



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120600847 A

(43) 申请公布日 2025. 09. 05

(21) 申请号 202510796141.7

(22) 申请日 2025.06.16

(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

刘靛 杨振坤 王良 张紫薇

(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 8/18 (2006.01)

H01M 8/1041 (2016.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种全氟磺酸本体杂化膜及其制备方法和应用

(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本体杂化膜及其制备方法和应用。本发明提供的全氟磺酸本体杂化膜包括全氟磺酸膜和选择性分布在所述全氟磺酸膜离子相区的杂化剂;所述杂化剂为聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯醇)无规共聚物(PVP-PVA)。本发明采用PVP-PVA杂化全氟磺酸膜,PVP-PVA具有超分子作用位点,其中的吡咯烷酮基团和羟基能够与全氟磺酸膜中的磺酸基团形成密集的氢键,进而使聚合物选择性组装在全氟磺酸膜的离子相区,通过聚合物中 $N^+$ 的唐南效应和吡咯烷酮基团的空间位阻效应,能够降低膜的钒离子透过率,同时还可以保持较高的质子传导能力,进而提升全钒液流电池的长时稳定性、库伦效率和能量效率。

1. 一种全氟磺酸本体杂化膜,其特征在于,包括全氟磺酸膜和选择性分布在所述全氟磺酸膜离子相区的杂化剂;所述杂化剂为聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯醇)无规共聚物;所述杂化剂的质量为所述全氟磺酸膜质量的0.1~50%。

2. 根据权利要求1所述的全氟磺酸本体杂化膜,其特征在于,所述聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯醇)无规共聚物的重均分子量为3500~13000000Da。

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

4. 权利要求1~3任意一项所述的全氟磺酸本体杂化膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯醇)无规共聚物和全氟磺酸树脂溶解于有机溶剂中,得到铸膜液;

将所述铸膜液浇注成膜,得到所述全氟磺酸本体杂化膜。

5. 根据权利要求4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、二甲基亚砷和醇类溶剂中的一种或多种。

6. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述溶解的温度为40~200℃,时间为12~48h。

7. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述浇注成膜后得到湿膜,还包括将所述湿膜进行干燥;所述干燥的温度为40~200℃。

8. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯醇)无规共聚物由聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯乙酸酯)无规共聚物水解得到。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯醇)无规共聚物的制备方法包括:将聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯乙酸酯)无规共聚物、碱性试剂和溶剂混合进行水解反应,得到聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯醇)无规共聚物;所述碱性试剂包括碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、胼、氨和硫代硫酸钠中的一种或多种。

10. 权利要求1~3任意一项所述的全氟磺酸本体杂化膜或权利要求4~9任意一项所述制备方法制备的全氟磺酸本体杂化膜在全钒液流电池中的应用。

## 一种全氟磺酸本体杂化膜及其制备方法和应用

### 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本体杂化膜及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 全钒液流电池是一种基于氧化还原反应原理的储能电池,凭借其独特的工作机制与显著优势,在大规模储能领域占据重要地位。全钒液流电池以不同价态的钒离子作为活性物质,将电能转化为化学能储存在硫酸电解液之中。电池主要由正负极储液罐、电堆、外接泵、管道等构成,工作时,外接泵推动硫酸电解液在正负极储液罐与电堆间循环流动。电池内部采用质子交换膜分隔正负极电解液,质子交换膜允许质子通过,同时阻隔不同价态的钒离子混合。当电池放电时,负极的低价态钒离子失去电子发生氧化反应,电子经外电路流向正极,正极的高价态钒离子得到电子发生还原反应,电解液中的质子则通过质子交换膜从负极迁移至正极,从而实现化学能向电能的转化。

[0003] 全钒液流电池的关键组件是起到阻隔电解质和传导质子作用的质子交换膜。目前广泛应用的质子交换膜为全氟磺酸膜,其在水合状态下会形成相互连通的离子相区,赋予膜优异的质子传导性,以及良好的化学和物理稳定性。然而,全氟磺酸膜较大的离子相区也带来了弊端,导致钒离子的交叉现象较为严重,造成全钒液流电池的自放电现象,对全钒液流电池的库伦效率和能量效率产生了显著的负面影响。

### 发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明提供了一种全氟磺酸本体杂化膜及其制备方法和应用。本发明使用聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯醇)无规共聚物杂化全氟磺酸膜,能够显著提高全氟磺酸膜的阻钒性能,同时保持较高的质子电导率。

[0005] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

一种全氟磺酸本体杂化膜,包括全氟磺酸膜和选择性分布在所述全氟磺酸膜离子相区的杂化剂;所述杂化剂为聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯醇)无规共聚物;所述杂化剂的质量为所述全氟磺酸膜质量的0.1~50%。

[0006] 优选的,所述聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯醇)无规共聚物的重均分子量为3500~13000000Da。

[0007] 优选的,所述全氟磺酸膜包括Nafion质子交换膜、Xion-PEM-Dyeon质子交换膜和Gore质子交换膜中的一种或多种。

[0008] 本发明还提供了上述方案所述的全氟磺酸本体杂化膜的制备方法,包括以下步骤:

将聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯醇)无规共聚物和全氟磺酸树脂溶解于有机溶剂中,得到铸膜液;

将所述铸膜液浇注成膜,得到所述全氟磺酸本体杂化膜。

[0009] 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、二甲基亚砜和醇类溶剂中的一种或多种。

[0010] 优选的,所述溶解的温度为40~200℃,时间为12~48h。

[0011] 优选的,所述浇注成膜后得到湿膜,还包括将所述湿膜进行干燥;所述干燥的温度为40~200℃。

[0012] 优选的,所述聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯醇)无规共聚物由聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯乙酸酯)无规共聚物水解得到。

[0013] 优选的,所述聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯醇)无规共聚物的制备方法包括:将聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯乙酸酯)无规共聚物、碱性试剂和溶剂混合进行水解反应,得到聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯醇)无规共聚物;所述碱性试剂包括碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、胂、氨和硫代硫酸钠中的一种或多种。

[0014] 本发明还提供了上述方案所述的全氟磺酸本体杂化膜或上述方案所述制备方法制备的全氟磺酸本体杂化膜在全钒液流电池中的应用。

[0015] 本发明提供了一种全氟磺酸本体杂化膜,包括全氟磺酸膜和选择性分布在所述全氟磺酸膜离子相区的杂化剂;所述杂化剂为聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯醇)无规共聚物(PVP-PVA);所述杂化剂的质量为所述全氟磺酸膜质量的0.1~50%。本发明采用PVP-PVA杂化全氟磺酸膜,PVP-PVA具有超分子作用位点,其中的吡咯烷酮基团和羟基能够与全氟磺酸膜中的磺酸基团形成密集的氢键,进而使聚合物选择性的组装在全氟磺酸膜的离子相区,通过聚合物中N<sup>+</sup>的唐南效应和吡咯烷酮基团的空间位阻效应,能够降低膜的钒离子透过率,提高选择性,同时还可以保持较高的质子传导能力,进而提升全钒液流电池的长时稳定性、库伦效率和能量效率。

### 具体实施方式

[0016] 本发明提供了一种全氟磺酸本体杂化膜,包括全氟磺酸膜和选择性分布在所述全氟磺酸膜离子相区的杂化剂;所述杂化剂为聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯醇)无规共聚物;所述杂化剂的质量为所述全氟磺酸膜质量的0.1~50%。

[0017] 在本发明中,所述聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯醇)无规共聚物的重均分子量优选为3500~13000000Da,具体可以为5000Da、10000Da、40000Da、50000Da、100000Da、500000Da、1000000Da、1200000Da、2000000Da、5000000Da、8000000Da、10000000Da或12000000Da。在本发明中,聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯醇)无规共聚物具有低成本,简单易制的优点,本发明使用聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯醇)无规共聚物杂化全氟磺酸膜,可以得到具有较高阻钒性能,较好选择性,较低成本的新型质子交换膜,在全钒液流电池等领域具有广阔的应用前景。

[0018] 在本发明中,所述全氟磺酸膜优选包括Nafion质子交换膜、Xion-PEM-Dyeon质子交换膜和Gore质子交换膜中的一种或多种;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5~50μm,具体可以为5μm、10μm、25μm、35μm或50μm;所述Gore质子交换膜的孔径优选为8~18μm,具体可以为9μm、10μm、16μm或18μm。

[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0.1~50%,优选为1~20%,具体可以为1%、2%、3%、4%、5%、10%、15%或20%。

[0020] 本发明还提供了上述方案所述全氟磺酸本体杂化膜的制备方法,包括以下步骤:

将聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯醇)无规共聚物和全氟磺酸树脂溶解于有机溶剂中,得到铸膜液;

将所述铸膜液浇注成膜,得到所述全氟磺酸本体杂化膜。

[0021] 本发明将聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯醇)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,所述聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯醇)无规共聚物优选由聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯乙酸酯)无规共聚物(PVP-PVAc)水解得到;具体的,所述聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯醇)无规共聚物的制备方法优选包括:将聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯乙酸酯)无规共聚物、碱性试剂和溶剂混合进行水解反应,得到聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯醇)无规共聚物;所述碱性试剂优选包括碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、胍( $N_2H_4$ )、氨和硫代硫酸钠中的一种或多种;所述碱金属氢氧化物优选包括氢氧化钠和氢氧化锂中的一种或两种;所述碱金属碳酸盐优选包括碳酸钠和碳酸钾中的一种或两种;所述碱金属碳酸氢盐优选包括碳酸氢钠和碳酸氢钾中的一种或两种;所述碱性试剂的摩尔量优选为PVP-PVAc中PVAc部分的摩尔量的1倍以上,更优选为1~2倍;所述溶剂优选包括水和醇中的一种或多种;所述醇优选包括甲醇、乙醇和异丙醇中的一种或多种;具体的,所述PVP-PVAc、碱性试剂和醇的用量比优选为0.1~100g:0.125~300g:1~100mL;所述水解反应的温度优选为室温,反应时间优选为24~72h,具体可以为24h、36h、48h或72h。

[0022] 水解反应完成后,本发明优选将所得反应液中的溶剂旋干,得到粗产物;将所述粗产物溶于水,得到粗产物溶液;将所述粗产物溶液透析后进行冷冻干燥,得到聚(乙烯吡咯烷酮-乙烯醇)无规共聚物;所述透析用透析袋的截留分子量优选为5000,透析的时间优选为2~3天;所述冷冻干燥的温度优选为-70~-80℃,更优选为-80℃,时间优选为48~72h。

[0023] 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℃,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。

[0024] 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、二甲基亚砷和醇类溶剂中的一种或多种;所述全氟磺酸树脂和有机溶剂的用量比优选为100mg:1~3mL,更优选为100mg:1mL;所述溶解的温度优选为40~200℃,具体可以为60℃、100℃或150℃,所述溶解的时间优选为12~48h,更优选为24h;所述溶解优选在搅拌条件下进行。

[0025] 得到铸膜液后,本发明将所述铸膜液浇注成膜,得到所述全氟磺酸本体杂化膜。本发明对所述浇注成膜的具体操作方式没有特殊要求,采用本领域技术人员熟知的即可;所述浇注成膜后得到湿膜,优选还包括将所述湿膜进行干燥;所述干燥的温度优选为40~200℃,具体可以为60℃、80℃、120℃、160℃或200℃;所述干燥的时间优选为48~72h;所述干燥优选在烘箱中进行,具体为将湿膜放置在烘箱内的玻璃板上进行干燥;干燥完成后优选冷却至室温,然后将膜从玻璃板上剥离。

[0026] 本发明还提供了上述方案所述的全氟磺酸本体杂化膜或上述方案所述制备方法制备的全氟磺酸本体杂化膜在全钒液流电池中的应用。本发明提供的全氟磺酸本体杂化膜阻钒性能好,且具有较高的质子电导率,将其应用于全钒液流电池中,能够避免全钒液流电

池的自放电现象,提高全钒液流电池的库伦效率和能量效率。

[0027] 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。

[0028] 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。

[0029] 下列实施例中使用的PVP-PVA的制备方法为:将10g PVP-PVAc(分子量约5w)、10g氢氧化钾和20mL甲醇混合,将混合液在室温下反应36h,反应完成后,将反应液中的甲醇旋干,得到粗产物;将粗产物溶于水后在透析袋(截留分子量约为5000)中透析2天,然后在-80℃下冷冻干燥48h,得到PVP-PVA,分子量约为4w。

[0030] 实施例1

将3mg PVP-PVA和100mg Nafion树脂加入1mL的DMF中,在60℃下加热搅拌24h,得到铸膜液;将铸膜液进行浇注,得到湿膜,将湿膜放置在干燥烘箱中的玻璃板上,在80℃下挥发溶剂72h,之后冷却至室温,将膜从玻璃板上剥离,得到全氟磺酸本体杂化膜。

[0031] 实施例2

将2mg PVP-PVA和100mg Nafion树脂加入1mL的DMF中,在60℃下加热搅拌24h,得到铸膜液;将铸膜液进行浇注,得到湿膜,将湿膜放置在干燥烘箱中的玻璃板上,在80℃下挥发溶剂72h,之后冷却至室温,将膜从玻璃板上剥离,得到全氟磺酸本体杂化膜。

[0032] 实施例3

将4mg PVP-PVA和100mg Nafion树脂加入1mL的DMF中,在60℃下加热搅拌24h,得到铸膜液;将铸膜液进行浇注,得到湿膜,将湿膜放置在干燥烘箱中的玻璃板上,在80℃下挥发溶剂72h,之后冷却至室温,将膜从玻璃板上剥离,得到全氟磺酸本体杂化膜。

[0033] 实施例4

将3mg PVP-PVA和100mg Nafion树脂加入1mL的DMAc中,在60℃下加热搅拌24h,得到铸膜液;将铸膜液进行浇注,得到湿膜,将湿膜放置在干燥烘箱中的玻璃板上,在80℃下挥发溶剂72h,之后冷却至室温,将膜从玻璃板上剥离,得到全氟磺酸本体杂化膜。

[0034] 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。

[0035] 测试例

实施例1~4制备的全氟磺酸本体杂化膜和对比例1制备的Nafion膜的质子电导率、钒离子渗漏率和离子选择性进行测试,测试方法如下:

质子电导率测试: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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液的扩散池。将膜样品( $3 \times 3 \text{ cm}^2$ )提前在3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 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 $\sigma$  ( $\text{S cm}^{-1}$ )由如下公式计算得到:

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

$$\sigma = \frac{L}{AR};$$

其中 $L$  (cm) 为膜样品的厚度, $S$  (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2.0 cm<sup>2</sup>。

[0036] 钒离子渗漏率和质子选择性测试:钒离子渗透实验通过扩散池进行,将膜样品(3 × 3 cm<sup>2</sup>)提前在3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>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<sub>2</sub><sup>+</sup>的3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液,右侧扩散半池装入40mL含1.5 M MgSO<sub>4</sub>的3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>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 $P$  (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:

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

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

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>;  $V_R$ 为右侧扩散半池的溶液体积,为40mL;  $C_0$ 和 $C_t$  (mol L<sup>-1</sup>) 分别为左侧半池和时间 $t$ 时右侧半池的VO<sub>2</sub><sup>+</sup>的浓度。

[0037] 测试结果如表1所示。

[0038] 表1 测试结果

项目	质子电导率/ms/cm	钒离子渗漏率/cm <sup>2</sup> min <sup>-1</sup>	离子选择性/ S min cm <sup>-3</sup>
实施例1	21.7	1.1×10 <sup>-7</sup>	11.7×10 <sup>4</sup>
实施例2	29.3	3.6×10 <sup>-7</sup>	8.1 ×10 <sup>4</sup>
实施例3	19.4	0.9×10 <sup>-7</sup>	21.1×10 <sup>4</sup>
实施例4	22.3	1.2×10 <sup>-7</sup>	18.6×10 <sup>4</sup>
对比例1	41.9	10.6×10 <sup>-7</sup>	4.0 ×10 <sup>4</sup>

[0039] 根据表1中的数据可以看出,采用PVP-PVA对全氟磺酸膜进行本体杂化,能够在保持良好质子导电性的同时,显著提高膜的阻钒性能以及离子选择性。

[0040] 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。