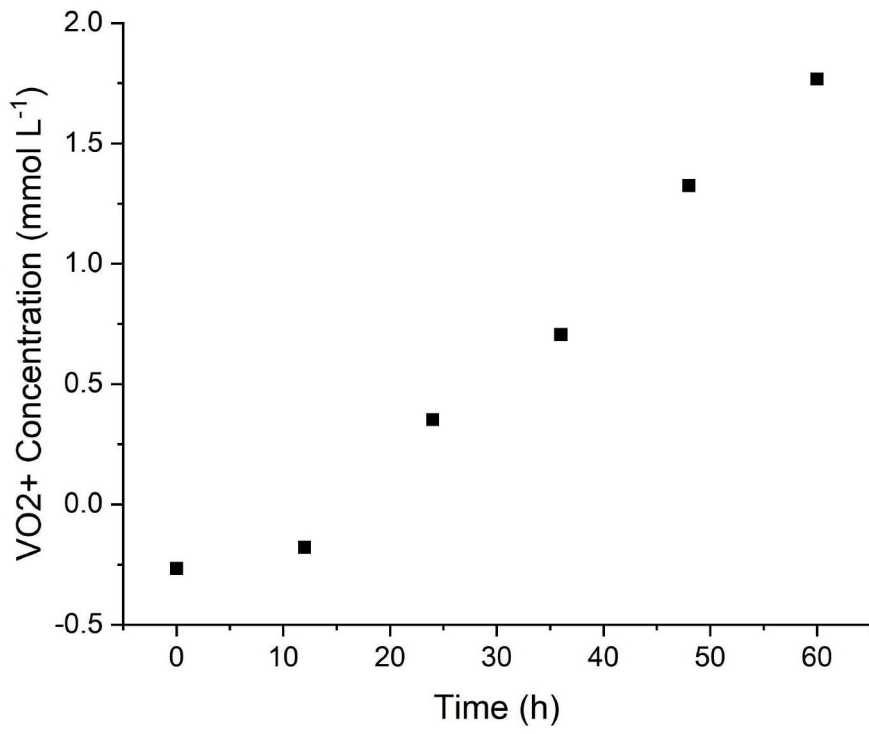


图3

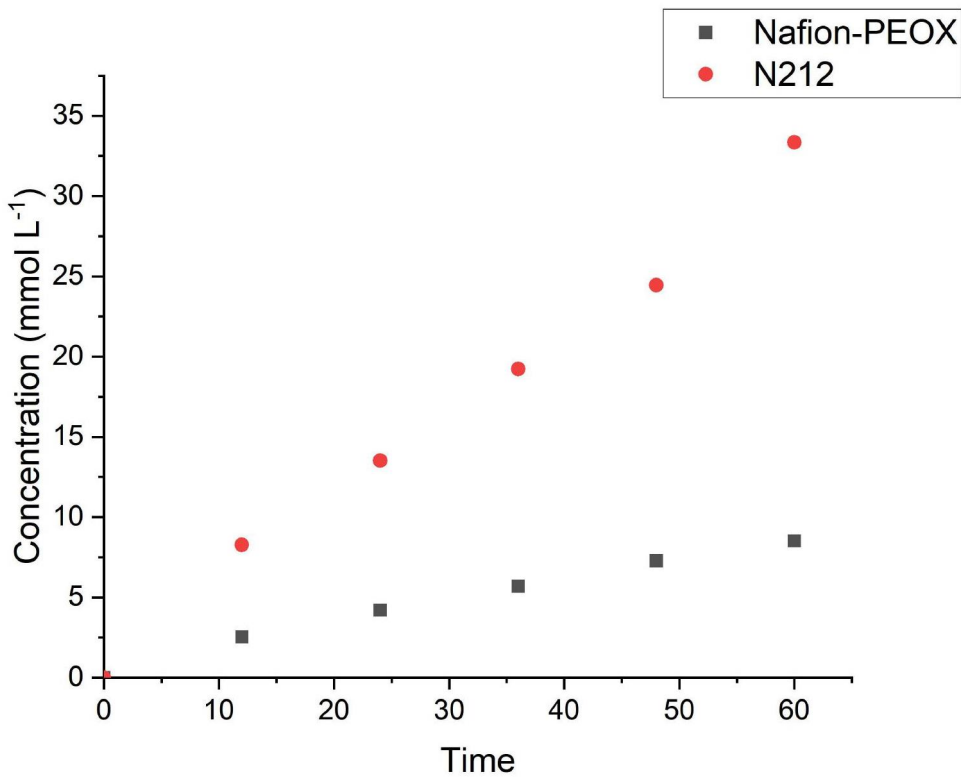


图4

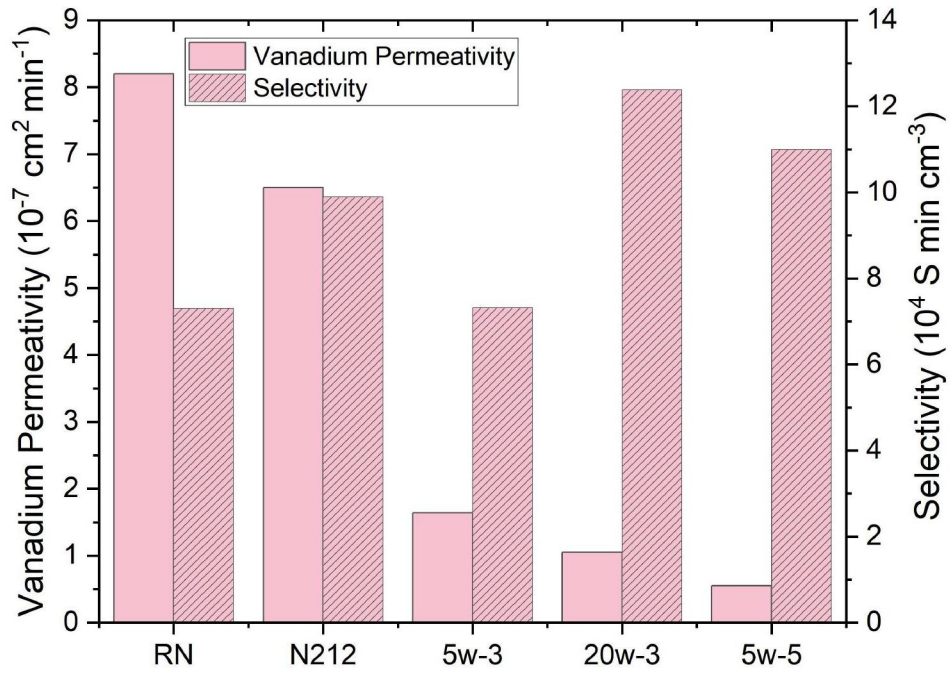


图5

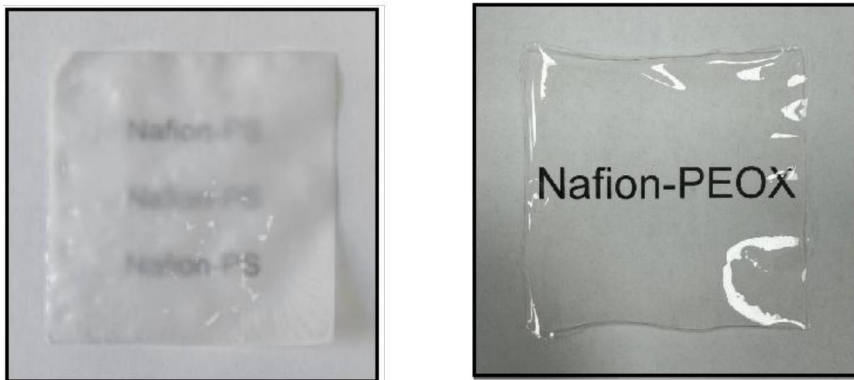


图6