



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120127166 A

(43) 申请公布日 2025.06.10

(21) 申请号 202510361744.4

(22) 申请日 2025.03.26

(71) 申请人 吉林大学

地址 130012 吉林省长春市朝阳区前进大街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 李泽旭 胡伊宁 刘靓

(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 8/0239 (2016.01)

H01M 8/0243 (2016.01)

H01M 8/18 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种全氟磺酸杂化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,提供了一种全氟磺酸杂化膜及其制备方法和在全钒液流电池中的应用。本发明提供的全氟磺酸杂化膜包括全氟磺酸膜和修饰在所述全氟磺酸膜亲水相区的杂化剂;所述杂化剂为聚苯乙烯-聚(乙烯基吡啶)无规共聚物;所述杂化剂的质量为所述全氟磺酸膜质量的1%~20%。本发明采用聚苯乙烯-聚(乙烯基吡啶)无规共聚物杂化全氟磺酸膜,能够在保持质子导电性的同时,显著提高膜的阻钒性能和离子选择性,从而有效提升全钒液流电池的长时稳定性以及库伦效率和能量效率,具有广阔的应用前景。

1. 一种全氟磺酸杂化膜,其特征在於,包括全氟磺酸膜和修饰在所述全氟磺酸膜亲水相区的杂化剂;所述杂化剂为聚苯乙烯-聚(乙烯基吡啶)无规共聚物;所述杂化剂的质量为所述全氟磺酸膜质量的1%~20%。

2. 根据权利要求1所述的全氟磺酸杂化膜,其特征在於,所述聚苯乙烯-聚(乙烯基吡啶)无规共聚物包括聚苯乙烯-聚(2-乙烯基吡啶)无规共聚物和聚苯乙烯-聚(4-乙烯基吡啶)无规共聚物中的一种或两种。

3. 根据权利要求2所述的全氟磺酸杂化膜,其特征在於,所述聚苯乙烯-聚(2-乙烯基吡啶)无规共聚物的重均分子量为3500~13000000Da。

4. 根据权利要求2所述的全氟磺酸杂化膜,其特征在於,所述聚苯乙烯-聚(4-乙烯基吡啶)无规共聚物的重均分子量为3500~13000000Da。

5. 根据权利要求1所述的全氟磺酸杂化膜,其特征在於,所述全氟磺酸膜包括Nafion质子交换膜、Gore质子交换膜和Xion-PEM-Dyeon质子交换膜中的一种或多种。

6. 权利要求1~5任意一项所述全氟磺酸杂化膜的制备方法,其特征在於,包括以下步骤:

将聚苯乙烯-聚(乙烯基吡啶)无规共聚物和全氟磺酸树脂溶解于溶剂中,得到铸膜液;将所述铸膜液成膜,得到所述全氟磺酸杂化膜。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在於,所述溶剂包括N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷和醇类溶剂中的一种或多种。

8. 根据权利要求6或7所述的制备方法,其特征在於,所述溶解的温度为40~200℃;所述溶解后还包括将所得溶解液进行室温搅拌。

9. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在於,所述成膜包括:将所述铸膜液进行溶液浇注,得到湿膜,将所述湿膜进行干燥;所述干燥的温度为40~200℃。

10. 权利要求1~5任意一项所述的全氟磺酸杂化膜或权利要求6~9任意一项所述制备方法制备的全氟磺酸杂化膜在全钒液流电池中的应用。

一种全氟磺酸杂化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,尤其涉及一种全氟磺酸杂化膜及其制备方法和在全钒液流电池中的应用。

背景技术

[0002] 全钒液流电池是一种新型的电化学储能装置,它主要利用钒离子在不同氧化态之间的可逆氧化还原反应来实现电能的存储和释放。全钒液流电池的电能以化学能的方式存储在不同价态钒离子的硫酸电解液中,通过外接泵把电解液压入电池堆体内,在机械动力作用下,使其在不同的储液罐和半电池的闭合回路中循环流动,采用质子交换膜作为电池组的隔膜,电解质溶液平行流过电极表面并发生电化学反应,通过双电极板收集和传导电流,从而使得储存在溶液中的化学能转换成电能。

[0003] 质子交换膜是全钒液流电池的关键部件,具有分隔正负极电解液和传递质子的作用。目前,主流的质子交换膜是全氟磺酸膜,其质子传导性高,化学及物理稳定性好。全氟磺酸膜主要由疏水性的全氟碳主链和亲水性的磺酸基团构成,膜的内部结构中存在着纳米离子相区,这些纳米离子相区是由于磺酸基团的聚集而形成。但是,目前的全氟磺酸膜纳米离子相区较大,较大的纳米离子相区使得钒离子更容易穿过膜,从一侧电解液迁移到另一侧,从而导致严重的钒交叉,严重影响了全钒液流电池的库伦效率和能量效率。

[0004] 在全氟磺酸膜中加入 SiO_2 纳米颗粒、 TiO_2 或 ZrO_2 纳米管、氧化石墨烯纳米片和MOF等添加剂,或采用聚(偏二氟乙烯)、聚四氟乙烯等聚合物与全氟磺酸膜共混,可以一定程度上提升全氟磺酸膜的阻钒性能,但通常会由于不相容或非导电组分的聚集而破坏连续的质子传输通道。因此,如何在保持全氟磺酸膜质子传输通道的连续性的同时提高其阻钒性仍然是一个挑战。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明提供了一种全氟磺酸杂化膜及其制备方法和在全钒液流电池中的应用。本发明提供的全氟磺酸杂化膜在保持质子导电性的同时阻钒性和选择性大幅提高。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

一种全氟磺酸杂化膜,包括全氟磺酸膜和修饰在所述全氟磺酸膜亲水相区的杂化剂;所述杂化剂为聚苯乙烯-聚(乙烯基吡啶)无规共聚物;所述杂化剂的质量为所述全氟磺酸膜质量的1%~20%。

[0007] 优选的,所述聚苯乙烯-聚(乙烯基吡啶)无规共聚物包括聚苯乙烯-聚(2-乙烯基吡啶)无规共聚物和聚苯乙烯-聚(4-乙烯基吡啶)无规共聚物中的一种或两种。

[0008] 优选的,所述聚苯乙烯-聚(2-乙烯基吡啶)无规共聚物的重均分子量为3500~13000000Da。

[0009] 优选的,所述聚苯乙烯-聚(4-乙烯基吡啶)无规共聚物的重均分子量为3500~13000000Da。

[0010] 优选的,所述全氟磺酸膜包括Nafion质子交换膜、Gore质子交换膜和Xion-PEM-Dyeon质子交换膜中的一种或多种。

[0011] 本发明还提供了上述方案所述全氟磺酸杂化膜的制备方法,包括以下步骤:

将聚苯乙烯-聚(乙烯基吡啶)无规共聚物和全氟磺酸树脂溶解于溶剂中,得到铸膜液;

将所述铸膜液成膜,得到所述全氟磺酸杂化膜。

[0012] 优选的,所述溶剂包括N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷和醇类溶剂中的一种或多种。

[0013] 优选的,所述溶解的温度为40~200℃;所述溶解后还包括将所得溶解液进行室温搅拌。

[0014] 优选的,所述成膜包括:将所述铸膜液进行溶液浇注,得到湿膜,将所述湿膜进行干燥;所述干燥的温度为40~200℃。

[0015] 本发明还提供了上述方案所述的全氟磺酸杂化膜或上述方案所述制备方法制备的全氟磺酸杂化膜在全钒液流电池中的应用。

[0016] 本发明提供了一种全氟磺酸杂化膜,包括全氟磺酸膜和修饰在所述全氟磺酸膜亲水相区的杂化剂;所述杂化剂为聚苯乙烯-聚(乙烯基吡啶)无规共聚物,所述杂化剂的质量为所述全氟磺酸膜质量的1%~20%。本发明采用聚苯乙烯-聚(乙烯基吡啶)无规共聚物杂化全氟磺酸膜,聚苯乙烯-聚(乙烯基吡啶)无规共聚物与全氟磺酸膜具有良好的相容性,其通过亲水性组装精准修饰在全氟磺酸膜的亲水相区,通过其N⁺离子的唐南效应和苯环的空间位阻效应,可以显著提高全氟磺酸膜的阻钒性和选择性。并且,通过苯乙烯调控聚乙烯基吡啶的密度,能够实现吡啶基团的良好分散,同时使聚苯乙烯-聚(乙烯基吡啶)具有合适的交联密度与质子传输能力,进而使得杂化膜在保持质子导电性的同时,获得阻钒性能与选择性的协同增强,从而有效提升全钒液流电池的长时稳定性以及库伦效率和能量效率。

具体实施方式

[0017] 本发明提供了一种全氟磺酸杂化膜,包括全氟磺酸膜和修饰在所述全氟磺酸膜亲水相区的杂化剂;所述杂化剂为聚苯乙烯-聚(乙烯基吡啶)无规共聚物;所述杂化剂的质量优选为所述全氟磺酸膜质量的1%~20%。

[0018] 在本发明中,所述聚苯乙烯-聚(乙烯基吡啶)无规共聚物优选包括聚苯乙烯-聚(2-乙烯基吡啶)(PS-P2VP)无规共聚物和聚苯乙烯-聚(4-乙烯基吡啶)(PS-P4VP)无规共聚物中的一种或两种;所述聚苯乙烯-聚(乙烯基吡啶)无规共聚物的重均分子量优选为3500~13000000Da;具体的,所述聚苯乙烯-聚(2-乙烯基吡啶)无规共聚物的重均分子量优选为3500~13000000Da,具体可以为20w Da、22w Da、50w Da、80w Da或100w Da;所述聚苯乙烯-聚(4-乙烯基吡啶)无规共聚物的重均分子量优选为3500~13000000Da,具体可以为20w Da、22w Da、50w Da、80w Da或100w Da。本发明采用的聚苯乙烯-聚(乙烯基吡啶)无规共聚物亲水性好,与基体膜具有良好的相容性,能够在基体膜中均匀分散,并连续性定位在离子传输通道中;并且,聚苯乙烯-聚(乙烯基吡啶)无规共聚物在高温下不易分解,具有较好的热稳

定性;可在许多溶剂中溶解,在生物体内具有良好的相容性,具有良好的环境友好性,还具有良好的成膜性能;此外,聚苯乙烯-聚(乙烯基吡啶)无规共聚物具有低成本,简单易制的优点。本发明使用聚苯乙烯-聚(乙烯基吡啶)无规共聚物对全氟磺酸膜进行杂化,可以在保持膜的质子导电性的同时提高其阻钒性和选择性,同时成本较低,在全钒液流电池领域具有广阔的前景。

[0019] 在本发明中,所述杂化剂的质量为所述全氟磺酸膜质量的1%~20%,具体可以为1%、2%、3%、5%、10%、12%、15%或18%。

[0020] 在本发明中,所述全氟磺酸膜优选包括Nafion质子交换膜、Gore质子交换膜和Xion-PEM-Dyeon质子交换膜中的一种或多种;所述Gore质子交换膜的孔径优选为8~18 μm ,具体可以为8 μm 、12 μm 、15 μm 或18 μm ;所述Xion-PEM-Dyeon质子交换膜优选包括Xion-PEM-Dyeon-725质子交换膜、Xion-PEM-Dyeon-800质子交换膜、Xion-PEM-Dyeon-1000质子交换膜、Xion-PEM-Dyeon-1100质子交换膜、Xion-PEM-Dyeon-720质子交换膜或Xion-PEM-Dyeon-830质子交换膜;所述Xion-PEM-Dyeon质子交换膜的孔径优选为5~50 μm ,具体可以为5 μm 、10 μm 、20 μm 、30 μm 或50 μm 。

[0021] 本发明还提供了上述方案所述全氟磺酸杂化膜的制备方法,包括以下步骤:

将聚苯乙烯-聚(乙烯基吡啶)无规共聚物和全氟磺酸树脂溶解于溶剂中,得到铸膜液;

将所述铸膜液成膜,得到所述全氟磺酸杂化膜。

[0022] 本发明将聚苯乙烯-聚(乙烯基吡啶)无规共聚物和全氟磺酸树脂溶解于溶剂中,得到铸膜液。在本发明中,所述全氟磺酸树脂的制备方法优选包括:将全氟磺酸树脂铸膜液倒入洁净的表面皿中,干燥除去溶剂,得到全氟磺酸树脂;所述干燥的温度优选为60 $^{\circ}\text{C}$,时间优选为24h;所述全氟磺酸树脂铸膜液采用市售产品即可,如Nafion铸膜液。

[0023] 在本发明中,所述溶剂优选包括N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基亚砷(DMSO)和醇类溶剂中的一种或多种;所述醇类溶剂优选包括甲醇、乙醇和异丙醇中的一种或多种;本发明对所述溶剂的用量没有特殊要求,能够将聚苯乙烯-聚(乙烯基吡啶)无规共聚物和全氟磺酸树脂溶解即可,在本发明的具体实施例中,所述全氟磺酸树脂和溶剂的用量比可以为100mg:1mL;所述溶解的温度优选为40~200 $^{\circ}\text{C}$,具体可以为60 $^{\circ}\text{C}$,本发明对所述溶解的时间没有特殊要求,以聚苯乙烯-聚(乙烯基吡啶)无规共聚物和全氟磺酸树脂完全溶解为准,具体可以为12 h;所述溶解后优选还包括将所得溶解液进行室温搅拌;所述室温搅拌的时间优选为24 h。

[0024] 得到铸膜液后,本发明将所述铸膜液成膜,得到所述全氟磺酸杂化膜。在本发明中,所述成膜优选包括:将所述铸膜液进行溶液浇注,得到湿膜,将所述湿膜进行干燥;所述干燥的温度优选为40~200 $^{\circ}\text{C}$,具体可以为80 $^{\circ}\text{C}$,所述干燥优选在烘箱中进行,具体为将湿膜放置在干燥烘箱中的玻璃板上进行干燥;本发明通过干燥将湿膜中的溶剂挥发去除;本发明对所述干燥的时间没有特殊要求,以湿膜中的溶剂挥发完全为准,在本发明的具体实施例中,干燥的时间为12h。干燥完成后进行冷却,然后将膜从玻璃板上剥离。

[0025] 本发明还提供了上述方案所述的全氟磺酸杂化膜或上述方案所述制备方法制备的全氟磺酸杂化膜在全钒液流电池中的应用。

[0026] 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。

[0027] 下列实施例中使用的Nafion树脂的制备方法为:将Nafion铸膜液倒入洁净的表面皿中,置于60℃鼓风烘箱中24h除去溶剂,得到干燥的Nafion树脂。

[0028] 下列实施例中对膜进行面电导率、钒离子渗漏率和离子选择性测试的具体测试方法如下:

膜样品的面电阻 AR ($\Omega \text{ cm}^2$) 在美国AMETEK公司型号为VersaSTAT3的阻抗分析仪上,采用两探针法在0.1Hz到10MHz的频率范围内测得,扰动电压设置为10mV。测试装置为两侧插入石墨棒电极且各装有35mL 3 M H_2SO_4 溶液的扩散池。将膜样品 ($3 \times 3 \text{ cm}^2$) 提前在3 M H_2SO_4 溶液中浸润12h后夹持在扩散池中间。测试装置中有膜和无膜时的电阻分别记为 r_1 和 r_2 。 AR 和膜透过方向的质子电导率 σ (S cm^{-1}) 由如下公式计算得到:

$$AR = (r_1 - r_2) \times S$$

[0029]
$$\sigma = \frac{L}{AR}$$

[0030] 其中 L (cm) 为膜样品的厚度, S (cm^2) 为膜样品夹在扩散池中间接触溶液的有效面积,为 2.0 cm^2 。

[0031] 钒离子渗透实验通过扩散池进行。将膜样品 ($3 \times 3 \text{ cm}^2$) 提前在3 M H_2SO_4 溶液中浸润12 h后夹持在扩散池中间。左侧扩散半池装入40mL 含1.5 M VO^{2+} 的3 M H_2SO_4 溶液,右侧扩散半池装入40mL 含1.5 M MgSO_4 的3 M H_2SO_4 溶液用来平衡渗透压,测试过程中(120 h)始终保持磁力搅拌以消除浓差极化。每隔24 h从右侧扩散池取出3mL溶液进行紫外吸收光谱(SHIMADZU UV-1900i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。钒离子渗漏率 P ($\text{cm}^2 \text{ min}^{-1}$) 和质子选择性 S (S min cm^{-3}) 由如下公式计算得到:

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

[0032]
$$S = \frac{\sigma}{P}$$

[0033] 其中 L (cm) 为膜样品的厚度, A (cm^2) 为膜样品夹在扩散池中间接触溶液的有效面积,为 2.0 cm^2 ; V_R 为右侧扩散半池的溶液体积,为40mL; C_0 和 C_t (mol L^{-1}) 分别为左侧半池和时间 t 时右侧半池的 VO^{2+} 的浓度。

[0034] 实施例1

将2mg的PS-P2VP ($M_w \approx 22\text{w}$) 和100mg Nafion树脂加入1mL DMF中,混合液在60℃烘箱中充分溶解12h后室温搅拌24h,将所得铸膜液通过溶液浇注法制备成膜,将所得湿膜放置在干燥烘箱中的玻璃板上进行干燥,在80℃下挥发溶剂12h,冷却至室温后,将膜从玻璃板上剥离,所得全氟磺酸杂化膜记为PS-P2VP@Nafion。对所得全氟磺酸杂化膜的面电导率、钒离子渗漏率和离子选择性进行测试,结果如表1所示。

[0035] 表1 实施例1全氟磺酸杂化膜的测试结果

项目	面电导率	钒离子渗漏率	离子选择性
PS-P2VP@Nafion	21.1 ms/cm	$1.2 \times 10^{-7} \text{ cm min}^{-1}$	17.5 Smincm^{-3}

[0036] 实施例2

将3mg的PS-P2VP ($M_w \approx 22w$) 和100mg Nafion树脂加入1mL DMF中,混合液在60℃烘箱中充分溶解12h后室温搅拌24h,将所得铸膜液通过溶液浇注法制备成膜,将所得湿膜放置在干燥烘箱中的玻璃板上进行干燥,在80℃下挥发溶剂12h,冷却至室温后,将膜从玻璃板上剥离,所得全氟磺酸杂化膜记为PS-P2VP@Nafion。对所得全氟磺酸杂化膜的面电导率、钒离子渗漏率和离子选择性进行测试,结果如表2所示。

[0037] 表2 实施例2全氟磺酸杂化膜的测试结果

项目	面电导率	钒离子渗漏率	离子选择性
PS-P2VP@Nafion	16.4 ms/cm	$0.20 \times 10^{-7} \text{ cm min}^{-1}$	82.0 Smincm^{-3}

[0038] 实施例3

将3mg的PS-P4VP ($M_w \approx 20w$) 和100mg Nafion树脂加入1mL DMF中,混合液在60℃烘箱中充分溶解12h后室温搅拌24h,将所得铸膜液通过溶液浇注法制备成膜,将所得湿膜放置在干燥烘箱中的玻璃板上进行干燥,在80℃下挥发溶剂12h,冷却至室温后,将膜从玻璃板上剥离,所得全氟磺酸杂化膜记为PS-P4VP@Nafion。对所得全氟磺酸杂化膜的面电导率、钒离子渗漏率和离子选择性进行测试,结果如表3所示。

[0039] 表3 实施例3全氟磺酸杂化膜的测试结果

项目	面电导率	钒离子渗漏率	离子选择性
PS-P4VP@Nafion	14.3ms/cm	$0.30 \times 10^{-7} \text{ cm min}^{-1}$	47.7 Smincm^{-3}

[0040] 实施例4

将2mg的PS-P4VP ($M_w \approx 20w$) 和100mg Nafion树脂加入1mL DMF中,混合液在60℃烘箱中充分溶解12h后室温搅拌24h,将所得铸膜液通过溶液浇注法制备成膜,将所得湿膜放置在干燥烘箱中的玻璃板上进行干燥,在80℃下挥发溶剂12h,冷却至室温后,将膜从玻璃板上剥离,所得全氟磺酸杂化膜记为PS-P4VP@Nafion。对所得全氟磺酸杂化膜的面电导率、钒离子渗漏率和离子选择性进行测试,结果如表4所示。

[0041] 表4 实施例4全氟磺酸杂化膜的测试结果

项目	面电导率	钒离子渗漏率	离子选择性
PS-P4VP@Nafion	19.8ms/cm	$1.1 \times 10^{-7} \text{ cm min}^{-1}$	18 Smincm^{-3}

[0042] 实施例5

将2mg的PS-P2VP ($M_w \approx 22w$) 和100mg Nafion树脂加入1mL DMAc中,混合液在60℃烘箱中充分溶解12h后室温搅拌24h,将所得铸膜液通过溶液浇注法制备成膜,将所得湿膜放置在干燥烘箱中的玻璃板上进行干燥,在80℃下挥发溶剂12h,冷却至室温后,将膜从玻璃板上剥离,所得全氟磺酸杂化膜记为PS-P2VP@Nafion。对所得全氟磺酸杂化膜的面电导率、钒离子渗漏率和离子选择性进行测试,结果如表5所示。

[0043] 表5 实施例5全氟磺酸杂化膜的测试结果

项目	面电导率	钒离子渗漏率	离子选择性
PS-P2VP@Nafion	14.6 ms/cm	$1.5 \times 10^{-7} \text{ cm min}^{-1}$	9.7 Smincm^{-3}

[0044] 实施例6

将2mg的PS-P4VP ($M_w \approx 20w$) 和100mg Nafion树脂加入1mL DMAc中,混合液在60℃烘箱中充分溶解12h后室温搅拌24h,将所得铸膜液通过溶液浇注法制备成膜,将所得湿膜放置在干燥烘箱中的玻璃板上进行干燥,在80℃下挥发溶剂12h,冷却至室温后,将膜从玻璃板上剥离,所得全氟磺酸杂化膜记为PS-P4VP@Nafion。对所得全氟磺酸杂化膜的面电导率、钒离子渗漏率和离子选择性进行测试,结果如表6所示。

[0045] 表6 实施例6全氟磺酸杂化膜的测试结果

项目	面电导率	钒离子渗漏率	离子选择性
PS-P4VP@Nafion	11.5 ms/cm	$1.0 \times 10^{-7} \text{ cm min}^{-1}$	11.5 Smincm^{-3}

[0046] 对比例1

采用Nafion铸膜液直接通过浇注法制备成膜,所得Nafion膜作为对比例1。对所得Nafion膜的面电导率、钒离子渗漏率和离子选择性进行测试,结果如表7所示。

[0047] 表7 对比例1全氟磺酸质子交换膜的测试结果

项目	面电导率	钒离子渗漏率	离子选择性
Nafion	40.8 ms/cm	$10 \times 10^{-7} \text{ cm min}^{-1}$	4.1 Smincm^{-3}

[0048] 根据表1~表7中的数据可以看出,和Nafion膜相比,本发明制备的全氟磺酸杂化膜在保持良好质子导电性的同时,阻钒性能以及离子选择性明显提高。

[0049] 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。