



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120914301 A

(43) 申请公布日 2025. 11. 07

(21) 申请号 202511449682.9

(22) 申请日 2025.10.11

(71) 申请人 大连融科储能集团股份有限公司
地址 116422 辽宁省大连市花园口经济区
迎春街20-10号

(72) 发明人 曾繁武 张旭 宋明明 武玉悦
赵博轩 赵唤

(74) 专利代理机构 深圳紫藤知识产权代理有限公司 44570
专利代理师 何艳

(51) Int. Cl.
H01M 8/1004 (2016.01)
H01M 8/18 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图4页

(54) 发明名称
一种膜电极及制备方法、液流电池

(57) 摘要
本发明提供一种膜电极及制备方法、液流电池。膜电极包括：分离膜；第一涂层，第一涂层覆设于分离膜一侧的至少部分表面；第二涂层，第二涂层覆设于分离膜远离第一涂层一侧的至少部分表面；其中，第一涂层包括第一催化剂和第一电极材料，第二涂层包括第二催化剂和第二电极材料；第一催化剂与第二催化剂不同；所述分离膜的孔隙率为30%~50%，孔径为20~100nm。通过在分离膜两侧分别设置包含不同催化剂的涂层，形成双催化-膜电极，降低了膜两侧电解液充放电反应的传质距离，分离膜两侧的催化剂对于正、负极电极反应具有催化作用，可以分别提高正、负极电极反应活性，提高液流电池充放电库伦效率、能量效率和循环稳定性。



1. 一种膜电极,其特征在于,包括:
分离膜(11);
第一涂层(12),所述第一涂层(12)覆设于所述分离膜(11)一侧的至少部分表面;
第二涂层(13),所述第二涂层(13)覆设于所述分离膜(11)远离所述第一涂层(12)一侧的至少部分表面;
其中,所述第一涂层(12)包括第一催化剂和第一电极材料,所述第二涂层(13)包括第二催化剂和第二电极材料;所述第一催化剂与所述第二催化剂不同;
所述分离膜(11)的孔隙率为30%~50%,孔径为20~100nm。
2. 根据权利要求1所述的一种膜电极,其特征在于,所述第一涂层(12)具有第一厚度 H_1 ,所述第二涂层(13)具有第二厚度 H_2 ,所述分离膜(11)具有第三厚度 H_3 ,满足:
 $7\% \leq (H_1+H_2)/H_3 \leq 25\%$ 。
3. 根据权利要求2所述的一种膜电极,其特征在于,所述第一厚度 H_1 满足: $5\mu\text{m} \leq H_1 \leq 12\mu\text{m}$;和/或,
所述第二厚度 H_2 满足: $5\mu\text{m} \leq H_2 \leq 12\mu\text{m}$;和/或,
所述第三厚度 H_3 满足: $50\mu\text{m} \leq H_3 \leq 76\mu\text{m}$ 。
4. 根据权利要求1所述的一种膜电极,其特征在于,所述第一催化剂与所述第一电极材料的质量比为(10~40):(60~90);和/或,
所述第二催化剂与所述第二电极材料的质量比为(10~40):(60~90)。
5. 根据权利要求1所述的一种膜电极,其特征在于,所述分离膜(11)包括全氟磺酸膜、磺化聚醚醚酮膜、聚苯乙烯磺酸膜、聚酰亚胺磺酸膜、聚苯并咪唑膜中的至少一种。
6. 根据权利要求1所述的一种膜电极,其特征在于,所述第一催化剂包括 CeO_2 和 SnO_2 中的至少一种;和/或,
所述第二催化剂包括Cu纳米颗粒、Bi纳米颗粒、 Bi_2O_3 、 TiO_2 和In中的至少一种。
7. 根据权利要求1所述的一种膜电极,其特征在于,所述第一电极材料包括炭黑、碳纳米管、碳纳米纤维、纳米碳球、石墨烯和贵金属粉末中的至少一种;和/或,
所述第二电极材料包括炭黑、碳纳米管、碳纳米纤维、纳米碳球、石墨烯和贵金属粉末中的至少一种。
8. 根据权利要求1所述的一种膜电极,其特征在于,所述第一涂层(12)还包括第一粘接剂,所述第二涂层(13)还包括第二粘接剂;
其中,所述第一催化剂、所述第一电极材料与所述第一粘接剂的质量比为(10~40):(40~85):(5~10);
所述第二催化剂、所述第二电极材料与所述第二粘接剂的质量比为(10~40):(40~85):(5~10)。
9. 根据权利要求8所述的一种膜电极,其特征在于,所述第一粘接剂包括聚四氟乙烯和全氟磺酸离子聚合物中的至少一种;
所述第二粘接剂包括聚四氟乙烯和全氟磺酸离子聚合物中的至少一种。
10. 一种如权利要求1-9中任一项所述的膜电极的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
将第一催化剂、第一电极材料和第一粘接剂加入第一溶剂,得到第一浆料;

将第二催化剂、第二电极材料和第二粘接剂加入第二溶剂,得到第二浆料;
提供分离膜(11),将所述第一浆料涂覆于所述分离膜(11)一侧,得到第一涂层(12);
将所述第二浆料涂覆于所述分离膜(11)远离所述第一涂层(12)的一侧,得到第二涂层(13)。

11. 根据权利要求10所述的一种膜电极的制备方法,其特征在于,
所述第一催化剂、第一电极材料和第一粘接剂的质量比为(10~40):(40~85):(5~10);
和/或,

所述第二催化剂、第二电极材料和第二粘接剂的质量比为(10~40):(40~85):(5~10);
和/或,

所述第一浆料中的固含量为3~5%;

所述第二浆料中的固含量为3~5%。

12. 根据权利要求10所述的一种膜电极的制备方法,其特征在于,
所述第一溶剂包括丙酮、去离子水、乙二醇二甲醚、乙醇、异丙醇、乙二醇、甘油、乙腈、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺和N-甲基-2-吡咯烷酮中的至少一种;和/或,

所述第二溶剂包括丙酮、去离子水、乙二醇二甲醚、乙醇、异丙醇、乙二醇、甘油、乙腈、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺和N-甲基-2-吡咯烷酮中的至少一种。

13. 一种液流电池,包括膜电极(100),其特征在于,所述膜电极(100)为权利要求1-9中任一项所述的膜电极(100),或者所述膜电极(100)如权利要求10-12中任一项所述的制备方法制备得到。

一种膜电极及制备方法、液流电池

技术领域

[0001] 本申请属于液流电池技术领域,具体涉及一种膜电极及制备方法、液流电池。

背景技术

[0002] 液流电池凭借其高安全性、长循环寿命和大容量储能等优势,在大规模储能领域具有广阔的应用前景。其中,膜电极作为液流电池的核心组件,对电池性能起着关键作用。然而,现有的液流电池膜电极在质子传递及扩散过程中,由于电极与膜存在一定距离,导致传导阻力随着与膜距离的增大而显著增加,使得充放电反应主要集中在膜两侧电极材料表面,限制了反应活性区域。

[0003] 因此,如何开发一种适用于液流电池的膜电极,能够解决传质阻力对电池充放电性能的影响,提高能量转化效率,是目前需要解决的问题。

发明内容

[0004] 本申请的目的是提供一种膜电极及制备方法、液流电池,旨在解决现有液流电池中因传质阻力而导致的能量转化效率不理想的问题。

[0005] 本申请第一实施例提供一种膜电极,包括:

分离膜;

第一涂层,所述第一涂层覆设于所述分离膜一侧的至少部分表面;

第二涂层,所述第二涂层覆设于所述分离膜远离所述第一涂层一侧的至少部分表面;

其中,所述第一涂层包括第一催化剂和第一电极材料,所述第二涂层包括第二催化剂和第二电极材料;所述第一催化剂与所述第二催化剂不同;

所述分离膜的孔隙率为30%~50%,孔径为20~100nm。

[0006] 在一些实施例中,所述第一涂层具有第一厚度 H_1 ,所述第二涂层具有第二厚度 H_2 ,所述分离膜具有第三厚度 H_3 ,满足:

$$7\% \leq (H_1 + H_2) / H_3 \leq 25\%。$$

[0007] 在一些实施例中,所述第一厚度 H_1 满足: $5\mu\text{m} \leq H_1 \leq 12\mu\text{m}$ 。

[0008] 在一些实施例中,所述第二厚度 H_2 满足: $5\mu\text{m} \leq H_2 \leq 12\mu\text{m}$ 。

[0009] 在一些实施例中,所述第三厚度 H_3 满足: $50\mu\text{m} \leq H_3 \leq 76\mu\text{m}$ 。

[0010] 在一些实施例中,所述第一催化剂与所述第一电极材料的质量比为(10~40):(60~90)。

[0011] 在一些实施例中,所述第二催化剂与所述第二电极材料的质量比为(10~40):(60~90)。

[0012] 在一些实施例中,所述分离膜包括全氟磺酸膜、磺化聚醚醚酮膜、聚苯乙烯磺酸膜、聚酰亚胺磺酸膜、聚苯并咪唑膜、季铵化聚芳醚酮膜、烷基磺酸咪唑聚砜中的至少一种。

[0013] 在一些实施例中,所述第一催化剂包括 CeO_2 和 SnO_2 中的至少一种。

[0014] 在一些实施例中,所述第二催化剂包括Cu纳米颗粒、Bi纳米颗粒、 Bi_2O_3 、 TiO_2 和In中的至少一种。

[0015] 在一些实施例中,所述第一电极材料包括炭黑、碳纳米管、碳纳米纤维、纳米碳球、石墨烯和贵金属粉末中的至少一种。

[0016] 在一些实施例中,所述第二电极材料包括炭黑、碳纳米管、碳纳米纤维、纳米碳球、石墨烯和贵金属粉末中的至少一种。

[0017] 在一些实施例中,所述第一涂层包括还包括第一粘接剂,所述第二涂层还包括第二粘接剂;

其中,所述第一催化剂、所述第一电极材料与所述第一粘接剂的质量比为(10~40):(40~85):(5~10);

所述第二催化剂、所述第二电极材料与所述第二粘接剂的质量比为(10~40):(40~85):(5~10)。

[0018] 在一些实施例中,所述第一粘接剂包括聚四氟乙烯和全氟磺酸离子聚合物中的至少一种。

[0019] 在一些实施例中,所述第二粘接剂包括聚四氟乙烯和全氟磺酸离子聚合物中的至少一种。

[0020] 本申请第二实施例提供一种膜电极的制备方法,用于制备上述任意实施例中的膜电极,包括如下步骤:

将第一催化剂、第一电极材料和第一粘接剂加入第一溶剂,得到第一浆料;

将第二催化剂、第二电极材料和第二粘接剂加入第二溶剂,得到第二浆料;

提供分离膜,将所述第一浆料涂覆于所述分离膜一侧,得到第一涂层;

将所述第二浆料涂覆于所述分离膜远离所述第一涂层的一侧,得到第二涂层。

[0021] 在一些实施例中,所述第一催化剂、第一电极材料和第一粘接剂的质量比为(10~40):(40~85):(5~10)。

[0022] 在一些实施例中,所述第二催化剂、第二电极材料和第二粘接剂的质量比为(10~40):(40~85):(5~10)。

[0023] 在一些实施例中,所述第一浆料中的固含量为3~5%。

[0024] 在一些实施例中,所述第二浆料中的固含量为3~5%。

[0025] 在一些实施例中,所述第一溶剂包括丙酮、去离子水、乙二醇二甲醚、乙醇、异丙醇、乙二醇、甘油、乙腈、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺和N-甲基-2-吡咯烷酮中的至少一种。

[0026] 在一些实施例中,所述第二溶剂包括丙酮、去离子水、乙二醇二甲醚、乙醇、异丙醇、乙二醇、甘油、乙腈、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺和N-甲基-2-吡咯烷酮中的至少一种。

[0027] 本申请第三实施例提供一种液流电池,包括上述任意实施例中的膜电极,或者包括上述任意实施例中的制备方法制备得到的膜电极。

[0028] 本申请通过在分离膜两侧分别设置包含不同催化剂的涂层,形成双催化-膜电极,降低了膜两侧电解液充放电反应的传质距离,进而降低传质阻力,分离膜两侧的催化剂对于正、负极电极反应具有催化作用,可以分别提高正、负极电极反应活性,提高电极反应选择性,能够在一定程度上抑制析氢等副反应发生,同时也能减少正、负极电解液中离子交叉迁移渗透,提高液流电池充放电库伦效率、能量效率和循环稳定性。

附图说明

[0029] 为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍。显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例,对于本领域技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0030] 为了更完整地理解本申请及其有益效果,下面将结合附图来进行以下说明,其中在下面的描述中相同的附图标号表示相同部分。

[0031] 图1为本申请实施例提供的一种膜电极结构示意图;

图2为本申请实施例提供的一种膜电极的制备过程示意图;

图3为本申请实施例提供的一种液流电池的结构爆炸示意图;

图4为本申请实施例1提供的膜电极的扫描电镜图;

图5为本申请实施例1提供的膜电极的能谱分析图;

图6为本申请实施例1和对比例1提供的膜电极的阻抗测试结果图;

图7为本申请实施例1和对比例1提供的液流电池的电性能测试结果图;

图8为本申请实施例2和对比例2提供的液流电池的电性能测试结果图。

[0032] 附图标记说明:

11-分离膜,12-第一涂层,13-第二涂层,100-膜电极,200-碳毡,300-胶垫,400-极板,500-端板,600-充放电仪,700-第一储液瓶,800-第二储液瓶。

具体实施方式

[0033] 下面将结合本申请实施例中的附图,对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。显然,所描述的实施例仅是本申请一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例,本领域技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本申请保护的范围。

[0034] 在本申请的描述中,需要说明的是,除非另有明确的规定和限定,术语“相连”、“连接”应做广义理解,例如,可以是固定连接,也可以是可拆卸连接,或一体地连接;可以是机械连接,也可以是电连接或可以相互通讯;可以是直接相连,也可以通过中间媒介间接相连,也可以通过管道或管路间接连接,可以是两个元件内部的连通或两个元件的相互作用关系。对于本领域的普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语在本申请中的具体含义。在本申请的描述中,“多个”的含义是两个或两个以上,除非另有明确具体的限定。此外,术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个特征。

[0035] 液流电池的电极通常采用电化学稳定的导电材料,如在钒基液流电池及铁铬电池等体系中通常采用碳纤维毡作为电极,但由于质子传递及扩散速度的影响,随着距离膜的距离的增大传导阻力也随之增大。申请人通过研究发现,液流电池溶液充放电反应主要集中在膜两侧电极材料表面,将膜和电极合并制备成“三明治”结构一体化的催化剂包覆膜(CCM),能够缩短传质距离,在一定程度上降低传质阻力,此外,在电极材料中引入催化剂也能够加速电极反应的动力学进程,进而提高电池整体的电压效率和能量效率。

[0036] 本申请第一实施例提供一种膜电极100,如图1所示,包括:
分离膜11;
第一涂层12,第一涂层12覆设于分离膜11一侧的至少部分表面;
第二涂层13,第二涂层13覆设于分离膜11远离第一涂层12一侧的至少部分表面;
其中,第一涂层12包括第一催化剂和第一电极材料,第二涂层13包括第二催化剂和第二电极材料;第一催化剂与第二催化剂不同;

分离膜11的孔隙率为30%~50%,孔径为20~100nm。

[0037] 可以理解的是,分离膜11的孔隙率的取值可以是30%、35%、40%、45%、50%中的任一值或任意两值之间的范围,孔径的取值(单位:nm)可以是20、40、60、80、100中的任一值或任意两值之间的范围。第一催化剂和第二催化剂分别为正极催化剂和负极催化剂,通过在分离膜11的两侧分别设置含有电极材料和正、负极催化剂的涂层,形成膜电极100,能够改善催化剂层和电解质的接触、缩短传质距离,增强液流电池中电化学活性物质的反应速率及电池能量效率,而将电极材料引入催化剂层,能够提高膜电极100的导电性,增大电池的电压效率。本申请提供的膜电极100能够实现膜两侧电极间的近于“零”传质距离,大幅降低传质阻力对电池充放电性能的影响,并且同时具有对正、负极电极反应的催化作用,可以分别提高正、负极电极反应活性,提高电极反应选择性,在一定程度上可以抑制析氢等副反应,进而提高液流电池充放电能量效率;而通过控制分离膜11的孔隙率和孔径满足上述取值范围,能够确保分离膜11减少正、负极电解液中离子交叉迁移渗透,进一步提高液流电池充放电库伦效率、能量效率和循环稳定性。

[0038] 在一些实施例中,第一涂层12具有第一厚度 H_1 ,第二涂层13具有第二厚度 H_2 ,分离膜11具有第三厚度 H_3 ,满足:

$$7\% \leq (H_1 + H_2) / H_3 \leq 25\%。$$

[0039] 可以理解的是, $(H_1 + H_2) / H_3$ 的取值可以是7%、10%、13%、16%、19%、22%、25%中的任一值或任意两值之间的范围。当第一涂层12、第二涂层13与分离膜11的厚度满足上述关系,能够确保形成的膜电极100同时具有良好的导电性以及控制在理想范围内的传质阻力。

[0040] 在一些实施例中,第一厚度 H_1 满足: $5\mu\text{m} \leq H_1 \leq 12\mu\text{m}$ 。

[0041] 可以理解的是, H_1 的取值(单位: μm)可以是5、7、9、11、12中的任一值或任意两值之间的范围。

[0042] 在一些实施例中,第二厚度 H_2 满足: $5\mu\text{m} \leq H_2 \leq 12\mu\text{m}$ 。

[0043] 可以理解的是, H_2 的取值(单位: μm)可以是5、7、9、11、12中的任一值或任意两值之间的范围。

[0044] 在一些实施例中,第三厚度 H_3 满足: $50\mu\text{m} \leq H_3 \leq 76\mu\text{m}$ 。

[0045] 可以理解的是, H_3 的取值(单位: μm)可以是50、55、60、65、70、76中的任一值或任意两值之间的范围。当 H_1 、 H_2 和 H_3 满足上述取值范围,能够进一步确保形成的膜电极100同时具有良好的导电性以及控制在理想范围内的传质阻力。

[0046] 在一些实施例中,第一催化剂与第一电极材料的质量比为(10~40):(60~90)。

[0047] 当第一催化剂与第一电极材料的质量比满足上述取值范围,第一涂层12能够同时具有良好的反应活性和导电性能。

[0048] 在一些实施例中,第二催化剂与第二电极材料的质量比为(10~40):(60~90)。

[0049] 当第二催化剂与第二电极材料的质量比满足上述取值范围,第二涂层13能够同时具有良好的反应活性和导电性能。

[0050] 在一些实施例中,分离膜11可以是阳离子膜、阴离子膜、两性离子膜、多孔膜以及自制的离子交换膜、离子传导膜等中的至少一种。其中,阳离子膜包括全氟磺酸膜(Nafion)、磺化聚醚醚酮膜(SPEEK)、聚苯乙烯磺酸膜(PSS)和聚酰亚胺磺酸膜(SPI)等,其中全氟磺酸膜因其具有良好的化学稳定性和导电性,应用最为广泛,可以作为优选的分离膜11;阴离子膜包括聚苯并咪唑膜(PBI)和季铵化聚芳醚酮膜(AEMs)等;两性离子膜如烷基磺酸咪唑聚砜(PSf-MI-PS)等;多孔膜如纳滤膜等。

[0051] 在一些实施例中,第一催化剂包括 CeO_2 和 SnO_2 中的至少一种。 CeO_2 和 SnO_2 中的金属具有多价态的特性,并且能够存在于强酸性环境,由于第一催化剂为正极催化剂,正极催化剂的引入为液流电池正极电极反应(如: $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$),改善氧化还原对的反应动力学,其形貌增大了电化学活性表面积,为反应提供了更多的活性位点,同时加速电荷转移和钒离子扩散,降低极化,从而能够促进氧化还原反应,增强液流电池的性能。

[0052] 在一些实施例中,第二催化剂包括Cu纳米颗粒、Bi纳米颗粒、 Bi_2O_3 、 TiO_2 和In中的至少一种。以上物质具有较高的析氢过电位,并且能够在强酸环境中稳定地提供电催化活性,由于第二催化剂为负极催化剂,负极催化剂的引入可以降低电荷转移电阻,从而促进液流电池负极反应的电子转移过程,其形貌增大了电极电化学表面积,提供更多的活性位点,且较高的析氢反应电位能有效抑制负极析氢反应等副反应的发生;优选地,第二催化剂可以是 Bi_2O_3 ,在铁铬液流电池中, Bi_2O_3 能够在催化 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 电对氧化还原反应的同时具有优越的抑制析氢反应表现。

[0053] 在一些实施例中,第一电极材料包括炭黑、碳纳米管、碳纳米纤维、纳米碳球、石墨烯和贵金属粉末中的至少一种。

[0054] 在一些实施例中,第二电极材料包括炭黑、碳纳米管、碳纳米纤维、纳米碳球、石墨烯和贵金属粉末中的至少一种。

[0055] 可以理解的是,第一电极材料与第二电极材料可以相同也可以不同。其中,贵金属可以是铂、金、钯、银等中的至少一种。以上电极材料具有良好的导电性,同时还具有能够在强酸环境中稳定存在的特性,将上述材料分别作为正、负电极材料涂覆在分离膜11两侧,一方面可以直接支持溶液电化学反应物质的氧化还原反应,另一方面也可以作为催化剂载体,提高催化剂的导电性,并使和催化剂形成的复合涂层具有更高的比表面积,从而提高催化剂的催化效率,并且能够阻挡正负极电解液中离子的交叉渗透。

[0056] 在一些实施例中,第一涂层12还包括第一粘接剂,第二涂层13还包括第二粘接剂;其中,第一催化剂、第一电极材料与第一粘接剂的质量比为(10~40):(40~85):(5~10);

第二催化剂、第二电极材料与第二粘接剂的质量比为(10~40):(40~85):(5~10)。

[0057] 可以理解的是,通过加入粘接剂,能够将电极材料与催化剂更加均匀牢固的固定在各自所在涂层中。当第一催化剂、第一电极材料与第一粘接剂的质量比满足上述取值,第一涂层12具有良好的附着力和催化性能;当第二催化剂、第二电极材料与第二粘接剂的质量比满足上述取值,第二涂层13具有良好的附着力和催化性能。

[0058] 在一些实施例中,第一粘接剂包括聚四氟乙烯和全氟磺酸离子聚合物中的至少一

种。

[0059] 在一些实施例中,第二粘接剂包括聚四氟乙烯和全氟磺酸离子聚合物中的至少一种。

[0060] 可以理解的是,第一粘接剂与第二粘接剂可以相同,也可以不同。

[0061] 本申请第二实施例提供一种膜电极100的制备方法,用于制备上述任意实施例中的膜电极100,包括如下步骤:

将第一催化剂、第一电极材料和第一粘接剂加入第一溶剂,得到第一浆料;

将第二催化剂、第二电极材料和第二粘接剂加入第二溶剂,得到第二浆料;

提供分离膜11,将第一浆料涂覆于分离膜11一侧,得到第一涂层12;

将第二浆料涂覆于分离膜11远离第一涂层12的一侧,得到第二涂层13。

[0062] 通过将第一催化剂、第一电极材料和第一粘接剂加入第一溶剂,以及将第二催化剂、第二电极材料和第二粘接剂加入第二溶剂,能够形成均匀分散的复合浆料,并使得第一浆料和第二浆料中的溶质在涂布后能够形成均匀的涂层,同时使催化剂/离聚物界面具有良好的界面结构。溶剂的流变性、pH值均影响催化剂分散性,以及催化剂和离聚物之间的相互作用,适当的调整溶剂极性可提高膜电极100性能,且介电常数较小的溶剂可以使全氟磺酸膜形成良好的质子传输结构,从而使其质子导电率得到进一步提高。

[0063] 在一些实施例中,将第一浆料涂覆于分离膜11一侧的方式和将第二浆料涂覆于分离膜11远离第一涂层12的一侧的方式如图2所示,涂覆方法包括:直接涂覆法、浸涂法、喷涂法、刮涂法、转拓法、电喷涂法、真空沉积法、丝网印刷法、喷墨印刷法和滚筒法。其中,丝网印刷法、喷墨印刷法和滚筒法可适用于规模化生产。

[0064] 进一步地,当涂覆方式为喷涂法时,涂覆的步骤包括:

将分离膜11置于加热板上加热,控制温度保持在85°C~100°C;

利用喷枪装置将第一浆料分散成雾状喷涂在分离膜11一侧,形成第一涂层12;

利用喷枪装置将第二浆料分散成雾状喷涂在分离膜11另一侧,形成第二涂层13。

[0065] 其中,控制加热板保持在特定的温度,能够确保溶剂快速挥发的同时,降低膜变形的风险。

[0066] 在一些实施例中,第一催化剂包括CeO₂和SnO₂中的至少一种。第二催化剂包括Cu纳米颗粒、Bi纳米颗粒、TiO₂和In中的至少一种。第一电极材料包括炭黑、碳纳米管、碳纳米纤维、纳米碳球、石墨烯和贵金属粉末中的至少一种。第二电极材料包括炭黑、碳纳米管、碳纳米纤维、纳米碳球、石墨烯和贵金属粉末中的至少一种。第二粘接剂包括聚四氟乙烯和全氟磺酸离子聚合物中的至少一种。第一粘接剂包括聚四氟乙烯和全氟磺酸离子聚合物中的至少一种。

[0067] 在一些实施例中,第一催化剂、第一电极材料和第一粘接剂的质量比为(10~40):(40~85):(5~10)。

[0068] 在一些实施例中,第二催化剂、第二电极材料和第二粘接剂的质量比为(10~40):(40~85):(5~10)。

[0069] 可以理解的是,当第一催化剂、第一电极材料与第一粘接剂的质量比满足上述取值,第一涂层12具有良好的附着力和催化性能;当第二催化剂、第二电极材料与第二粘接剂的质量比满足上述取值,第二涂层13具有良好的附着力和催化性能。

[0070] 在一些实施例中,第一浆料中的固含量为3~5%。

[0071] 可以理解的是,第一浆料中的固含量的取值可以是3%、4%、5%中的任一值或任意两值之间的范围中的值。

[0072] 在一些实施例中,第二浆料中的固含量为3~5%。

[0073] 可以理解的是,第二浆料中的固含量的取值可以是3%、4%、5%中的任一值或任意两值之间的范围中的值。若浆料固含量过低,过多的溶剂会使得膜溶胀变形,损害膜的机械强度,也同样会导致催化剂分布不均匀,若浆料固含量过高,会导致涂层结构松散易脱落,影响膜电极100运行稳定性。当第一浆料和第二浆料中的固含量满足上述取值范围,第一浆料形成的第一涂层12和第二浆料形成的第二涂层13能够具有良好的机械强度、均匀性和附着力。

[0074] 在一些实施例中,第一溶剂包括丙酮、去离子水、乙二醇二甲醚、乙醇、异丙醇、乙二醇、甘油、乙腈、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺和N-甲基-2-吡咯烷酮中的至少一种。

[0075] 在一些实施例中,第二溶剂包括丙酮、去离子水、乙二醇二甲醚、乙醇、异丙醇、乙二醇、甘油、乙腈、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺和N-甲基-2-吡咯烷酮中的至少一种。

[0076] 本申请第三实施例提供一种液流电池,包括上述任意实施例中的膜电极100,或者包括上述任意实施例中的制备方法制备得到的膜电极100。

[0077] 如图3所示,具体地,液流电池包括膜电极100、碳毡200、胶垫300、极板400和端板500,其中,碳毡200、胶垫300、极板400、端板500分别具有两组,以膜电极100为轴对称设置;

两组碳毡200分别覆设在膜电极100两侧的至少部分表面,作为膜电极100和极板400之间的电子导体,也是电极反应中的离子扩散区域,同时也是正、负极电解液进、出流道的横向导通层;

两组胶垫300分别覆设在两组碳毡200的至少部分表面,用于缓冲膜电极100、碳毡200和极板400之间的接触压力;

两组极板400分别覆设在两组胶垫300的至少部分表面,极板400靠近胶垫300的一侧表面设有流道,用于供电解液进出极板400,以起到对电解液导流作用,从而促进反应物质均匀分布,提高双催化-膜电极100有效反应面积;

两组端板500分别覆设在两组极板400的至少部分表面,用于固定设置在两组端板500之间的膜电极100、碳毡200、胶垫300和极板400。

[0078] 在液流电池工作时,如图3所示,两组极板400通过充放电仪600形成电连接,位于膜电极100正极侧的端板500与盛有正极电解液的第一储液瓶700连通,位于膜电极100负极侧的端板500与盛有负极电解液的第二储液瓶800连通,形成通路。

[0079] 下面结合具体实施例对本申请提供的膜电极100及制备方法、液流电池做出如下说明:

实施例1

本实施例提供一种双催化-膜电极100,并用于构建全钒液流电池系统。

[0080] 膜电极100正极侧第一浆料制备:分别称量500 mg Vulcan XC72R炭黑和50 mg CeO₂正极催化剂置入烧杯中,向烧杯中分别加入5 mL去离子水和50 mL异丙醇溶液,随后添加54 μL Nafion膜溶液(5wt%)作为粘结剂,冰浴超声30 min使配置浆料分散均匀;

膜电极100负极侧第二浆料制备:分别称量500 mg Vulcan XC72R炭黑和50 mg

Bi₂O₃负极催化剂置入烧杯中,向烧杯中分别加入50 mL去离子水和100 mL异丙醇溶液,随后添加54 μL Nafion膜溶液(5wt%)作为粘结剂,冰浴超声30 min使配置浆料分散均匀;

双催化-膜电极100的制备:将市售的Nafion212膜剪裁成6cm×8cm尺寸矩形,将膜分别放入80°C的5% H₂O₂溶液和1M H₂SO₄中浸泡1h,去除有机污染物,随后用去离子水冲洗,去除残留酸液,70°C烘干12h。喷涂前将加热板表面用乙醇、去离子水交替清洗,随后将预处理的膜置于加热板之上,温度保持在85°C,温度控制在使得浆料溶剂快速挥发;随后,利用喷枪装置,打开气泵开关,调节喷涂高度,均匀缓慢有规律的按照Z字形路线移动,少量多次地利用气体压力将制备的第一浆料和第二浆料分散成雾状分别喷涂在膜两侧表面。最后,置于70°C烘箱烘干12h,得到双催化-膜电极100。

[0081] 对制得的膜电极100进行电镜扫描,结果如图4所示;并对制得的膜电极100进行能谱分析,结果如图5所示,所制备的膜电极100双侧分别均匀的负载了正负极催化剂。

[0082] 将上述双催化-膜电极100与碳毡200、胶垫300、极板400、端板500组装形成液流电池,如图3所示,其中,正极电解液为3M H₂SO₄+2M VO²⁺溶液,负极电解液为3M H₂SO₄+2M V³⁺溶液。

[0083] 对比例1

本对比例使用市售的Nafion212膜作为离子膜,并与碳毡200、胶垫300、极板400、端板500组装形成液流电池,液流电池的正负极电解液与实施例1相同。

[0084] 对实施例1提供的膜电极100与对比例1提供的Nafion212膜进行EIS电化学交流阻抗测试,测试步骤参考ASTM G106-89 (2023)《电化学阻抗测量算法和设备验证的标准实施规程》,测试结果如图6所示。根据图6可以看到,实施例1提供的双催化-膜电极100的引入降低了膜的面电阻,增大了电池整体的电压效率(注:空白对照组为无离子交换膜条件下,3M H₂SO₄溶液测试)。

[0085] 对实施例1和对比例1提供的液流电池进行电性能测试,测试步骤包括:

1. 组装单电池,分别连接正负极电解液储罐,接通充放电测试平台;
2. 设置参数,进行恒功率10W充放电测试,充电截至电压设为1.58V,放电截至电压设置为1V,循环圈数为100圈,启动充放电测试平台进行测试。

[0086] 测试结果如图7和表1所示。

[0087] 表1

充放电性能参数 (恒功率 10W)	能量效率 (%)	容量保持率 (%)	库伦效率 (%)	放电比能量 (Wh/L)
实施例 1	84.19	105.95	96.71	22.62
对比例 1	83.22	95.10	96.26	22.93

[0088] 根据图7和表1可以看到,实施例1提供的膜电极100物理化学性能稳定,在全钒液流电池使用,电化学活性高;实施例1制备的液流电池容量保持率、能量效率、库伦效率与仅使用离子膜的对比例1相比均性能有明显提升,在恒功率10W测试条件下,水浴温度保持在35°C,100循环圈测试后,平均能量效率为84.19%,平均库伦效率为96.71%,容量保持率达到了105.95%。

[0089] 实施例2

本实施例提供一种双催化-膜电极100,并用于构建铁铬液流电池系统。

[0090] 膜电极100正极侧第一浆料制备:分别称量500 mg Vulcan XC72R炭黑和50 mg SnO₂正极催化剂置入烧杯中,向烧杯中分别加入50mL去离子水和100 mL异丙醇溶液,随后添加54 μL Nafion膜溶液(5wt%)作为粘结剂,冰浴超声30 min使配置浆料分散均匀;

膜电极100负极侧第二浆料制备:分别称量500 mg Vulcan XC72R炭黑和50 mg Bi₂O₃负极催化剂置入烧杯中,向烧杯中分别加入50 mL去离子水和100 mL异丙醇溶液,随后添加54 μL Nafion膜溶液(5wt%)作为粘结剂,冰浴超声30 min使配置浆料分散均匀;

双催化-膜电极100的制备:将市场售卖的Nafion212膜剪裁成6cm×8cm尺寸矩形,将膜分别放入80°C的5%H₂O₂溶液和1M H₂SO₄中浸泡1h,去除有机污染物,随后用去离子水冲洗,去除残留酸液,70°C烘干12h。喷涂前将加热板表面用乙醇、去离子水交替清洗,随后将预处理的膜置于加热板之上,温度保持在85°C;进一步地,利用喷枪装置,打开气泵开关,调节喷涂高度,均匀缓慢有规律的按照Z字形路线移动,少量多次地利用气体压力将制备的正负极催化剂浆料分散成雾状分别喷涂在膜两侧表面。最后,置于70°C烘箱烘干12h,得到双催化-膜电极100。

[0091] 将上述双催化-膜电极100与碳毡200、胶垫300、极板400、端板500组装形成液流电池,如图3所示,其中,正负极电解液均由1 M FeCl₂+ 1 M CrCl₃+ 3 M HCl溶液组成。

[0092] 对比例2

本对比例使用市售的Nafion212膜作为离子膜,并与碳毡200、胶垫300、极板400、端板500组装形成液流电池,液流电池的正负极电解液与实施例2相同。

[0093] 对实施例2和对比例2提供的液流电池进行电性能测试,测试结果如图8和表2所示。

[0094] 表2

充放电性能参数 (恒功率 10W)	能量效率 (%)	容量保持率 (%)	库伦效率 (%)	放电比能量 (Wh/L)
实施例 2	71.14	91.52	99.41	8.47
对比例 2	68.75	84.96	99.38	7.64

[0095] 根据图8和表2可以看到实施例2制备的液流电池容量保持率、能量效率、库伦效率与仅使用离子膜的对比例2相比均性能有明显提升,在恒功率10W测试条件下,100圈循环测试后,平均容量保持率达到91.52%,平均库伦效率为99.41%,平均能量效率为71.14%,平均放电比能量为8.47Wh/L。

[0096] 以上对本申请实施例所提供的膜电极100及制备方法、液流电池进行了详细介绍,本申请中应用了具体个例对本申请的原理及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只是用于帮助理解本申请的技术方案及其核心思想;本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本申请各实施例的技术方案的范围。



图1

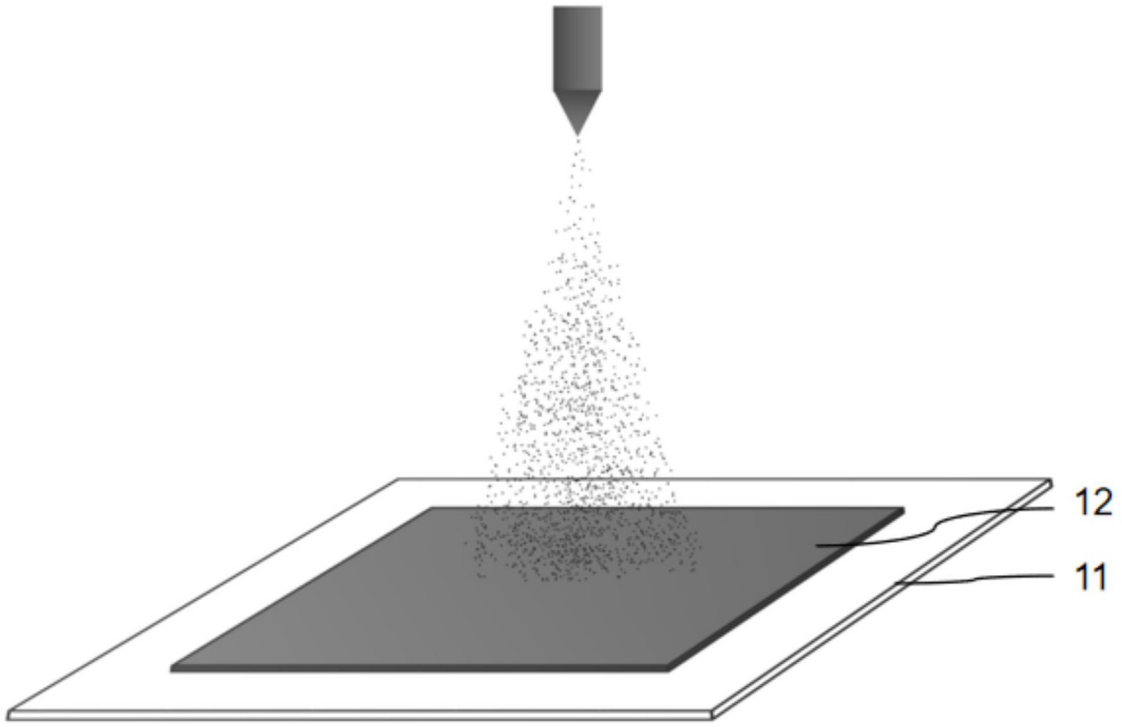


图2

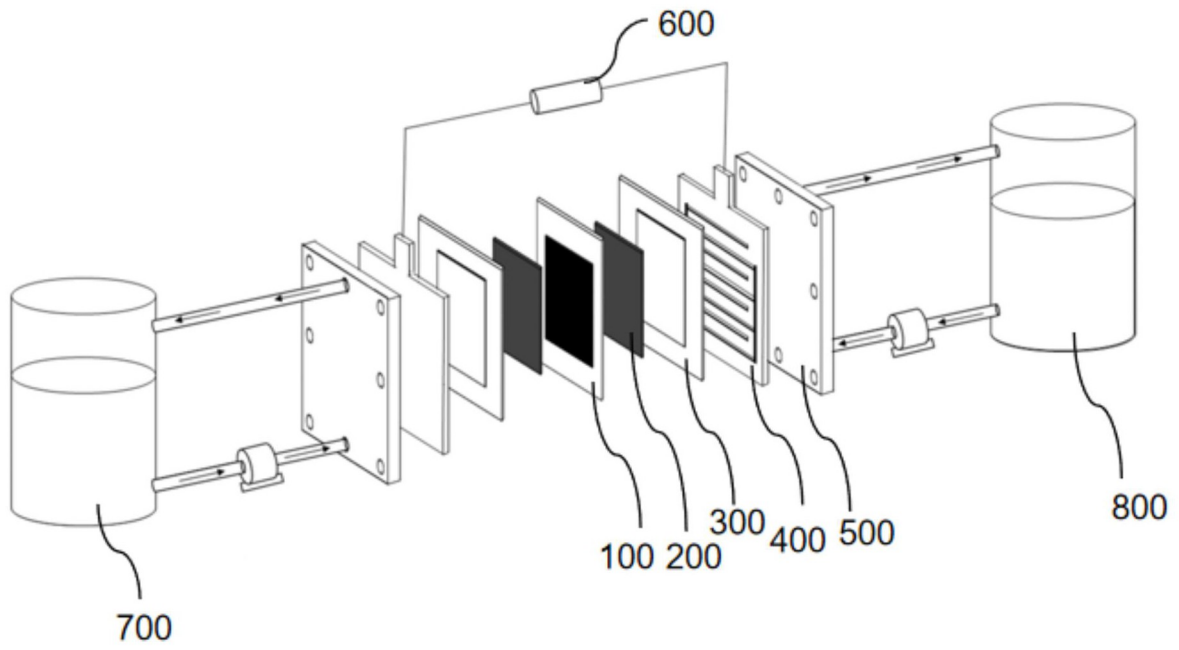


图3

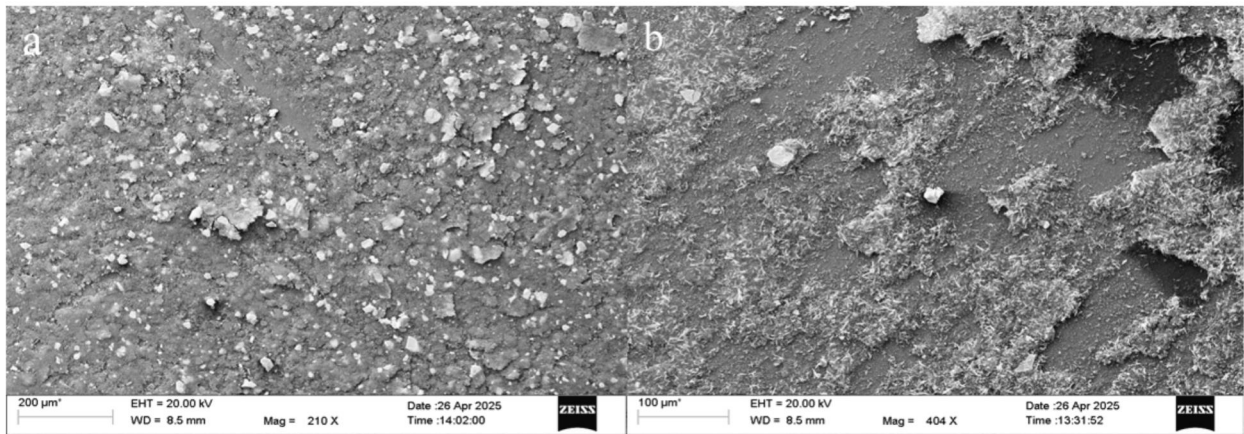


图4

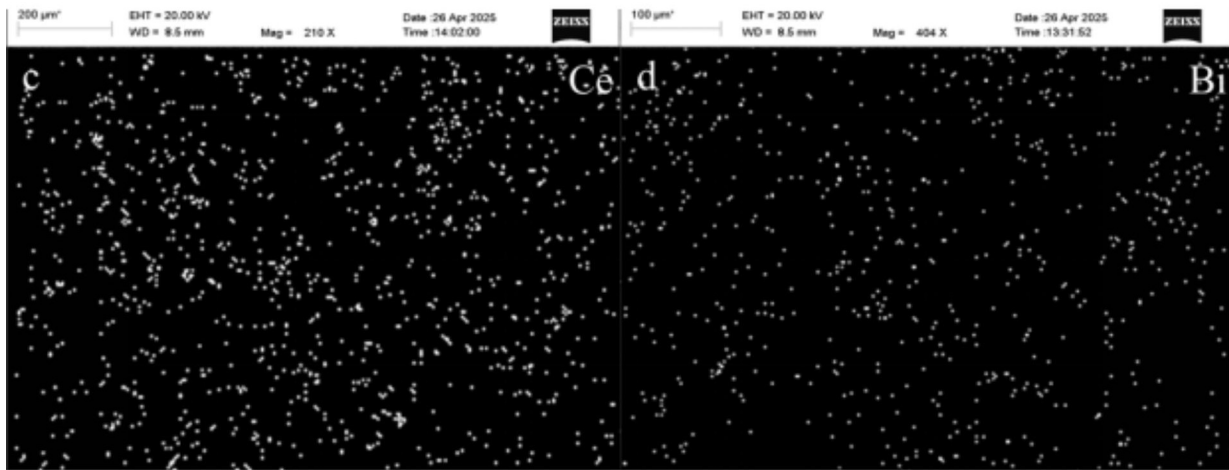


图5

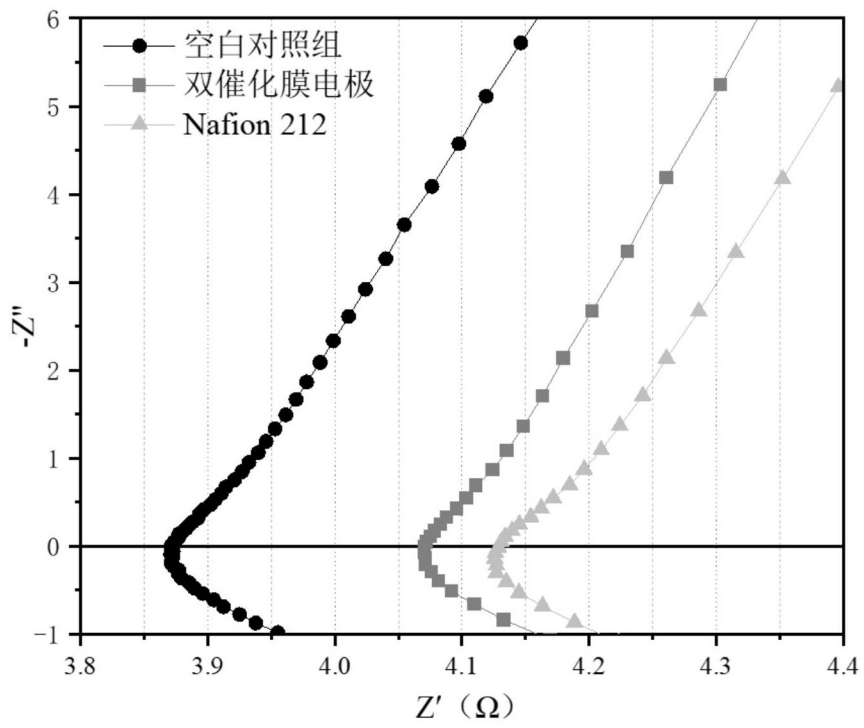


图6

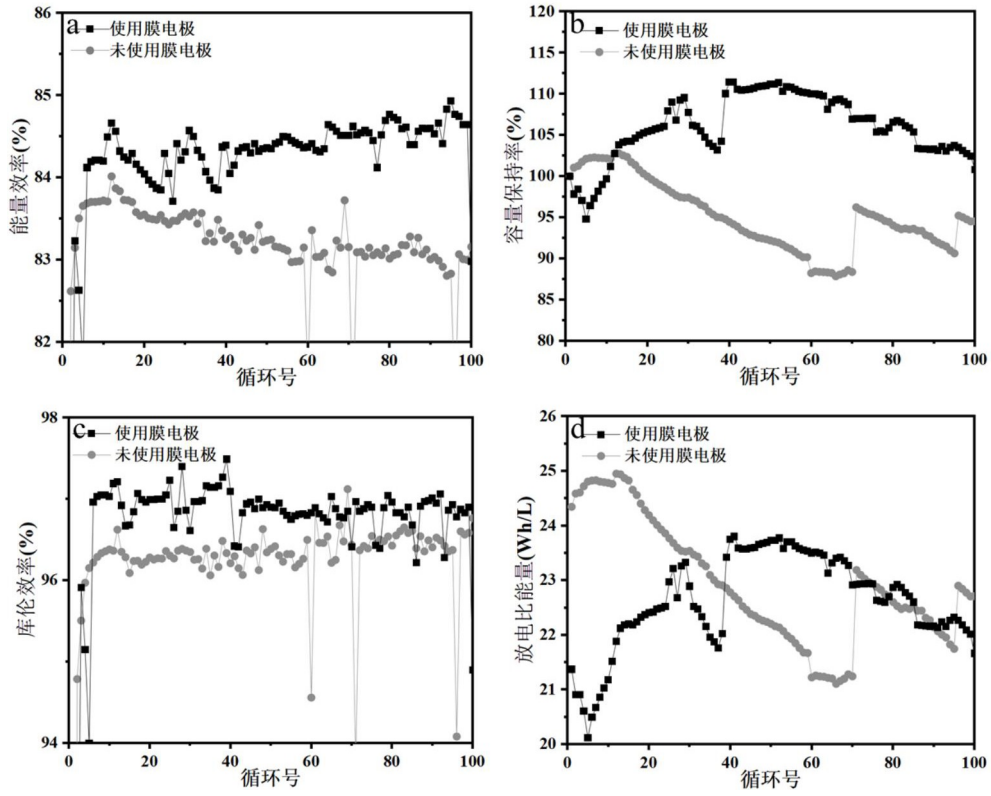


图7

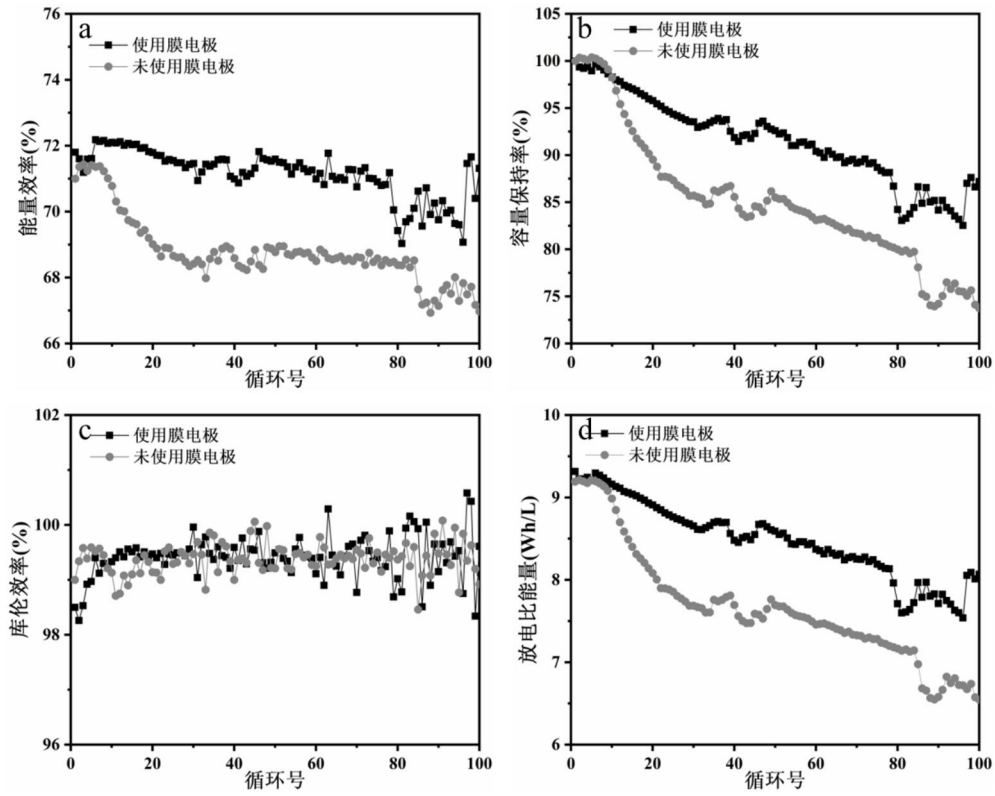


图8