



(10) 授权公告号 CN 112955498 B

(45) 授权公告日 2024. 05. 10

(21) 申请号 201980073245.8

(22) 申请日 2019.09.13

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112955498 A

(43) 申请公布日 2021.06.11

(30) 优先权数据
62/731,156 2018.09.14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.05.07

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2019/051036 2019.09.13

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/056275 EN 2020.03.19

(73) 专利权人 南卡罗来纳大学
地址 美国南卡罗来纳州

(72) 发明人 布赖恩·C·贝尼斯维奇 王丽惠
黄菲 安德鲁·T·平吉特雷
劳拉·默多克

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理
有限公司 11262
专利代理师 牟静芳 郑霞

(51) Int.Cl.
C08J 5/22 (2006.01)
C08L 79/04 (2006.01)
H01M 8/18 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 102015836 A, 2011.04.13
CN 102881853 A, 2013.01.16
US 2012115050 A1, 2012.05.10
WO 2011151775 A1, 2011.12.08

审查员 崔淑芹

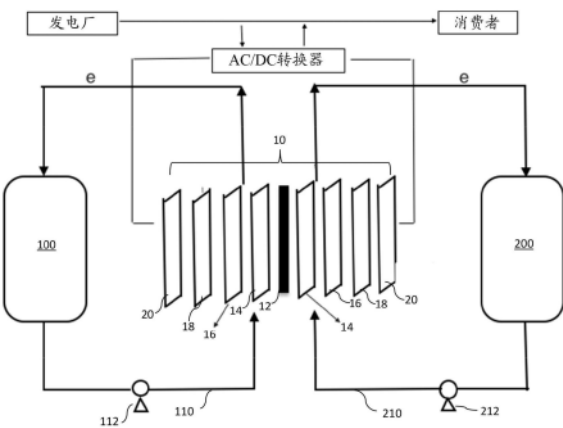
权利要求书5页 说明书25页 附图6页

(54) 发明名称

用于氧化还原液流电池的聚苯并咪唑 (PBI)
膜

(57) 摘要

公开了氧化还原液流电池膜、并入所述膜的氧化还原液流电池以及形成所述膜的方法。所述膜包括聚苯并咪唑凝胶膜,该聚苯并咪唑凝胶膜能够并入高液体含量而不损失结构,该结构根据包括多聚磷酸溶剂的原位水解的工艺形成。所述膜吸收氧化还原液流电池支持电解质诸如硫酸,并且可以在约100mS/cm或更大的非常高的离子电导率操作。并入基于PBI的膜的氧化还原液流电池可以在约100mA/cm²或更大的高电流密度操作。



1. 一种用于形成氧化还原液流电池膜的方法,包括:

形成聚合组合物,所述聚合组合物包含多聚磷酸、芳族或杂芳族四氨基化合物以及芳族或杂芳族羧酸化合物,其中所述芳族或杂芳族羧酸化合物包括芳族或杂芳族聚羧酸或其酯、酸酐或酰氯和/或包括芳族或杂芳族二氨基羧酸;

将所述芳族或杂芳族四氨基化合物与所述芳族或杂芳族羧酸化合物聚合,以形成包含溶解在所述多聚磷酸中的聚苯并咪唑的聚合物溶液;

使所述聚合物溶液成形以形成包含所述聚合物溶液的膜前体;

水解所述膜前体的所述多聚磷酸的至少一部分以形成磷酸和水,之后所述膜前体形成包含所述聚苯并咪唑的凝胶膜,所述凝胶膜是能够并入60wt.%或更多的液体含量而不损失结构的自支撑膜;

冲洗所述凝胶膜以去除磷酸和任何残留的多聚磷酸;以及

使冲洗的凝胶膜吸收氧化还原液流电池支持电解质。

2. 根据权利要求1所述的方法,所述聚合组合物包含以所述聚合组合物的10wt.%或更少的浓度的所述芳族或杂芳族四氨基化合物和所述芳族或杂芳族羧酸化合物。

3. 根据权利要求1所述的方法,所述芳族或杂芳族四氨基化合物包括2,3,5,6-四氨基吡啶;3,3',4,4'-四氨基二苯砜;3,3',4,4'-四氨基二苯醚;3,3',4,4'-四氨基联苯;1,2,4,5-四氨基苯;3,3',4,4'-四氨基二苯甲酮;3,3',4,4'-四氨基二苯基甲烷;以及3,3',4,4'-四氨基二苯基二甲基甲烷或其盐,或其任何组合。

4. 根据权利要求2所述的方法,所述芳族或杂芳族四氨基化合物包括2,3,5,6-四氨基吡啶;3,3',4,4'-四氨基二苯砜;3,3',4,4'-四氨基二苯醚;3,3',4,4'-四氨基联苯;1,2,4,5-四氨基苯;3,3',4,4'-四氨基二苯甲酮;3,3',4,4'-四氨基二苯基甲烷;以及3,3',4,4'-四氨基二苯基二甲基甲烷或其盐,或其任何组合。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,所述芳族或杂芳族羧酸化合物包括吡啶-2,5-二甲酸;吡啶-3,5-二甲酸;吡啶-2,6-二甲酸;吡啶-2,4-二甲酸;4-苯基-2,5-吡啶二甲酸;3,5-吡啶二甲酸;2,6-嘧啶二甲酸;2,5-吡嗪二甲酸;2,4,6-吡啶三甲酸;苯并咪唑-5,6-二甲酸;5-羟基间苯二甲酸;4-羟基间苯二甲酸;2-羟基对苯二甲酸;5-氨基间苯二甲酸;5-N,N-二甲基氨基间苯二甲酸;5-N,N-二乙基氨基间苯二甲酸;2,5-二羟基对苯二甲酸;2,6-二羟基间苯二甲酸;4,6-二羟基间苯二甲酸;2,3-二羟基邻苯二甲酸;2,4-二羟基邻苯二甲酸;3,4-二羟基邻苯二甲酸;1,8-二羟基萘-3,6-二甲酸;二苯砜-4,4'-二甲酸;间苯二甲酸;对苯二甲酸;邻苯二甲酸;3-氟邻苯二甲酸;5-氟间苯二甲酸;2-氟对苯二甲酸;四氟邻苯二甲酸;四氟间苯二甲酸;四氟对苯二甲酸;3-磺基邻苯二甲酸;5-磺基间苯二甲酸;2-磺基对苯二甲酸;四磺基邻苯二甲酸;四磺基间苯二甲酸;四磺基对苯二甲酸;1,4-萘二甲酸;1,5-萘二甲酸;2,6-萘二甲酸;2,7-萘二甲酸;联苯甲酸;二苯基醚4,4'-二甲酸;二苯甲酮-4,4'-二甲酸;联苯-4,4'-二甲酸;4-三氟甲基邻苯二甲酸;2,2-双(4-羧基苯基)六氟丙烷;4,4'-二苯乙烯二甲酸;以及4-羧基肉桂酸或其任何组合。

6. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,所述膜前体具有从20 μm 至4,000 μm 的厚度。

7. 根据权利要求5所述的方法,所述膜前体具有从20 μm 至4,000 μm 的厚度。

8. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,所述水解在从0 $^{\circ}\text{C}$ 至150 $^{\circ}\text{C}$ 的温度和在从20%至100%的相对湿度进行。

9. 根据权利要求5所述的方法,所述水解在从0℃至150℃的温度和在从20%至100%的相对湿度进行。

10. 根据权利要求6所述的方法,所述水解在从0℃至150℃的温度和在从20%至100%的相对湿度进行。

11. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,还包括使所述凝胶膜交联。

12. 根据权利要求5所述的方法,还包括使所述凝胶膜交联。

13. 根据权利要求6所述的方法,还包括使所述凝胶膜交联。

14. 根据权利要求8所述的方法,还包括使所述凝胶膜交联。

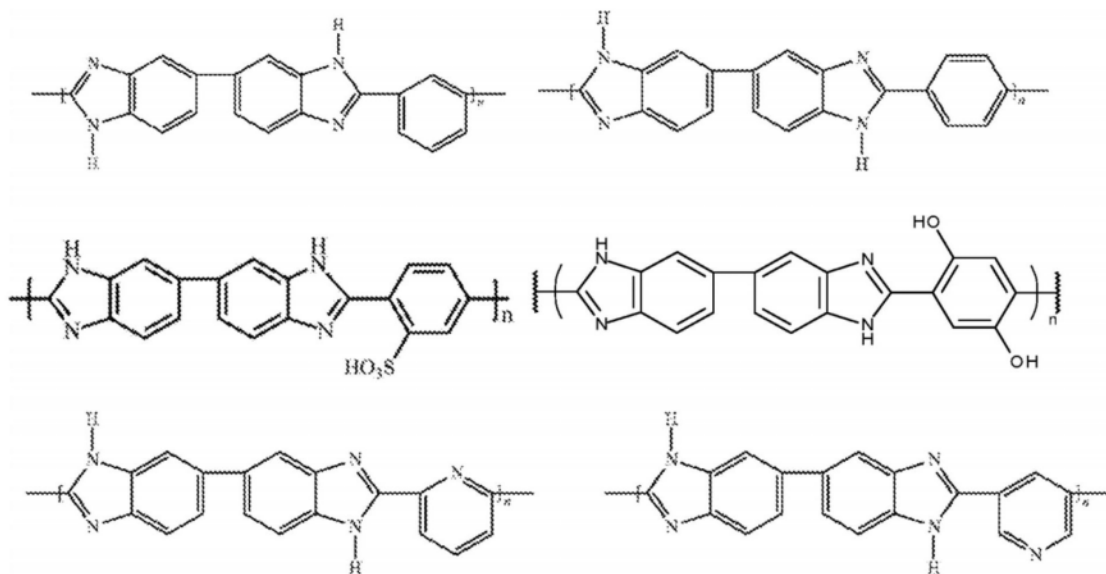
15. 一种根据权利要求1-14中任一项所述的方法形成的氧化还原液流电池膜,包括:

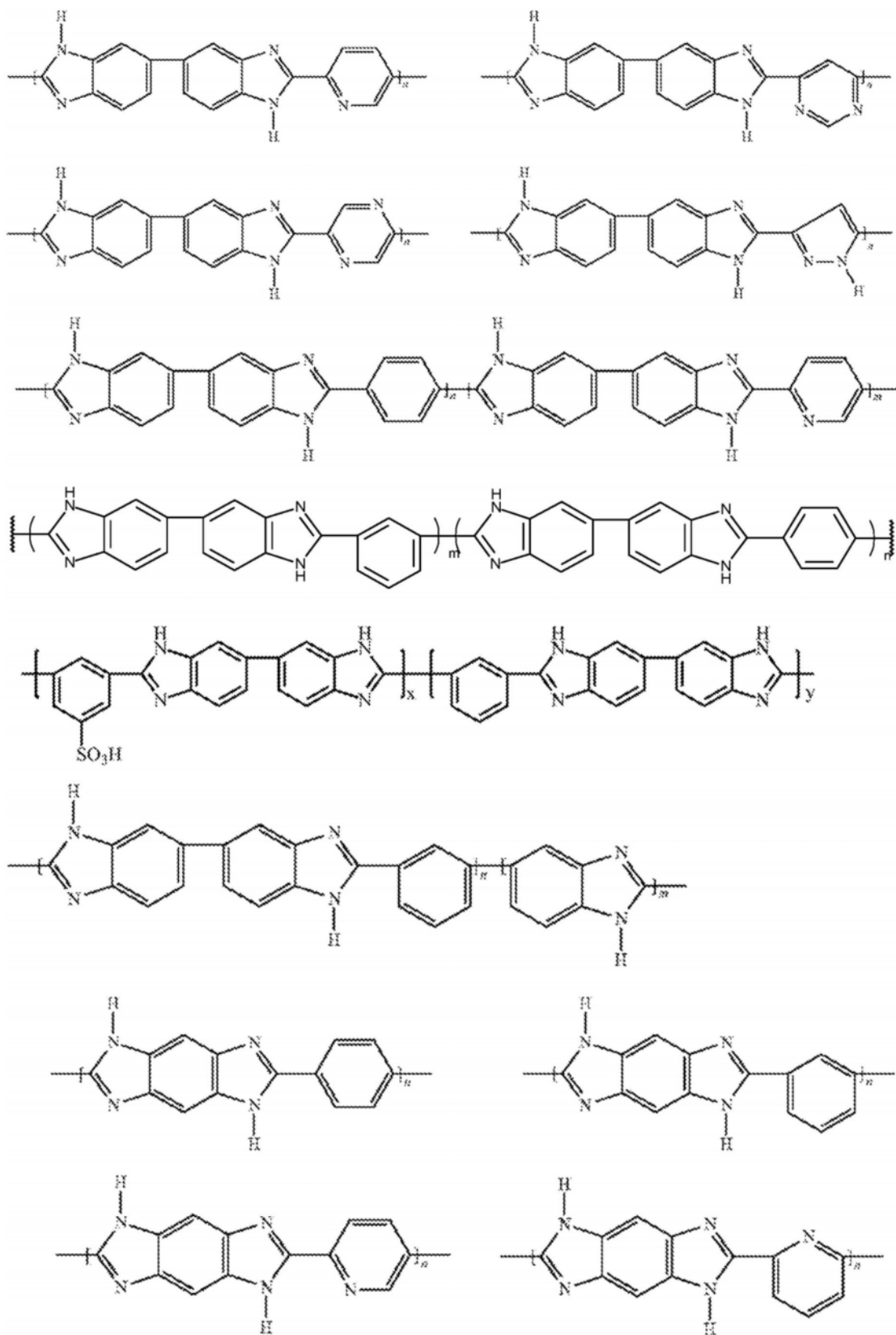
聚苯并咪唑凝胶膜,所述聚苯并咪唑凝胶膜是能够并入60wt.%或更多的液体含量而不损失结构的自支撑膜;以及

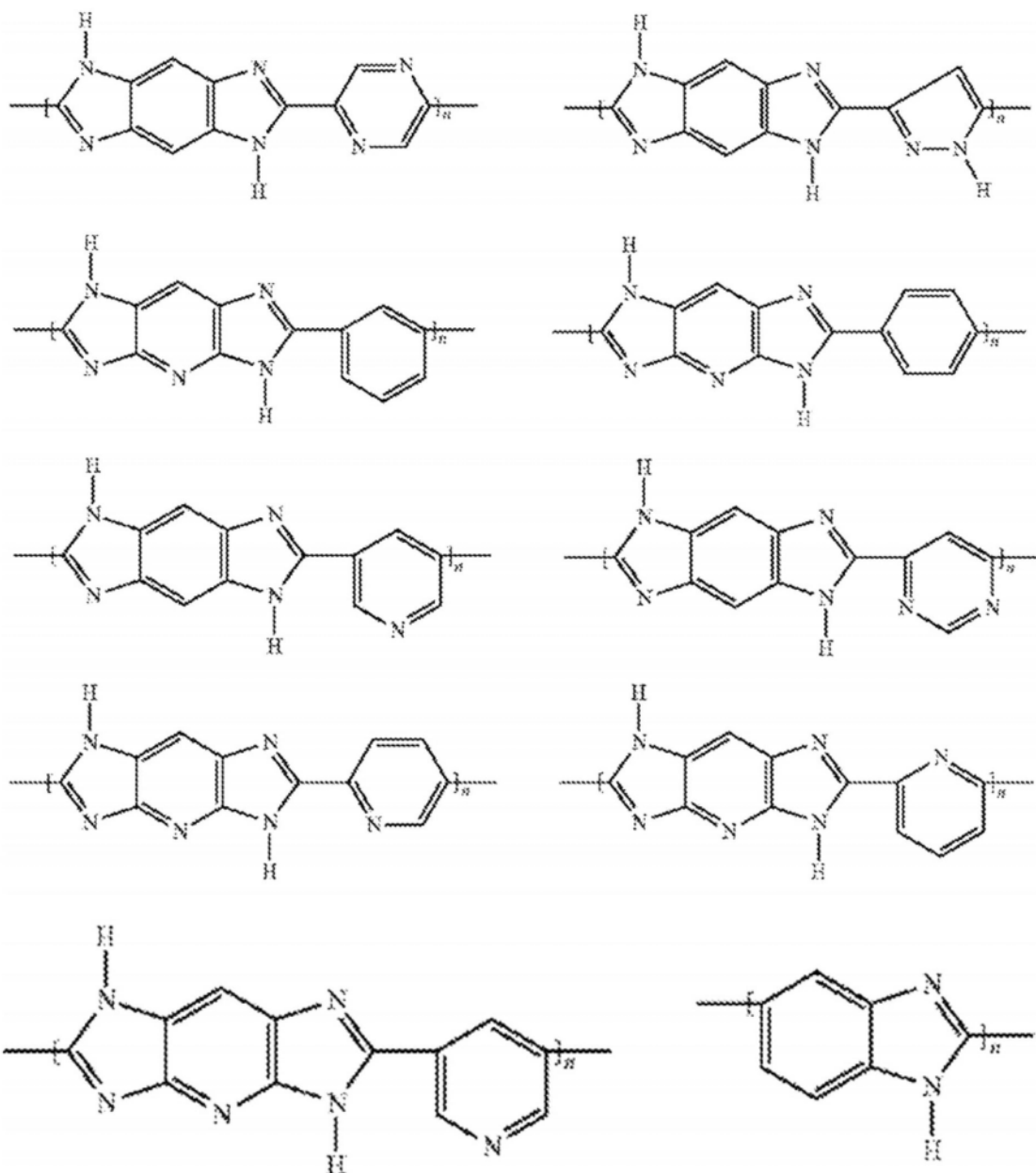
氧化还原液流电池支持电解质,所述氧化还原液流电池支持电解质被吸收在所述聚苯并咪唑凝胶膜内;其中

所述氧化还原液流电池膜呈现出在2.6M硫酸溶液中100mS/cm或更大的面内离子电导率。

16. 根据权利要求15所述的氧化还原液流电池膜,其中所述凝胶膜的聚苯并咪唑包含以下重复单元中的一种或更多种:







或其任何组合,其中n和m各自独立地是1或更大。

17. 根据权利要求16所述的氧化还原液流电池膜,其中n和m各自独立地是10或更大。

18. 根据权利要求17所述的氧化还原液流电池膜,其中n和m各自独立地是100或更大。

19. 根据权利要求15或16所述的氧化还原液流电池膜,所述氧化还原液流电池支持电解质包含无机酸;强有机酸;或一种或更多种无机酸和/或一种或更多种有机酸的组合;或者所述氧化还原液流电池支持电解质包含氯化钠、氯化钾、氢氧化钠、氢氧化钾、硫化钠、硫化钾或其任何组合;或者所述氧化还原液流电池支持电解质包含四烷基铵阳离子。

20. 根据权利要求19所述的氧化还原液流电池膜,其中所述无机酸选自盐酸、硝酸、氟磺酸或硫酸,或其混合物。

21. 根据权利要求19所述的氧化还原液流电池膜,其中所述强有机酸选自乙酸、甲酸、对甲苯磺酸或三氟甲烷磺酸或其混合物。

22. 根据权利要求15-18和20-21中任一项所述的氧化还原液流电池膜,其中所述氧化

还原液流电池膜是交联的。

23. 根据权利要求19所述的氧化还原液流电池膜, 其中所述氧化还原液流电池膜是交联的。

24. 一种氧化还原液流电池, 包括根据权利要求15-23中任一项所述的氧化还原液流电池膜, 所述氧化还原液流电池膜包括聚苯并咪唑凝胶膜和氧化还原液流电池支持电解质, 所述氧化还原液流电池支持电解质被吸收在所述聚苯并咪唑凝胶膜内, 所述聚苯并咪唑凝胶膜是能够并入60wt. %或更多的液体含量而不损失结构的自支撑膜, 其中所述氧化还原液流电池能够在 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更大的电流密度操作。

25. 根据权利要求24所述的氧化还原液流电池, 其中所述氧化还原液流电池是钒氧化还原液流电池。

26. 根据权利要求24或权利要求25所述的氧化还原液流电池, 其中所述氧化还原液流电池在 $242\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度具有90%或更大的库仑效率、75%或更大的能量效率和80%或更大的电压效率。

27. 根据权利要求24或权利要求25所述的氧化还原液流电池, 其中所述氧化还原液流电池在 $483\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度具有90%或更大的库仑效率、65%或更大的能量效率、和65%或更大的电压效率。

28. 根据权利要求26所述的氧化还原液流电池, 其中所述氧化还原液流电池在 $483\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度具有90%或更大的库仑效率、65%或更大的能量效率、和65%或更大的电压效率。

用于氧化还原液流电池的聚苯并咪唑(PBI)膜

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于具有2018年9月14日的申请日的标题为“Polybenzimidazole (PBI) Gel Membranes for Flow Batteries”的美国临时专利申请序列第62/731,156号的申请权益,该美国临时专利申请出于所有目的通过引用并入本文。

[0003] 联邦研究声明

[0004] 本发明根据由能源部(Department of Energy)授予的批准号DE-AR0000767在政府支持下进行。政府在本发明中具有某些权利。

[0005] 背景

[0006] 对能源领域的日益增加的需求已经产生了对于大规模能量存储装置的新需求,该能量存储装置在网格管理和备用电源方面具有另外的影响,同时与新的可再生能源装置无缝集成。氧化还原液流电池对于有效地储存大量能量以及满足用于满足这样的需求的成本要求具有尚未得到满足的潜力。氧化还原液流电池通过使用由离子交换膜分开的正电极电解质溶液和负电极电解质溶液来进行充电和放电,每个电解质溶液包含形成氧化还原对(redox pair)(可选择地被称为氧化还原偶(redox couple))的金属或有机离子(活性材料),该金属或有机离子(活性材料)的价态通过氧化-还原来改变。

[0007] 不幸的是,氧化还原液流电池的广泛采用已经受到装置制造的高成本的限制。例如,在钒氧化还原液流电池(VRB)中,成本的主要部分归因于钒电解质。这样的成本可以通过减小电化学堆的尺寸来降低。然而,为了有效地实现这一点并且保持高功率密度,电池必须能够在高电流负载下操作。用于氧化还原液流电池的传统膜(通常是全氟磺酸膜诸如Nafion[®])是差的离子导体,并且不能在高电流负载下维持操作,并且因此并入这些膜的电池需要较高成本的较大的电池堆。试图降低氧化还原液流电池的成本并且提高总体性能,已经存在膜开发活动的激增,具有有限的成果。

[0008] 离子交换膜是氧化还原液流电池的主要组成部分,并且对电池的输出、容量、寿命和成本具有重要影响。除了对于氧化还原对电解质离子的低交叉以及在高电流负载起作用的能力的要求之外,离子交换膜必须呈现出机械和化学稳定性以及高耐久性。氧化还原液流电池的离子交换膜总是被浸没在电解质溶液中,并且因此必须能够抵抗由于氧化等引起的降解,并且膜的耐久性成为决定氧化还原液流电池的寿命的主要因素。

[0009] 某些类型的磷酸(PA)掺杂的聚苯并咪唑(PBI)膜已经被考虑用于多种电气应用。传统的PBI膜对于其作为高温聚合物电解质膜的性能是最显著已知的。这些传统的PBI膜还已经被考虑用于多种新的装置,诸如电化学氢分离、SO₂去极化的电解槽和氧化还原液流电池。迄今为止,对于氧化还原液流电池的PBI膜的研究已经集中在传统的聚间苯并咪唑(m-PBI)及其衍生物上。用于电化学应用的传统的PBI膜已经通过在N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)中的溶液浇铸以形成致密膜,随后是将所形成的膜吸收到期望的电解质中来制备,被称为“常规的吸收工艺”。不幸的是,这些常规的PBI膜已经示出当被吸收到电解质溶液中时极低的离子电导率(小于20mS • cm⁻¹)以及不能在高于约100mA cm⁻²的电流负载操作。此外,用于传统的PBI膜的常规吸收工艺是一种耗时的、环境不友好的技术,这增加了膜制造

工艺的成本。

[0010] 最近,已经开发了一种制备PBI凝胶膜的工艺,该工艺包括直接浇铸包含在多聚磷酸(PPA)溶剂中的PBI聚合物的聚合组合物。随后将PPA溶剂水解为PA(PA对于PBI来说是差的溶剂)诱导PBI凝胶膜的固化,该PBI凝胶膜被PA吸收成形。

[0011] 本领域需要的是一种用于氧化还原液流电池的离子交换膜,该离子交换膜呈现出高离子电导率,并且可以在高电流负载下操作,同时在氧化还原液流电池的有挑战性环境中高度稳定和耐久。

[0012] 概述

[0013] 根据一种实施方案,公开了一种用于形成氧化还原液流电池膜的方法。该方法可以包括形成聚合组合物,该聚合组合物包含多聚磷酸(PPA)、芳族或杂芳族四氨基化合物以及芳族或杂芳族羧酸化合物。芳族羧酸化合物可以是芳族或杂芳族聚羧酸或其酯、酸酐或酰氯,或者芳族或杂芳族二氨基羧酸。该方法还包括将聚合组合物的化合物聚合,例如经由加热聚合,以影响化合物的聚合和聚苯并咪唑(PBI)溶液的形成。

[0014] 在聚合之后,PBI聚合物溶液可以被成形以形成膜前体,并且溶液的PPA可以被水解,从而形成磷酸(PA)和水,并且固化膜前体的聚合物以形成吸收PA和水的PBI凝胶膜。PBI凝胶膜不同于先前已知的传统PBI膜,因为它可以并入高液体含量并且保持结构,即,即使在例如约40wt.%或更少的低固体含量也能够保持自支撑结构。该方法还可以包括使PBI凝胶膜吸收氧化还原液流电池支持电解质,氧化还原液流电池支持电解质的一个实例是硫酸。例如,所形成的PBI凝胶膜可以用水洗涤若干次以去除PA,同时保持所形成的PBI凝胶膜的高液体含量(通常约60wt.%或更多),并且然后可以与包含氧化还原液流电池支持电解质的溶液接触,从而使PBI凝胶膜吸收支持电解质并且形成氧化还原液流电池膜。

[0015] 还公开了一种氧化还原液流电池膜,该氧化还原液流电池膜包括PBI凝胶膜(即,在高液体含量是自支撑的PBI膜)以及吸收在PBI凝胶膜中的氧化还原液流电池支持电解质。氧化还原液流电池膜可以呈现出在2.6M硫酸溶液中高离子电导率,例如约100mS/cm或更高。

[0016] 还描述了并入氧化还原液流电池膜的氧化还原液流电池。氧化还原液流电池可以包括如所描述的将阳极电解质溶液和阴极电解质溶液分开的氧化还原液流电池膜。所公开的氧化还原液流电池可以在高电流密度,例如约100mA/cm²或更大操作。氧化还原液流电池可以包括如本领域中已知的其他电池部件,例如电极、集电器、流线等,并且可以在单个电池堆或多个电池堆中包括单个电池或多个电池。

[0017] 附图简述

[0018] 在本说明书的其余部分(包括参考附图)中更具体地阐述了本主题的全面且能够实现的公开内容,包括对本领域普通技术人员来说的其最佳模式,其中:

[0019] 图1示意性地图示出了可以并入如本文所描述的膜的氧化还原液流电池。

[0020] 图2示意性地图示出了可以被包括在如所描述的氧化还原液流电池中的多电池堆。

[0021] 图3呈现了并入如本文所描述的膜的VRB的电压效率(VE)、库仑效率(CE)和能量效率(EE)。

[0022] 图4呈现了与并入传统的PBI膜的VRB相比,图3的VRB的极化曲线。

- [0023] 图5呈现了并入如本文所描述的膜的VRB的VE、CE和EE。
- [0024] 图6呈现了与并入传统的PBI膜的VRB相比,图5的VRB的极化曲线。
- [0025] 图7呈现了并入如本文所描述的膜的VRB的VE、CE和EE。
- [0026] 图8呈现了并入如本文所描述的膜的VRB的VE、CE和EE。
- [0027] 图9呈现了并入如本文所描述的膜的VRB的VE、CE和EE。
- [0028] 图10呈现了并入比较膜的VRB的VE、CE和EE。
- [0029] 图11比较了并入比较膜的VRB与两个其他电池的极化曲线,所述电池各自并入如本文所描述的膜。
- [0030] 在本说明书和附图中重复使用参考符号意图表示本发明的相同或类似的特征或元件。
- [0031] 详述
- [0032] 现在将详细地参考所公开的主题的多种实施方案,其一个或更多个实例在下文阐述。每种实施方案通过对本主题的解释而非限制其的方式来提供。事实上,对于本领域技术人员将明显的是,可以在本公开内容中进行多种修改和变化而不偏离本主题的范围或精神。例如,作为一种实施方案的一部分示出或描述的特征可以用于另一种实施方案,以产生还另外的实施方案。
- [0033] 本公开内容总体上涉及氧化还原液流电池离子交换膜、用于形成所述膜的方法以及并入所述膜的氧化还原液流电池。氧化还原液流电池膜基于聚苯并咪唑(PBI)膜,并且更具体地,基于PBI凝胶膜。如本文所使用的,术语“凝胶”通常指的是可以并入高液体含量并且保持自支撑结构的聚合物基质。例如,如本文所描述的PBI凝胶膜可以并入按复合膜的重量(总固体加液体含量)计约60wt.%或更多、约65wt.%或更多、约75wt.%或更多、约80wt.%或更多或约85wt.%或更多的液体,而不损失聚合物基质的结构。在一种实施方案中,PBI凝胶膜可以并入从约60wt.%至约95wt.%的液体,同时保持自支撑的半刚性结构,即能够被操纵并且呈现出柔韧性而不损失聚合物基质的结构。此外,PBI凝胶膜可以被加工以从凝胶中去除液体,并且然后再吸收液体,以在不损失聚合物基质的结构的情况下再溶胀。
- [0034] 氧化还原液流电池膜可以呈现出高电导率和低电池电阻,允许在高电流负载条件下以高性能操作,这可以转化为具有如与其他技术相比提供相同或更好性能的更小且成本更低的电化学堆的电池。例如,在一些实施方案中,如所描述的氧化还原液流电池膜可以呈现出在2.6M硫酸溶液中约100mS/cm或更大、约200mS/cm或更大或约300mS/c或更大的面内离子电导率。交联的膜可以呈现出极高的面内离子电导率,诸如约300mS/cm或更大、约400mS/cm或更大或约500mS/cm或更大。例如,在一些实施方案中,氧化还原液流电池可以呈现出在2.6M硫酸溶液中从约100mS/cm至约600mS/cm的面内离子电导率。
- [0035] 此外,在一些实施方案中,并入所公开的膜的电池可以在高电流密度,例如约100mA/cm²或更高,例如从约100mA/cm²至约500mA/cm²操作。此外,并入如所描述的氧化还原液流电池膜的电池可以以高效率操作。通过实例的方式,在242mA/cm²的电流密度,并入如所描述的膜的氧化还原液流电池可以呈现出约90%或更大,例如在一些实施方案中从约93%至约99%的库仑效率(CE);约75%或更多,例如在一些实施方案中从约78%至约85%的能量效率(EE);以及约80%或更多,例如从约81%至约87%的电压效率(VE)。在483mA/

cm²的电流密度,如所描述的氧化还原液流电池可以呈现出90%或更大,例如在一些实施方案中从约94%至约98%的CE;约65%或更多,例如在一些实施方案中从约65%至约75%的EE;以及约65%或更多,例如从约66%至约77%的VE。

[0036] 氧化还原液流电池膜的性能特性基于PBI凝胶膜的使用。与并入基于常规PBI聚合物膜的离子交换膜的电池和电池组电池 (battery cell) 相比,并入所述膜的电池和电池组电池得到很大改进,该离子交换膜呈现出非常低的离子电导率,例如小于20mS/cm。此外,并入常规PBI聚合物膜的电池在高于约80mA/cm²的电流密度无法起作用。不希望受任何特定理论的束缚,据信所公开的氧化还原液流电池膜的优异特性是由于形成膜结构的聚合物基质的形态。如本文进一步所描述的,所公开的凝胶膜根据一种方法形成,所述方法包括PPA聚合物溶剂的水解和随后PBI聚合物在水解产物(PA)中的固化。据信这种原位水解和聚合物固化导致形成有序的聚合物基质,该聚合物基质在分子结构上不同于传统的有机溶液浇铸的PBI膜,该PBI膜被浇铸为有机溶剂的溶液,随后是通过经由例如加热去除有机溶剂来固化。特别地,据信如与传统的PBI膜相比,PBI凝胶膜结构包括更开放且有序的框架,其中PBI基质的框架提供了稳定的凝胶膜,该凝胶膜呈现出如所描述的改进的电化学性质。

[0037] 除了高度期望的电化学特性之外,基于PBI聚合物的氧化还原液流电池膜在氧化还原液流电池环境中是高度耐降解的。例如,所公开的膜可以在氧化钒溶液中示出很少或没有降解。因此,所公开的膜可以提供长期活性,进一步降低并入所述膜的氧化还原液流电池的成本。

[0038] 为了形成用作氧化还原液流电池膜的PBI凝胶膜,可以形成聚合组合物,该聚合组合物包括PPA和所选择的PBI形成化合物,例如PBI形成单体。在一些实施方案中,聚合组合物的单体含量通常可以是低的,例如约10wt.%或更少、约8wt.%或更少或约5wt.%或更少。

[0039] PBI凝胶膜的PBI聚合物可以具有如本领域通常已知的任何PBI结构,并且可以通过PBI形成化合物的聚合形成,该PBI形成化合物包括至少一种芳族或杂芳族四氨基化合物和至少一种芳族或杂芳族聚羧酸或其酯、酸酐或酰氯或者至少一种芳族或杂芳族二氨基羧酸。本文涵盖的杂芳族化合物包括在芳香环中含有至少一个氮、氧、硫或磷原子的芳族体系。

[0040] 可以用于形成PBI凝胶膜的芳族和杂芳族四氨基化合物的实例可以包括但不限于2,3,5,6-四氨基吡啶;3,3',4,4'-四氨基二苯砜;3,3',4,4'-四氨基二苯醚;3,3',4,4'-四氨基联苯;1,2,4,5-四氨基苯;3,3',4,4'-四氨基二苯甲酮;3,3',4,4'-四氨基二苯基甲烷;和3,3',4,4'-四氨基二苯基二甲基甲烷及其盐,例如单盐酸盐、二盐酸盐、三盐酸盐和四盐酸盐,以及芳族或杂芳族四氨基单体的任何组合。

[0041] 在一种实施方案中,芳族聚羧酸可以包括二羧酸。二羧酸可以单独使用或与一种或更多种另外的聚羧酸化合物例如三羧酸和/或四羧酸组合使用。当并入时,基于一种或更多种二羧酸化合物的量,三羧酸或四羧酸的含量通常可以为约30mol%或更少,例如从约0.1mol%至约20mol%或从约0.5mol%至约10mol%。可以使用聚羧酸的酯,诸如聚羧酸的C1-C20烷基酯或C5-C12芳基酯。聚羧酸的酸酐或聚羧酸的酰氯可以根据所公开的方法聚合。

[0042] 芳族二羧酸的实例可以包括但不限于吡啶-2,5-二甲酸;吡啶-3,5-二甲酸;吡啶-

2,6-二甲酸;吡啶-2,4-二甲酸;4-苯基-2,5-吡啶二甲酸;3,5-吡啶二甲酸;2,6-嘧啶二甲酸;2,5-吡嗪二甲酸;2,4,6-吡啶三甲酸;苯并咪唑-5,6-二甲酸;5-羟基间苯二甲酸;4-羟基间苯二甲酸;2-羟基对苯二甲酸;5-氨基间苯二甲酸;5-N,N-二甲基氨基间苯二甲酸;5-N,N-二乙基氨基间苯二甲酸;2,5-二羟基对苯二甲酸;2,6-二羟基间苯二甲酸;4,6-二羟基间苯二甲酸;2,3-二羟基邻苯二甲酸;2,4-二羟基邻苯二甲酸;3,4-二羟基邻苯二甲酸;1,8-二羟基萘-3,6-二甲酸;二苯砜-4,4'-二甲酸;间苯二甲酸;对苯二甲酸;邻苯二甲酸;3-氟邻苯二甲酸;5-氟间苯二甲酸;2-氟对苯二甲酸;四氟邻苯二甲酸;四氟间苯二甲酸;四氟对苯二甲酸;3-磺基邻苯二甲酸;5-磺基间苯二甲酸;2-磺基对苯二甲酸;四磺基邻苯二甲酸;四磺基间苯二甲酸;四磺基对苯二甲酸;1,4-萘二甲酸;1,5-萘二甲酸;2,6-萘二甲酸;2,7-萘二甲酸;联苯甲酸;二苯基醚-4,4'-二甲酸;二苯甲酮-4,4'-二甲酸;联苯-4,4'-二甲酸;4-三氟甲基邻苯二甲酸;2,2-双(4-羧基苯基)六氟丙烷;4,4'-二苯乙烯二甲酸;以及4-羧基肉桂酸或其任何组合。

[0043] 芳族三羧酸及其酯、酸酐和酰氯的实例可以包括但不限于1,3,5-苯三甲酸(均苯三甲酸);1,2,4-苯三甲酸(偏苯三酸);(2-羧基苯基)亚氨基二乙酸;3,5,3'-联苯三甲酸;以及3,5,4'-联苯三甲酸;或其任何组合。

[0044] 芳族四羧酸及其酯、酸酐和酰氯的实例可以包括但不限于3,5,3',5'-联苯四甲酸;苯-1,2,4,5-四甲酸;二苯甲酮四甲酸;3,3',4,4'-联苯四甲酸;2,2',3,3'-联苯四甲酸;1,2,5,6-萘四甲酸;以及1,4,5,8-萘四甲酸;或其任何组合。

[0045] 杂芳族羧酸可以包括杂芳族二羧酸、杂芳族三羧酸和杂芳族四羧酸,包括它们各自的酯诸如C1-C20烷基酯、C5-C12芳基酯,或者杂芳族羧酸的酸酐或酰氯。杂芳族羧酸的实例包括但不限于吡啶-2,5-二甲酸;吡啶-3,5-二甲酸;吡啶-2,6-二甲酸;吡啶-2,4-二甲酸;4-苯基-2,5-吡啶二甲酸;3,5-吡啶二甲酸;2,6-嘧啶二甲酸;2,5-吡嗪二甲酸;2,4,6-吡啶三甲酸;苯并咪唑-5,6-二甲酸;以及还有它们的C1-C20烷基酯或它们的C5-C12芳基酯,或它们的酸酐或它们的酰氯,或其任何组合。

[0046] 在一种实施方案中,聚合组合物可以包括二氨基羧酸,其实例包括但不限于二氨基苯甲酸和所述酸的单盐酸盐衍生物和二盐酸盐衍生物,以及1,2-二氨基-3'-甲酸4,4'-二苯醚,或其任何组合。

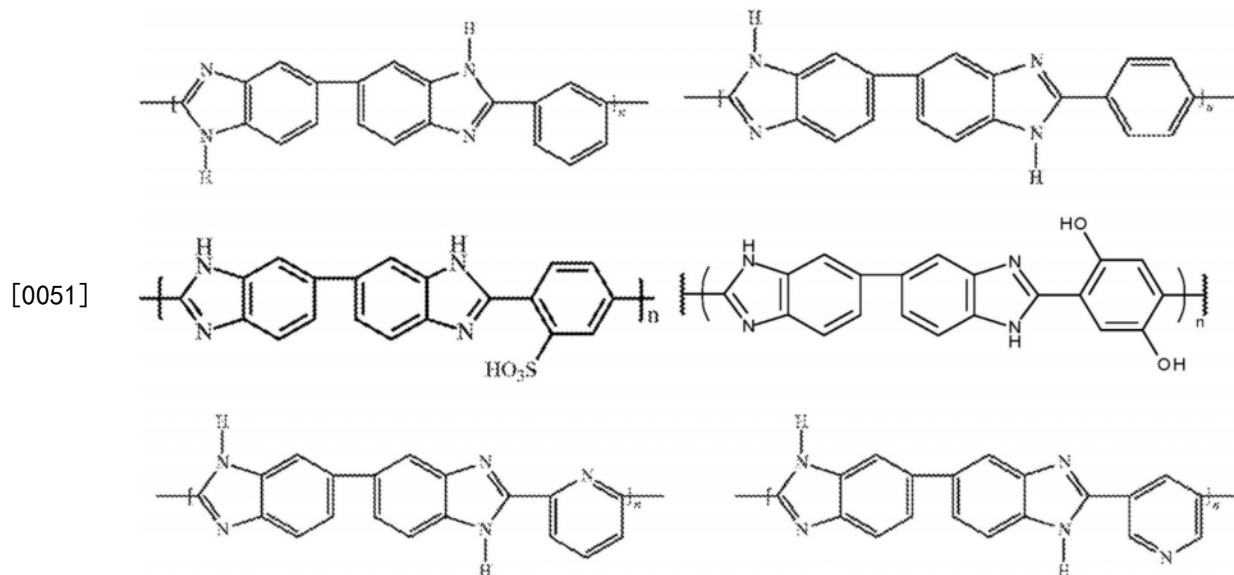
[0047] 可以用于聚合组合物中的PPA可以是商业PPA,如例如从Riedel-de Haen可获得的。PPA可以包括超过100%的浓缩级的 $\text{PA}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ 。在高浓度,单独的 H_3PO_4 单元通过脱水聚合,并且PPA可以由式 $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n>1$) 表示。

[0048] 在一些实施方案中,PPA $[\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n>1$)]可以具有如通过酸量滴定法计算的约70wt.%或更多,例如约75wt.%或更多或约82wt.%或更多,例如从约70wt.%至约86wt.%的 P_2O_5 含量。聚合组合物可以呈单体/化合物的溶液,或单体/化合物在PPA中的分散体/悬浮液的形式,这通常取决于待聚合的化合物的性质和聚合溶液的任何另外的组分。

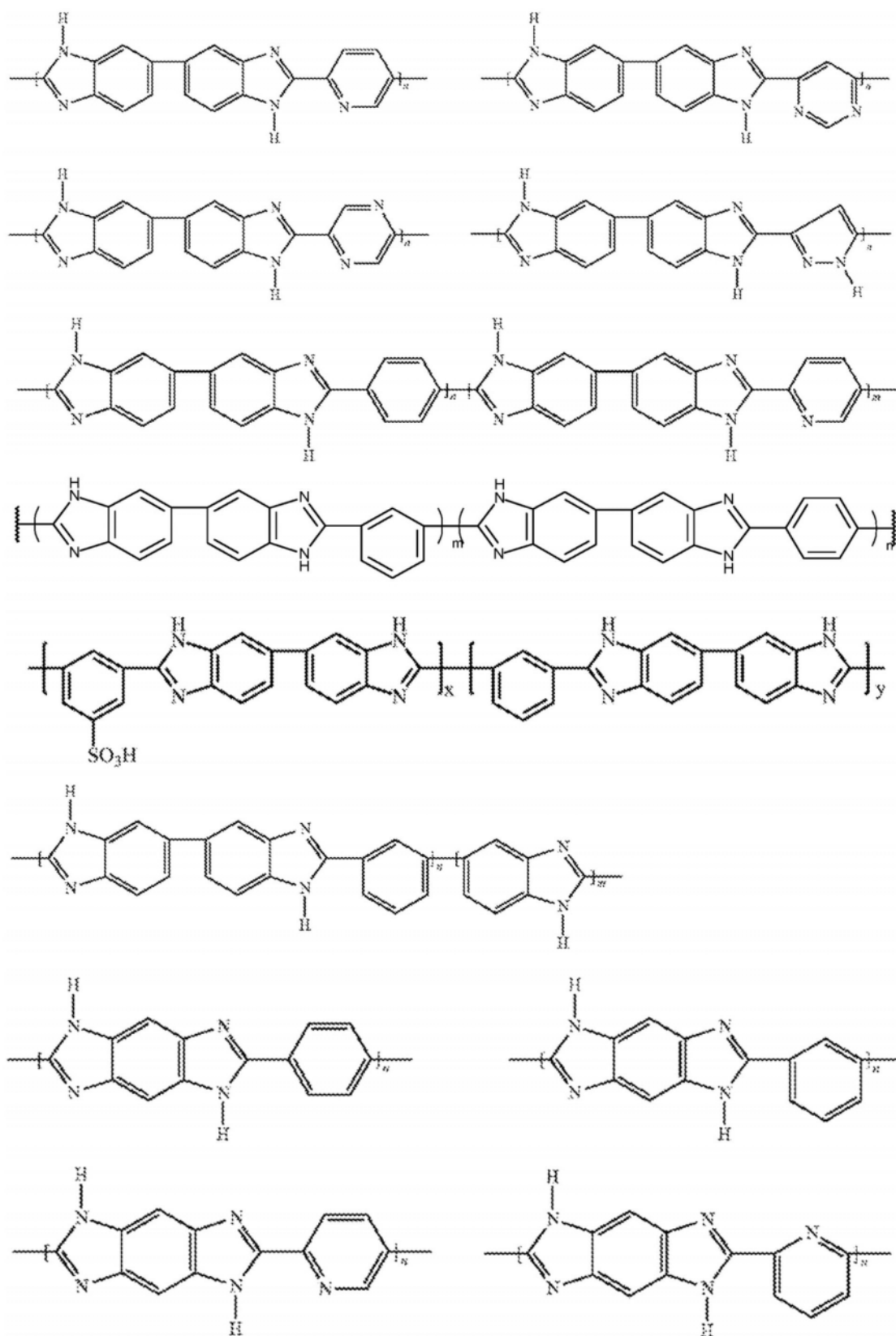
[0049] 聚合可以在某一温度进行并且持续一段时间,直到已经发生化合物的合适的聚合,这通常可以通过聚合组合物的粘度的增加来确定。粘度的增加可以通过目视检查、通过特性粘度的确定或通过任何其他合适的手段来确定。例如,在一些实施方案中,聚合可以继续直到聚合组合物呈现出约0.8dL/g或更大,例如约1.0dL/g或更大或约1.5dL/g或更大的特性粘度。在一些实施方案中,聚合温度通常可以是约220℃或更低,例如约200℃或更低,

诸如约100℃至195℃。聚合可以在从几分钟(例如,约5分钟)直至若干小时(例如,约100小时)的时间内进行。在一种实施方案中,聚合组合物可以以逐步的方式,例如以三个或更多个步骤加热,每个步骤持续从约10分钟至约5小时,并且对于每个步骤将温度增加约15℃或更多。当然,特定的聚合条件可以变化,通常取决于特定单体的反应性和浓度,如对于本领域技术人员将明显的,并且在氧化还原液流电池膜的形成中不需要特定的聚合条件。

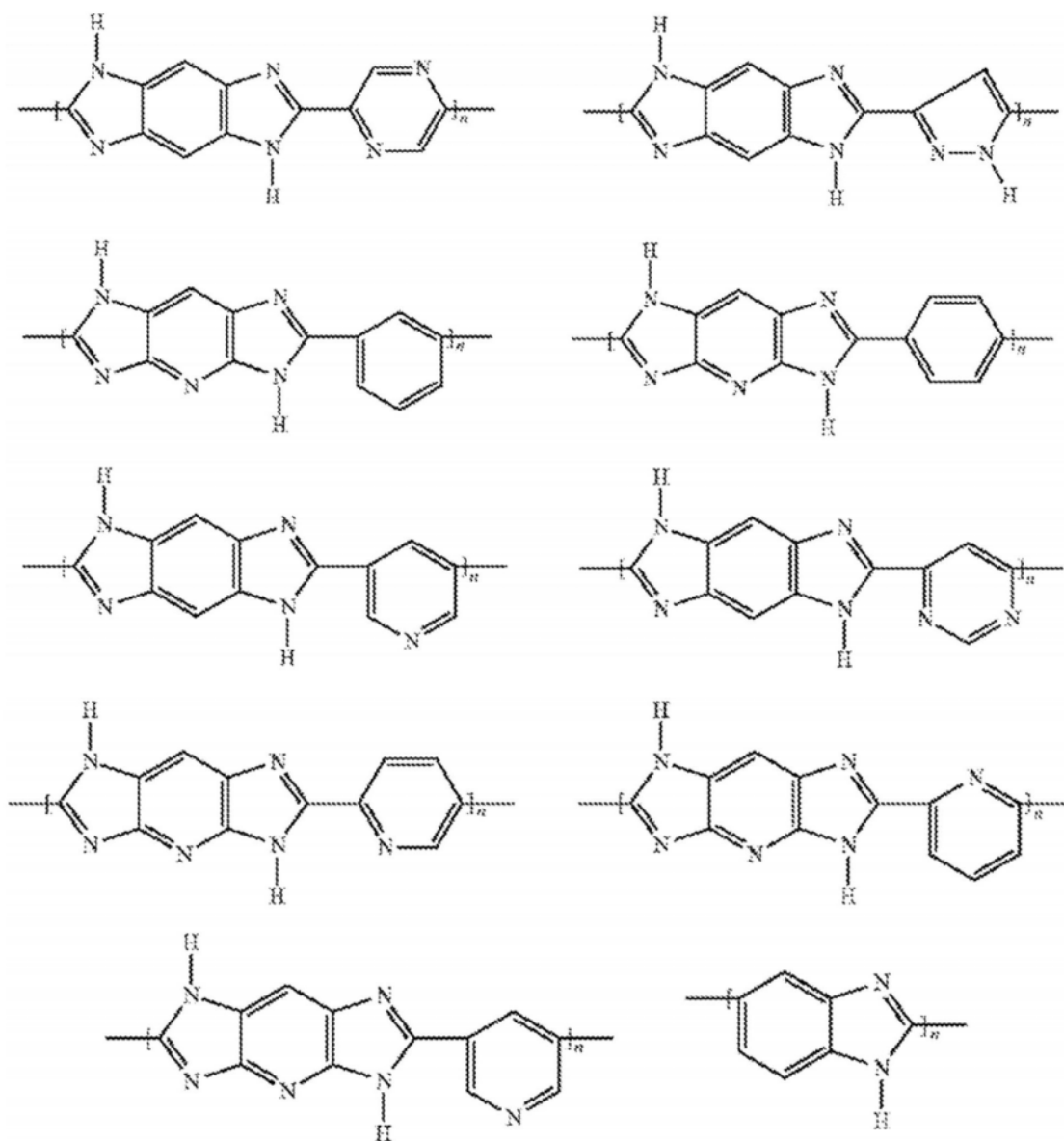
[0050] PBI凝胶膜的示例性的PBI聚合物重复单元可以包括但不限于:



[0052]



[0053]



[0054] 或其任何组合,其中在一些实施方案中, n 和 m 各自独立地是1或更大、约10或更大、或约100或更大。

[0055] 如本文所公开的膜的PBI聚合物可以包括任何重复单元,包括如本领域通常已知的其任何衍生化,其实例完全在本领域技术人员知识内,其代表性实例已经例如描述在 Benicewicz等人的美国专利申请公开号2013/0183603中,该美国专利申请通过引用并入本文。

[0056] 在聚合之后,聚合物可以溶解在PPA溶剂中,并且PBI聚合物溶液可以被加工以形成具有期望的厚度的凝胶膜前体。有益地,聚合物溶液以及由聚合物溶液形成的凝胶膜前体和最终的凝胶膜和氧化还原液流电池膜可以不含有有机溶剂。

[0057] 膜前体可以根据任何合适的形成工艺诸如但不限于浇铸、喷涂、刮涂等形成。例如,在一种实施方案中,凝胶膜前体可以被形成为从约20微米(μm)至约4,000 μm 的厚度,诸如在一些实施方案中,从约30 μm 至约3,500 μm 或从约50 μm 至约1,000 μm 。

[0058] 为了固化聚合物并且形成PBI凝胶膜,PBI聚合物溶液可以在水和/或湿气的存在下处理,以水解溶液的PPA的至少一部分。在水解后,PPA将水解以形成PA和水,从而引起PBI

聚合物溶液的溶胶-凝胶转移和聚合物的固化,因为如与PPA相比,PBI聚合物在PA中较不可溶。

[0059] 水解处理可以在足以使凝胶膜固化的温度进行并且持续一定时间,以便是自支撑的并且能够在不破坏的情况下操纵,同时并入高液体含量(例如,膜的总固体和液体含量的约60wt.%或更高的液体含量)。通过实例的方式,水解处理可以在从约0℃至约150℃,例如从约10℃至约120℃或从约20℃至约90℃的温度,例如在一些实施方案中在环境温度(例如,在从约35%至100%的相对湿度接触环境)进行。

[0060] 水解可以通过使凝胶膜前体与H₂O,例如以液体或蒸气的形式和/或在其他组分的存在下接触来进行。例如,凝胶膜前体可以与水蒸气和/或液态水和/或蒸汽和/或水性PA(例如,具有从约10wt.%至约90wt.%,例如约30wt.%至约70wt.%或约45wt.%至约55wt.%的PA浓度的PA溶液)接触。处理可以在标准压力下进行,但是这不是形成工艺的要求,并且在一些实施方案中,水解处理可以在修改的压力下进行。

[0061] 在一种实施方案中,水解可以在气候受控的环境中进行,其中H₂O含量可以被严格控制。例如,局部环境的水分含量可以通过控制接触前体膜的流体的温度或饱和度来控制。例如,载气诸如空气、氮气、二氧化碳或其他合适的气体可以以受控的量携带H₂O(例如,蒸汽),用于与前体膜接触。

[0062] 水解处理时间通常可以取决于诸如例如H₂O含量和接触的形式、膜厚度、接触温度等的参数而变化。通常,水解处理可以在几秒至几分钟之间的时间段内进行,例如当水解处理使用过热的蒸汽时,或者可选择地在若干天的时间段内进行,例如当水解处理在环境温度和低的相对大气湿度进行时。在一些实施方案中,水解处理可以在约10秒和约300小时的时间段内,例如从约1分钟至约200小时进行。通过实例的方式,在PBI聚合物溶液的PPA的至少部分水解在室温(例如,约20℃)在从约20%至100%,例如从约40%至约80%的相对大气湿度(即,相对湿度)含量的环境空气的情况下进行的实施方案中,处理时间通常可以在约5小时和约200小时之间。

[0063] 在PBI聚合物溶液的PPA的至少一部分的水解后,聚合物可以固化,其形成PBI凝胶膜。在一种实施方案中,PBI凝胶膜可以具有从约15μm至约3000μm,例如从约20μm至约2000μm或从约20μm至约1500μm的厚度,尽管任何特定的膜厚度不是关键的。在一些实施方案中,PBI凝胶膜可以具有小于膜前体的厚度的厚度。如先前所讨论的,在水解之后,PBI凝胶膜可以是自支撑的,即使在高液体含量,这被认为是由于在固化的聚合物基质中存在的分子内聚合物结构和分子间聚合物结构。

[0064] 在一种实施方案中,所形成的PBI凝胶膜可以具有膜的总重量(包括液体含量)的从约5wt.%至约40wt.%,例如从约8wt.%至约30wt.%或从约10wt.%至约25wt.%的PBI固体含量。所形成的PBI凝胶膜可以是自支撑的,例如在一些实施方案中具有约2.0MPa或更大,例如约3.0MPa或更大或约4.5MPa或更大的杨氏模量,如对于具有0.43mm的厚度和5wt.%的PBI含量的PBI凝胶膜(例如,聚苯并咪唑)所确定的。

[0065] 为了由PBI凝胶膜形成氧化还原液流电池膜,并入膜中的PA和任何剩余的PPA可以被去除并且用氧化还原液流电池支持电解质替换。例如,PBI凝胶膜可以简单地用水洗涤若干次,以去除残留在凝胶膜中的任何PA和PPA。例如,PBI凝胶膜可以被浸泡在一系列水浴中,每个水浴将PBI凝胶膜保持持续从几分钟(例如,约5分钟)至若干小时(例如,约24小时)

的时间段。任选地,浴可以被加热,例如加热到从约20°C至约150°C,例如从约25°C至约90°C的温度,尽管在其他实施方案中,膜可以在环境温度冲洗,而没有特别的温度控制。为了确认PA和PPA的去除,可以确定洗涤溶液的pH,并且洗涤/冲洗可以继续直到洗涤溶液的pH是中性的。

[0066] 任选地,PBI凝胶膜可以是交联的,这可以降低膜对电池电解质溶液的氧化还原对离子的渗透性,而不强烈地影响膜的期望的电化学特性。交联的方式以及膜被交联时的形成工艺中的点没有特别限制。例如,凝胶膜可以在冲洗/洗涤所形成的凝胶膜之后和在使膜吸收支持电解质之前交联。然而,在其他实施方案中,膜可以在冲洗/洗涤之前或在使膜吸收支持电解质之后交联。

[0067] 在一种实施方案中,PBI凝聚膜可以简单地通过在大气氧的存在下加热来交联。交联还可以通过辐射的作用来实现,例如红外(IR)辐射(具有从约700nm至约1mm的波长),包括近IR(具有从约700nm至约2000nm的波长或在从约0.6eV至约1.75eV的范围内的能量的辐射)。

[0068] 为了实现交联,PBI聚合物可以在聚合物链上并入反应性官能团,以便与其自身交联,或者可选择地与交联剂(即,可以与PBI聚合物的一个或更多个官能团(例如,胺)反应的多官能化合物)结合交联。交联剂可以包括任何合适的官能团以实现交联。合适的交联剂没有特别限制,其实例可以包括但不限于表氯醇、二环氧化物、二异氰酸酯、 α, ω -二卤代烷烃、二丙烯酸酯和双丙烯酰胺,其具体实例可以包括但不限于 α, α' -二氯对二甲苯、氯甲基甲基醚、双(氯甲基)醚、对苯二甲酰氯、琥珀酰氯和琥珀酸二甲酯,以及交联剂的组合。在一种实施方案中,每个可用的芳族环可以使用从1当量至20当量的交联剂,但是膜的交联的实施方案不限于任何特定的交联密度。

[0069] 为了形成氧化还原液流电池膜,凝胶膜可以吸收支持电解质。所选择的支持电解质通常可以取决于待在其中使用膜的氧化还原液流电池的特定特性,并且可以包括酸性支持电解质、碱性支持电解质以及中性物质(例如,水)。例如,膜可以吸收无机酸(例如强无机酸)诸如盐酸、硝酸、氟磺酸或硫酸或其混合物,或者强有机酸诸如乙酸、甲酸、对甲苯磺酸或三氟甲烷磺酸或其混合物,以及不同类型的酸的混合物例如无机酸和有机酸的组合。可以被吸收在膜中的支持电解质的其他实例可以包括但不限于氯化钠、氯化钾、氢氧化钠、氢氧化钾、硫化钠、硫化钾及其组合。通过实例的方式,支持电解质可以包括 H_2SO_4 、 HBr 、 HBr/HCl 混合物、 HCl 、 Na_2S_2 、 $\text{Na}_2\text{S}_2/\text{NaBr}$ 混合物、 HBr 中的 Br_2 、 H_2SO_4 中的 Br_2 、 $\text{HBr}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 混合物中的 Br_2 等。在一种实施方案中,四烷基铵支持阳离子可以被吸收在膜中,其中 Et_4N^+ 和 Bu_4N^+ 是两个非限制性的实例。四氟硼酸根(BF_4^-)、高氯酸根(ClO_4^-)或六氟磷酸根(PF_6^-)或其组合的溶液是可以被吸收在膜中的支持电解质的另外的实例。

[0070] 膜中支持电解质的浓度没有特别限制,并且通常,在一些实施方案中,吸收在膜中的溶液可以包括以多达约25摩尔/升(M),例如从约0.1M至约25M、从约0.5M至约10M或从约1M至约5M的浓度的支持电解质。

[0071] 膜可以根据任何合适的方法吸收支持电解质。例如,膜可以在一种实施方案中通过在支持电解质的溶液中浸泡膜持续从几分钟直至几小时或几天的时间段而吸收支持电解质,任选地在增加的温度的环境中。

[0072] 氧化还原液流电池膜可以包括一种或更多种添加剂,所述一种或更多种添加剂可

以在膜形成时或与支持电解质结合被并入到膜中。通过实例的方式,有机小分子,诸如小C1-C4醇(例如甘油)、小有机酸、尿素等可以与支持电解质结合被并入到氧化还原液流电池中。

[0073] 在一种实施方案中,氧化还原液流电池膜可以通常以约2wt.%或更少的量并入微粒,例如二氧化钛或PBI微粒,这可以降低膜的孔隙率。例如,纳米尺寸的PBI微粒可以在凝胶膜的固化期间通过在水解之前或在水解期间将微粒添加至聚合物溶液中而被并入到聚合物基质中。

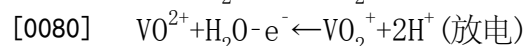
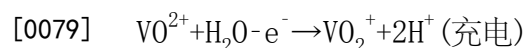
[0074] 包括PBI凝胶膜和支持电解质的氧化还原液流电池膜可以被并入到氧化还原液流电池中用于任何用途,并且与任何合适的电解质溶液和氧化还原对结合。例如,如所描述的氧化还原液流电池膜可以被并入到电池中用于可再生能源领域和/或当前电网中,用于在高峰使用时间期间备份/减少能量中断。

[0075] 可以并入如本文所描述的氧化还原液流电池膜12的氧化还原液流电池组电池10的一种实施方案在图1中图示出。如所示出的,该电池可以与可以保持第一电解质溶液的第一槽(tank)100和可以保持第二电解质溶液的第二槽200液体连通。槽100、200可以通过使用导管110、210、泵112、212、阀、控制系统等与电池10的氧化还原液流电池膜12的任一侧液体连通。储存在槽100、200中的电解质溶液可以在充电和放电期间分别通过泵112和212被循环到电池10的任一侧以接触膜12的任一侧。

[0076] 如已知的,电池的电解质溶液可以各自并入氧化还原对的一个成员。在一种特定的实施方案中,如本领域中已知的,氧化还原液流电池膜可以被用于VRB。VRB在第一电解质溶液中包括基于钒的化合物,其中钒在+5价(五价)和+4价(四价)钒之间交替,诸如例如 $(VO_2)_2SO_4$ 、 $VO(SO_4)$ 或其组合。第二电解质溶液可以包括作为活性材料的基于钒的化合物,其中钒在+2价(二价)至+3价(三价)钒之间交替,诸如例如 VS_4 、 $V_2(SO_4)_3$ 或其组合。

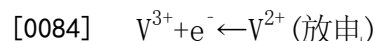
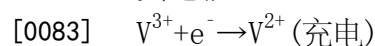
[0077] VRB的充电/放电化学反应可以在一种实施方案中被表示为:

[0078] 正电极:



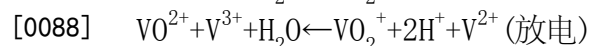
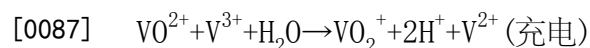
[0081] $E^0 = +1.00V$ 相对于标准氢电极(SHE)

[0082] 负电极



[0085] $E^0 = -0.26V$ 相对于SHE

[0086] 总体化学反应:



[0089] $E_{\text{电池}}^0 = 1.26V$ 相对于SHE

[0090] 当然,本文描述的氧化还原液流电池不限于VRB,并且包括其他氧化还原对的其他电池被涵盖在本文中。示例性的氧化还原对可以包括但不限于Zn/ Br_2 ; Zn/Fe; Fe/Cr; 多硫化物/ Br_2 ; 多硫化物/ I_2 ; 9,10-蒽醌-2,7-二磺酸(AQDS)/ Br_2 ; 聚(甲基紫精)(聚(MV))/聚(2,2,6,6-四甲基哌啶氧基-4-基甲基丙烯酸酯)(聚(TEMPO)); 双-(三甲基铵基)丙基四氯化紫

精(BTMAP-Vi)/BTMAP-二氯化二茂铁(BTMAP-Fc);2,6-二羟基蒽醌(2,6-DHAQ)/亚铁氰化物;以及咯嗪7/8-甲酸(ACA)/亚铁氰化物。

[0091] 通过实例的方式,在一种实施方案中,电池可以包括电解质体系,该电解质体系包括作为活性阳极电解质材料的亚铁氰化物诸如 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3/[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$ 以及作为活性阴极电解质材料的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 。这样的体系中的阴极电解液可以包括铁/配体络合物,其实例可以包括但不限于三乙醇胺、二乙醇胺、乙醇胺、N,N-双-(2-羟乙基)-(亚氨基三)-(羟甲基)-甲烷及其混合物,其中阴极电解液可以具有从约3:1至约10:1的配体与铁的比。

[0092] 电解质溶液通常可以包括以从约0.5M至约10M的浓度的活性材料(例如,钒离子、铁离子等)。例如,电解质溶液可以包括以约0.5M或更多、约0.6M或更多或约0.7M或更多,例如从约1M至约3M的活性材料。

[0093] 在一种实施方案中,电解质溶液可以包括以在从1M至10M的范围内的活性材料的浓度的相应的活性材料。在一种实施方案中,当活性材料具有在该范围内的浓度时,它可以促进氧化还原液流电池膜能够操作的高能量密度和高功率密度。在一种实施方案中,当活性材料具有小于1M的浓度时,包括在液体中的活性材料的每单位体积的量可能太少,从而降低能量密度。在一种实施方案中,当活性材料具有大于10M的浓度时,电解质溶液可以具有急剧增加的粘度以及因此具有显著降低的氧化/还原反应速度,从而降低功率密度。氧化还原液流电池的成对的电解质溶液可以包括以彼此相同的浓度或以不同的浓度的它们相应的氧化还原对活性材料,其中优选的浓度通常取决于待使用的特定氧化还原对、电池的应用以及电解质溶液中任何另外的添加剂的存在。

[0094] 电池的电解质溶液可以包括添加剂,诸如一种或更多种如先前所讨论的氧化还原液流电池支持电解质。在一种实施方案中,电池的电解质溶液可以包括已经被吸收在氧化还原液流电池膜中的支持电解质。

[0095] 在一种实施方案中,电解质溶液可以包括硫酸支持电解质。例如,电解质溶液可以包括硫酸和水的混合物,即硫酸水溶液,连同溶液的活性材料,例如作为溶剂。在一种实施方案中,支持电解质和水的混合物,例如硫酸水溶液,可以包括以从约1M至约5M的浓度的支持电解质。在一种实施方案中,支持电解质的浓度可以被选择,以便为电解质溶液的活性材料提供合适的溶解度。因此,该溶液可以呈现出期望的离子电导率和粘度,并且可以避免在电池中产生过电压问题。

[0096] 如图1中所指示的,电池10的每一侧可以包括如本领域中已知的邻近膜12的另外的部件,包括导电隔板14,例如多孔碳纸、碳布、碳毡或金属布(由纤维型金属制成的多孔膜或在聚合物纤维布的表面上形成的金属膜)及其他。如已知的,电池还可以包括电极16,电极16可以彼此相同或不同,并且可以由适合于电池的相应的电解质溶液的导电基底(例如,石墨)制成。集电器18(例如,镀金的铜)可以与电极16电连通,并且电池可以包括端板20(例如,不锈钢端板),端板20在1/2电池的任一侧上并且相对地背离隔板。集电器18提供电池10和外部电路之间的电连通,如所示出的。

[0097] 图2图示出了被布置在氧化还原液流电池的典型电池堆150中的多于一个电池10。如所示出的,第一循环路径300可以穿过堆150的电池10中的每一个的一侧,使得电池的这一半的电解质溶液流过路径300并且返回到第一槽100。第二循环路径400穿过堆150的电池10中的每一个的另一侧,使得电池的这一半的电解质溶液流过路径400并且返回到第二槽

200。如图1中所指示的,氧化还原液流电池还可以包括相应的充电/放电电路,以及转换器、控制器等,如本领域中已知的通过使用电池来收集和供应电力。

[0098] 如本文所描述的氧化还原液流电池膜可以允许在高电流负载下操作的较高性能的液流电池。这样的改进的操作条件可以减轻对大型电化学堆的需求,并且从而可以降低商业液流电池装置的总体成本。此外,本发明的膜由于高离子电导率而呈现出优异的性能。这又可以通过减少必要的堆尺寸来降低总体构建的成本。

[0099] 参考下文阐述的实施例可以更好地理解本公开内容。

[0100] 材料和方法

[0101] 3,3',4,4'-四氨基联苯(TAB,聚合物级,~97.5%)由BASF Fuel Cell, Inc.捐赠并且按所接收的使用。另外的单体被购买并且按所接收的使用。PPA(115%)由FMC公司供应并且按所接收的使用。 α, α' -二氯对二甲苯(>98.0%纯度)购自TCI并且按所接收的使用。

[0102] 聚合物合成和膜制造

[0103] 典型的聚合包括将单体和PPA溶剂组合,用顶置式搅拌器混合并且用干燥氮气吹扫。将反应釜的内容物在高温硅油浴中加热,并且温度通过具有斜坡和浸泡特征的可编程的温度控制器来控制。在通过粘度的目视检查确定反应完成后,使用具有15密耳的受控的浇口厚度的刮刀将聚合物溶液浇铸到透明玻璃板上,除非另外注明。浇铸的溶液在调节至55%相对湿度的湿度室中在25℃被水解成膜。

[0104] 酸交换

[0105] 将所浇铸的膜放置在DI水浴中,并且使用pH条监测水的pH。每8小时更换水浴,直到记录到7的pH。此时,将膜放置在2.6M的硫酸浴中持续24小时以确保酸掺杂的平衡,或者膜通过交联反应被进一步改性。

[0106] 膜形成后交联

[0107] 在从PBI凝胶膜中去除PA之后,允许它们被浸泡在 α, α' -二氯对二甲苯在甲醇中的0.0523M溶液的浴中。将浴覆盖,加热至30℃并且用磁力搅拌棒搅拌。通常允许交联反应进行持续6小时。然后,将膜用DI水和甲醇循环洗涤至少三次。然后,将膜转移到2.6M硫酸(SA)浴中持续24小时用于酸掺杂。

[0108] 膜组成

[0109] 硫酸掺杂的PBI膜的组成通过测量膜中聚合物固体、水和酸的相对量来确定。膜的硫酸含量通过使用Metrohm 888DMS Titrando自动滴定仪用标准化的氢氧化钠溶液(0.10M)滴定膜样品来确定。在滴定后,将样品用DI水充分洗涤,并且在120℃在减压下干燥过夜。然后,将干燥的样品称重以确定膜的聚合物固体含量。

[0110] 使用等式1和等式2,分别确定聚合物重量百分比和硫酸重量百分比;

$$[0111] \quad \text{聚合物} w/w \% = \frac{W_{\text{干燥}}}{W_{\text{样品}}} \cdot 100 \quad (1)$$

$$[0112] \quad \text{酸} w/w \% = \frac{M_{\text{酸}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}}}{2 \cdot W_{\text{样品}}} \quad (2)$$

[0113] 其中 $W_{\text{样品}}$ 是滴定之前样品的重量, $W_{\text{干燥}}$ 是滴定之后最终干燥的样品的重量, $M_{\text{酸}}$ 是硫酸的分子量,并且 V_{NaOH} 和 c_{NaOH} 是将硫酸中和至第一当量点所需的氢氧化钠溶液的体积和浓

度。重要的是应注意,尽管硫酸的第二质子的酸性比第一质子小得多,但是它仍然是足够强的酸,以引起两个质子同时被滴定, $pK_{a1}=-3$ 和 $pK_{a2}=2$ 。

[0114] 每摩尔PBI重复单元的硫酸的摩尔数(或SA掺杂水平,X)由以下等式计算:

$$[0115] \quad X = \frac{V_{NaOH} \cdot c_{NaOH}}{2 \cdot \frac{W_{干燥}}{M_{聚合物}}} \quad (3)$$

[0116] 其中 V_{NaOH} 和 c_{NaOH} 是将硫酸中和至第一当量点所需的氢氧化钠溶液的体积和浓度, $W_{干燥}$ 是滴定之后干燥的样品的最终重量,并且 $M_{聚合物}$ 是聚合物重复单元的分子量。

[0117] 电导率

[0118] 膜的面内电导率通过四探针电化学阻抗谱(EIS)方法使用FuelCon(TrueData-EIS PCM)电化学工作站在从1Hz至50kHz的频率范围内测量。将具有 $1.0\text{cm} \times 4.0\text{cm}$ 的典型几何形状的膜样品固定到测量的4电极测量头中。使用以下等式计算膜的电导率:

$$[0119] \quad \sigma = \frac{d}{l \cdot w \cdot R_m} \quad (4)$$

[0120] 其中d是两个内部探针之间的距离,l是膜的厚度,w是膜的宽度,并且 R_m 是由模型拟合确定的欧姆电阻。电导率在室温进行,以复制VRB的正常操作条件。

[0121] 钒渗透性

[0122] 使用PermeGear“并排”直接渗透电池测量钒(IV)的交叉。该电池具有拥有45mL体积的由测试下的膜隔开的两室。用循环水浴将室的温度调节为 25°C 。典型的测试实验在供体室中包含在2.6M硫酸中的1.5M VOSO_4 并且在受体室中包含在2.6M硫酸中的1.5M MgSO_4 。钒(IV)在248nm处具有强的吸收特性;利用该性质,受体室的浓度用Shimadzu UV-2450UV/Vis光谱仪在不同的时间间隔测量。 VO^{2+} 渗透性使用菲克扩散定律,等式5来计算,

$$[0123] \quad P_s t = \ln \left[1 - 2 \frac{c_r(t)}{c_r(0)} \right] \left[-\frac{Vd}{A} \right] \quad (5)$$

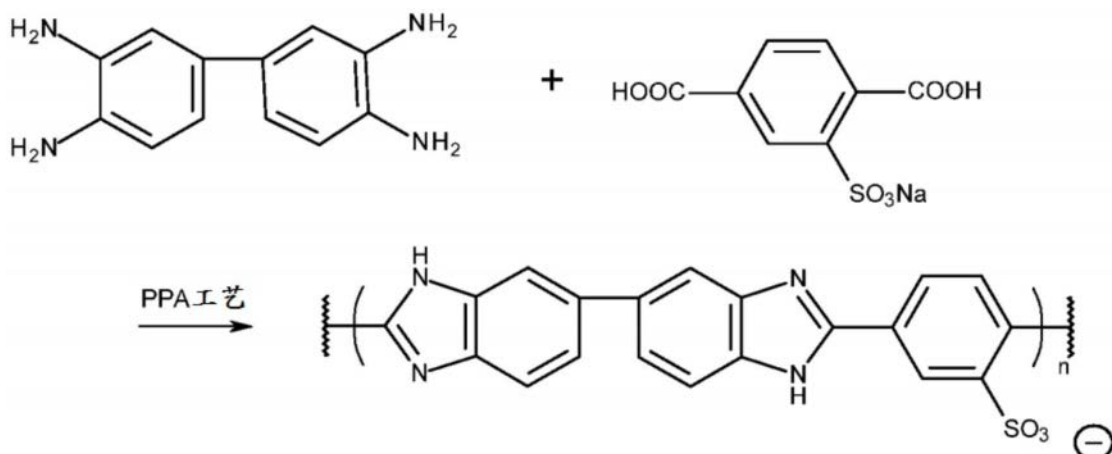
[0124] 其中: $c_r(t)$ 是在时间t时的受体 VOSO_4 浓度, $c_r(0)$ 是供体初始 VOSO_4 浓度,V是供体和受体溶液体积,d是膜厚度,A是膜的有效面积,并且 P_s 是盐渗透性。

[0125] 钒测试电池

[0126] VRB测试电池被组装成 24cm^2 的有效面积,并且利用叉指式流场用于将液体电解质溶液加工成碳板。在使用期间,膜被夹在相同的商业碳纸电极之间,这些电极先前已经在空气中被热处理至 400°C 持续30小时,并且用聚四氟乙烯(PTFE)膜衬垫。该电池每侧配备有两个100mL电解质溶液的储器,该储器由具有3.55平均氧化态和4.2M总硫含量的1.60M钒物质组成。电解质通过两个耐酸膜泵以 $120\text{mL}/\text{min}$ 的恒定流量通过电池循环。充电/放电循环性能使用多通道恒电位仪(型号BT2000,Arbin Instruments Inc.,College Station,TX)在从 $72\text{mA}/\text{cm}^2$ 至 $484\text{mA}/\text{cm}^2$ 的范围内的恒定电流密度测量。

[0127] 实施例1

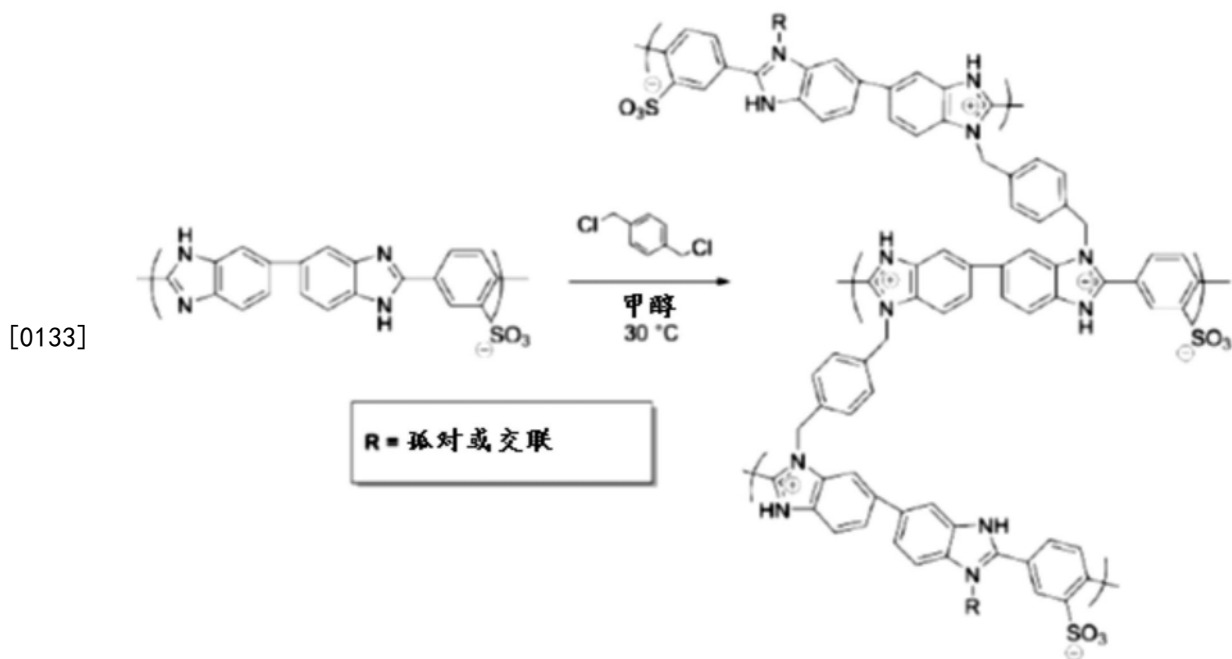
[0128] 将10.71g的TAB(50mmol)和13.44g的2-磺基对苯二甲酸单钠酯(s-TPA,50mmol)添加至580g的PPA中,并且根据以下反应方案如上文所描述的进行聚合,以形成s-PBI:



[0130] 聚合在氮气气氛中在220℃进行持续48小时。通过具有15密耳浇口厚度的刮刀将溶液施加至玻璃板,并且随后水解持续多于24小时。将膜在去离子水浴中冲洗若干次以去除PA水解产物。使用pH指示纸来确保在继续进行之前已经去除所有的酸。

[0131] 非交联的膜被形成,其中在表征之前,将中和的膜放置在2.6M硫酸溶液中持续24小时。

[0132] 交联的膜被形成,其中将中和的膜浸没在 α, α' -二氯对二甲苯在甲醇中的0.0523M溶液中,并且在30℃搅拌持续6小时。将膜用去离子水洗涤,随后用甲醇洗涤四次,然后再一次在水中洗涤。在表征之前,将交联的膜放置在2.6M硫酸溶液中持续24小时。用于交联反应的反应方案如下:



[0134] 膜的室温离子电导率在2.6M硫酸和在典型操作电池条件中发现的V(IV)/H⁺溶液两者中进行评估。s-PBI凝胶膜(未交联的和交联的两者)的异位膜性质在表1中示出。

[0135] 表1

[0136]	膜	VO ²⁺ 渗透率 (cm ² ·s ⁻¹)	电导率 (mS·cm ⁻¹) ^a	电导率 (mS·cm ⁻¹) ^b	%聚合物 固体 ^a	%硫酸 ^a	%水 ^a
	<i>s-PBI</i>	5.74×10^{-7}	593	242	18.8	23.11	58.1
	<i>s-PBI-x</i>	5.23×10^{-7}	537	240	30.6	35.6	33.8

[0137] ^a在浸泡在2.6M硫酸中之后

[0138] ^b在浸泡在V(IV)/H⁺溶液(1.5M VOSO₄+2.6M硫酸)中持续3天之后

[0139] 如上文所描述的组装包括非交联的s-PBI膜的VRB测试电池。测量VE、CE和EE,其中结果在图3和下文的表2中示出。具有80%荷电状态电解质并且与在比较实施例1中描述的m-PBI相比的极化曲线在图4中示出。

[0140] 表2

[0141]	电流密度 (mA/cm ²)	C.E. (%)	E.E. (%)	V.E. (%)
	72	83.47	79.58	95.34
	242	93.41	81.00	86.71
	483	94.45	73.06	77.35

[0142] 如上文所描述的组装包括交联的s-PBI膜的另一个VRB测试电池。测量VE、CE和EE,并且结果在图5和下文的表3中示出。具有80%荷电状态电解质并且与在比较实施例1中描述的m-PBI相比的极化曲线在图6中示出。

[0143] 表3

[0144]	电流密度 (mA/cm ²)	C.E. (%)	E.E. (%)	V.E. (%)
	72	88.69	84.11	94.80
	242	96.30	81.42	84.49
	483	97.00	70.51	72.55

[0145] 如与在硫酸和酸性电解质溶液两者中的m-PBI膜(参见比较实施例1)相比,s-PBI凝胶膜呈现出令人惊讶的高电导率;分别与13.1mS·cm⁻¹相比为537mS·cm⁻¹-593mS·cm⁻¹,并且与12.2mS·cm⁻¹相比为240mS·cm⁻¹-242mS·cm⁻¹。两种s-PBI膜之间的电导率的轻微差异可能是交联的结果。交联剂与咪唑氮形成键,并且可能轻微地抑制通过氢键网络的质子路径。

[0146] 为了确认发生交联,将50mg中和的干燥的膜样品在800mL的N,N'-二甲基乙酰胺中在回流下加热持续48小时。在这些条件下,对于交联的样品,没有观察到膜劣化或溶液颜色变化,但是对于原始聚合物膜,观察到溶解。此外,交联的膜相对于非交联的膜的溶胀比提供了值得注意的结果。利用非酸性溶剂(N,N'-二甲基乙酰胺),以确保抑制不想要的溶剂聚合物相互作用,发现非交联的PPA形成的膜(3.94wt.%增加)比交联的膜(3.25wt.%增加)多吸收约0.75wt.%%的溶剂。通过化学交联对链迁移率的限制抑制了聚合物凝胶的溶剂溶胀,导致由溶剂吸收引起的较低重量增加。

[0147] 还检查了膜的氧化稳定性,并且膜示出在氧化钒溶液中没有降解。

[0148] 当比较两种不同的吸收的溶液(硫酸和V(IV)/H⁺溶液)的结果时,钒电解质溶液中凝胶膜的电导率的降低被认为是由于两个因素而发生。首先是钒离子可以通过与带负电荷

的磺酸盐基团 ($\text{pKa} \sim -2$) 的吸引力与膜相互作用,阻碍质子的流动。该溶液在PBI凝胶膜中的下降电导率也归因于含有钒离子的电解质溶液的固有电导率。由于质子传导的主要贡献者是离子的迁移率,因此仅就电解质溶液的粘度的增加而言,钒浓度的增加将减少电解质溶液的质子电导率并不奇怪。PBI凝胶膜被认为具有相当开放的形态,其通过不仅允许经由Grotthuss机制的质子传输,而且还允许膜中电解质的迁移来增强质子电导率;因此,由于钒离子的并入,质子通过膜的传输可以受到粘度的增加的影响。

[0149] PBI凝胶膜中的电解质迁移率也是对所确定的钒渗透性的貌似合理的解释。当考虑到膜的聚合物固体时,渗透率不是意外的。如与传统的PBI膜相比,凝胶膜相对于膜中的电解质的量包括相对少量的聚合物。预期凝胶膜中PBI链的化学交联填充间隙空间并且限制链迁移率。乍一看,交联的PBI凝胶膜的渗透性是不太理想的;然而,当与未修改的版本相比时,这种修改确实具有影响,并且对电导率没有显著影响。由于该技术对所选择的PBI衍生物是不偏不倚的,因此它可以根据需要用于对PBI膜的性质进行优化。

[0150] 实施例2

[0151] 将如上文所描述的通过根据PPA工艺用对苯二甲酸 (TPA) 聚合TAB制造的对位-PBI膜在去离子水浴中冲洗若干次以去除PA。使用pH指示纸来确保在继续进行之前已经去除所有的酸。然后,在表征之前,将中和的膜放置在2.6M硫酸溶液中持续至少24小时。面内离子电导率在室温被测量为398mS/cm。

[0152] 实施例3

[0153] 交联的对位-PBI膜由如实施例2中所描述形成的膜制备。称取5.5016g的 α, α' -二氯对二甲苯 (31.43mmol), 并且溶解在600mL的甲醇中以形成溶液, 该溶液被倒入玻璃皿中。在将中和的膜添加到玻璃皿中的溶液之前, 将该中和的膜用甲醇洗涤三次。将混合物覆盖, 加热至30°C并且用磁力搅拌棒搅拌过夜。然后, 去除交联的膜并且使用冲洗瓶用甲醇洗涤。将其用去离子水洗涤若干次, 随后是甲醇和去离子水的另一次洗涤。将交联的膜放置在50wt.%硫酸的溶液中持续24小时, 并且然后在140°C热压持续5分钟, 这将厚度从0.34mm减少到0.09mm。在表征之前, 将热压的交联的膜放置在2.6M硫酸溶液中持续24小时。面内离子电导率在室温被测量为492mS/cm。

[0154] 交联的对位-PBI膜在如所描述的VRB测试电池中进行测试。测量VE、CE和EE, 并且如图7中所图示出的进行记录且在下文的表4中示出。

[0155] 表4

[0156]	电流密度 (mA/cm ²)	C.E. (%)	E.E. (%)	V.E. (%)
	72	88.69	84.11	94.80
	242	96.30	81.42	84.49
	483	97.00	70.51	72.55

[0157] 实施例4

[0158] 通过如上文所描述的PPA工艺制造的对位-PBI膜首先在去离子水浴中冲洗若干次以去除PA。使用pH指示纸来确保在继续进行之前已经去除所有的酸。在1000mL的锥形烧瓶中, 将7.88g的4,4'-双(氯甲基)联苯 (31.38mmol) 溶解在600mL的N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc) 中。将溶液倒入玻璃皿中, 向该玻璃皿添加膜。将该交联反应在80°C搅拌持续6小时。随后将

膜用去离子水洗涤,随后用甲醇洗涤四次,然后再一次用水洗涤。在表征之前,将交联的膜放置在2.6M硫酸溶液中持续24小时。面内离子电导率在室温被测量为367mS/cm。

[0159] 实施例5

[0160] 通过如上文所描述的PPA工艺制造的对位-PBI膜首先在去离子水浴中冲洗若干次以去除PA。使用pH指示纸来确保在继续进行之前已经去除所有的酸。然后,将7.5g的(3-缩水甘油氧基丙基)三甲氧基硅烷(31.73mmol)溶解在600mL的甲醇中,以制造0.0523M溶液,然后将其倒入含有中和的膜的玻璃皿中。将交联反应在室温进行持续2小时。然后,在表征之前,将膜直接放置在2.6M硫酸溶液中持续至少24小时。面内离子电导率在室温被测量为537mS/cm。

[0161] 实施例6

[0162] 将42.854g的3,3',4,4'-四氨基联苯(TAB,200mmol)、4.153g的TPA(25mmol)、29.073g的间苯二甲酸(IPA,175mmol)和685g的PPA添加至配备有顶置式机械搅拌器的3颈1000mL树脂釜(IPA:TPA的摩尔比为7:1,10wt%单体装料)中。聚合在氮气气氛中在220℃的油浴温度的情况下进行持续24小时。然后将温度降低至180℃,附接回流冷凝器,并且缓慢地添加103g的去离子水以制造7.82wt%稳定的聚合物溶液。将溶液搅拌持续另外的8小时。将100.5g的聚合物溶液和3.6355g的具有100目粒度的间PBI粉末添加到具有三颈盖和顶置式机械搅拌器的树脂釜中(溶液中的聚合物与100目PBI粉末的重量比为1:0.5)。在氮气气氛下,将混合物加热至165℃持续4小时,然后在用15密耳的刮刀浇铸到玻璃基底上之前增加至200℃持续30分钟。允许其在被调节至55%R.H.的湿度室中在25℃水解成膜持续多于24小时。然后,将膜在去离子水浴中冲洗若干次以去除PA。使用pH指示纸来确保已经去除所有的酸。在表征之前,将中和的膜放置在2.6M硫酸溶液中并且持续至少24小时。面内离子电导率在室温被测量为175mS/cm。

[0163] 在如所描述的钒测试电池中测量VE、CE和EE。结果在图8和下文的表5中示出。

[0164] 表5

[0165]	电流密度 (mA/cm ²)	C.E. (%)	E.E. (%)	V.E. (%)
	72	95.70	89.63	93.63
	242	98.09	79.58	81.07
	483	98.48	65.45	66.35

[0166] 实施例7

[0167] 将6.8811g的TAB(32.11mmol)、0.6673g的TPA(4.01mmol)、4.6689g的间苯二甲酸(IPA,28.10mmol)和110g的PPA添加至配备有顶置式机械搅拌器的100mL反应釜(IPA:TPA的比为7:1,11wt%单体装料)中。聚合在氮气气氛中在220℃的油浴温度的情况下进行持续24小时。通过具有20密耳浇口厚度的刮刀将溶液施加至玻璃板,并且随后水解持续多于24小时。将膜在去离子水浴中冲洗若干次以去除PA。使用pH指示纸来确保在继续进行之前已经去除所有的酸。然后将其浸没在异丙醇和85wt.%PA的1:1溶液中,并且搅拌持续24小时。将其从混合物中去除,并且使得在工作台顶部上蒸发持续30分钟。在表征之前,将膜浸泡在2.6M硫酸溶液中持续24小时。面内离子电导率在室温被测量为228mS/cm。

[0168] 如上文所描述的组装VRB测试电池。测量VE、CE和EE。结果在图9和下文的表6中示

出。

[0169] 表6

	电流密度 (mA/cm ²)	C.E. (%)	E.E. (%)	V.E. (%)
[0170]	72	88.47	84.06	95.00
	242	96.12	81.71	84.94
	483	97.58	71.10	72.76

[0171] 实施例8

[0172] 将1.778g的TAB(8.30mmol)、2.226g的s-TPA(8.30mmol)和96g的PPA添加至配备有顶置式机械搅拌器的1000mL反应釜(4wt.%单体装料)中。聚合在氮气气氛中在220℃进行持续48小时。通过具有15密耳浇口厚度的刮刀将溶液施加至玻璃板,并且随后水解持续多于24小时。将膜在去离子水浴中冲洗若干次以去除PA。使用pH指示纸来确保已经去除所有的酸。将700mL的甲醇和6.543g的 α,α' -二氯对二甲苯(37.38mmol)混合以形成溶液,向该溶液添加中和的膜,并且在室温搅拌持续24小时。然后,将膜从溶液中去除并且用去离子水和甲醇洗涤多次。将其放置在去离子水浴中,并且然后在表征之前,放置在2.6M硫酸浴中持续24小时。面内离子电导率在室温被测量为289mS/cm。

[0173] 实施例9

[0174] 将5.937g的TAB(27.71mmol)、5.490g的2,5-二羟基对苯二甲酸(diOH-TPA, 27.71mmol)和362.32g的PPA添加至反应釜中,并且用顶置式机械搅拌器在氮气气氛下搅拌。聚合在氮气气氛中在220℃进行持续24小时。通过具有20密耳浇口厚度的刮刀将溶液施加至玻璃板,并且随后水解持续多于24小时。将吸收在PA中的膜在去离子水浴中冲洗若干次。使用pH指示纸来确保在继续进行之前已经去除所有的酸。将中和的膜放置在2.6M硫酸溶液中,并且在表征之前搅拌持续24小时。面内离子电导率在室温被测量为608mS/cm。

[0175] 实施例10

[0176] 将5.9599g的TAB(27.81mmol)、2.3104g的IPA(13.91mmol)、3.7297g的5-磺基间苯二甲酸单钠盐(5SIPA, 13.91mmol)和138g的PPA添加至配备有顶置式机械搅拌器的100mL反应釜(IPA:5SIPA的比为1:1, 8wt.%单体装料)中。聚合在氮气气氛中在220℃进行持续24小时。通过具有20密耳浇口厚度的刮刀将溶液施加至玻璃板,并且随后水解持续多于24小时。将膜在去离子水浴中冲洗若干次以去除PA。使用pH指示纸来确保在继续进行之前已经去除所有的酸。将中和的膜放置在2.6M硫酸溶液中,并且在表征之前搅拌持续24小时。面内离子电导率在室温被测量为109mS/cm。

[0177] 比较实施例1

[0178] 由浇铸和干燥的N,N-二甲基乙酰胺溶液制备的可商购的间PBI膜被按所接收的使用。在表征之前,将膜放置在2.6M硫酸溶液中持续24小时。硫酸中的面内离子电导率在室温被测量为13.1mS/cm。在V(IV)/H⁺溶液(1.5M VOSO₄+2.6M硫酸)中浸泡持续3天之后面内离子电导率在室温被测量为12.2mS/cm。膜中聚合物固体的含量被确定为65.6%。

[0179] 如上文所描述的组装VRB测试电池。测量VE、CE和EE,并且结果在图10和表7中示出。

[0180] 表7

	电流密度 (mA/cm ²)	C.E. (%)	E.E. (%)	V.E. (%)
[0181]	72	99.9	79.28	77.96
	242	--	--	--
	483	--	--	--

[0182] 如所示出的,在较高的电流密度,电池不具有性能并且在高于约72mA/cm²的电流密度无法操作。这是因为电压与膜电导率有关,膜电导率对于该膜而言非常低。

[0183] 还确定了具有80%荷电状态电解质的极化曲线,并且与上文实施例1的极化曲线进行比较。比较在图11中示出。

[0184] 比较实施例2

[0185] 由浇铸和干燥的N,N-二甲基乙酰胺溶液制备的可商购的间PBI膜被按所接收的使用。交联反应通过首先将1000mL的甲醇与9.27g的 α,α' -二氯对二甲苯(52.95mmol)混合以形成溶液来进行,该溶液被倒入含有膜的玻璃皿中。将具有膜的溶液覆盖,加热至30℃并且用磁力搅拌棒搅拌持续24小时。将交联的膜从溶液中去除,洗涤并且在户外静置干燥。在干燥之后,在表征之前将交联的膜放置在2.6M硫酸溶液中持续24小时。面内离子电导率在室温被测量为15.6mS/cm。

[0186] 比较实施例3

[0187] 由浇铸和干燥的N,N-二甲基乙酰胺溶液制备的可商购的间PBI膜被按所接收的使用。将膜放置在85wt.%PA的浴中持续48小时。将膜在去离子水浴中冲洗若干次以去除PA。使用pH指示纸来确保在继续进行之前已经去除所有的酸。在中性后,在表征之前将其放置在2.6M硫酸溶液中持续24小时。面内离子电导率在室温被测量为11.6mS/cm。

[0188] 比较实施例4

[0189] 由浇铸和干燥的N,N-二甲基乙酰胺溶液制备的可商购的间PBI膜被按所接收的使用。将膜放置在85wt.%PA的浴中持续48小时。交联反应通过首先将1000mL的甲醇与9.40g的 α,α' -二氯对二甲苯(53.70mmol)混合以形成溶液来进行,该溶液被倒入含有膜的玻璃皿中。将具有膜的溶液覆盖,加热至30℃并且用磁力搅拌棒搅拌持续25小时。然后将交联的膜从溶液中去除,并且在允许在户外干燥之前在甲醇和去离子水中洗涤。然后,在表征之前,将交联的膜放置在2.6M硫酸溶液中持续24小时。面内离子电导率在室温被测量为16.7mS/cm。

[0190] 虽然已经使用特定术语描述了所公开的主题的某些实施方案,但是这样的描述仅用于说明性目的,并且应当理解,可以进行改变和变化而不脱离本主题的精神或范围。

[0191] 本文还提供以下项目:

[0192] 1.一种用于形成氧化还原液流电池膜的方法,包括:

[0193] 形成聚合组合物,所述聚合组合物包含多聚磷酸、芳族或杂芳族四氨基化合物以及芳族或杂芳族羧酸化合物,其中所述芳族或杂芳族羧酸化合物包括芳族或杂芳族聚羧酸或其酯、酸酐或酰氯和/或包括芳族或杂芳族二氨基羧酸;

[0194] 将所述芳族或杂芳族四氨基化合物与所述芳族或杂芳族羧酸化合物聚合,以形成包含溶解在所述多聚磷酸中的聚苯并咪唑的聚合物溶液;

[0195] 使所述聚合物溶液成形以形成包含所述聚合物溶液的膜前体;

[0196] 水解所述膜前体的所述多聚磷酸的至少一部分以形成磷酸和水,之后所述膜前体形成包含所述聚苯并咪唑的凝胶膜,所述凝胶膜是能够并入约60wt.%或更多的液体含量而不损失结构的自支撑膜;以及

[0197] 使所述凝胶膜吸收氧化还原液流电池支持电解质。

[0198] 2.根据项目1所述的方法,所述聚合组合物包含以所述聚合组合物的约10wt.%或更少的浓度的所述芳族或杂芳族四氨基化合物和所述芳族或杂芳族羧酸化合物。

[0199] 3.根据项目1或项目2所述的方法,所述芳族或杂芳族四氨基化合物包括2,3,5,6-四氨基吡啶;3,3',4,4'-四氨基二苯砜;3,3',4,4'-四氨基二苯醚;3,3',4,4'-四氨基联苯;1,2,4,5-四氨基苯;3,3',4,4'-四氨基二苯甲酮;3,3',4,4'-四氨基二苯基甲烷;以及3,3',4,4'-四氨基二苯基二甲基甲烷或其盐,或其任何组合。

[0200] 4.根据前述项目中任一项所述的方法,所述芳族或杂芳族羧酸化合物包括吡啶-2,5-二甲酸;吡啶-3,5-二甲酸;吡啶-2,6-二甲酸;吡啶-2,4-二甲酸;4-苯基-2,5-吡啶二甲酸;3,5-吡啶二甲酸;2,6-嘧啶二甲酸;2,5-吡嗪二甲酸;2,4,6-吡啶三甲酸;苯并咪唑-5,6-二甲酸;5-羟基间苯二甲酸;4-羟基间苯二甲酸;2-羟基对苯二甲酸;5-氨基间苯二甲酸;5-N,N-二甲基氨基间苯二甲酸;5-N,N-二乙基氨基间苯二甲酸;2,5-二羟基对苯二甲酸;2,6-二羟基间苯二甲酸;4,6-二羟基间苯二甲酸;2,3-二羟基邻苯二甲酸;2,4-二羟基邻苯二甲酸;3,4-二羟基邻苯二甲酸;1,8-二羟基萘-3,6-二甲酸;二苯砜-4,4'-二甲酸;间苯二甲酸;对苯二甲酸;邻苯二甲酸;3-氟邻苯二甲酸;5-氟间苯二甲酸;2-氟对苯二甲酸;四氟邻苯二甲酸;四氟间苯二甲酸;四氟对苯二甲酸;3-磺基邻苯二甲酸;5-磺基间苯二甲酸;2-磺基对苯二甲酸;四磺基邻苯二甲酸;四磺基间苯二甲酸;四磺基对苯二甲酸;1,4-萘二甲酸;1,5-萘二甲酸;2,6-萘二甲酸;2,7-萘二甲酸;联苯甲酸;二苯基醚4,4'-二甲酸;二苯甲酮-4,4'-二甲酸;联苯-4,4'-二甲酸;4-三氟甲基邻苯二甲酸;2,2-双(4-羧基苯基)六氟丙烷;4,4'-二苯乙烯二甲酸;以及4-羧基肉桂酸或其任何组合。

[0201] 5.根据前述项目中任一项所述的方法,所述膜前体具有从20 μ m至约4,000 μ m的厚度。

[0202] 6.根据前述项目中任一项所述的方法,所述水解在从约0 $^{\circ}$ C至约150 $^{\circ}$ C的温度和在从约20%至100%的相对湿度进行。

[0203] 7.根据前述项目中任一项所述的方法,还包括使所述凝胶膜交联。

[0204] 8.一种氧化还原液流电池膜,包括:

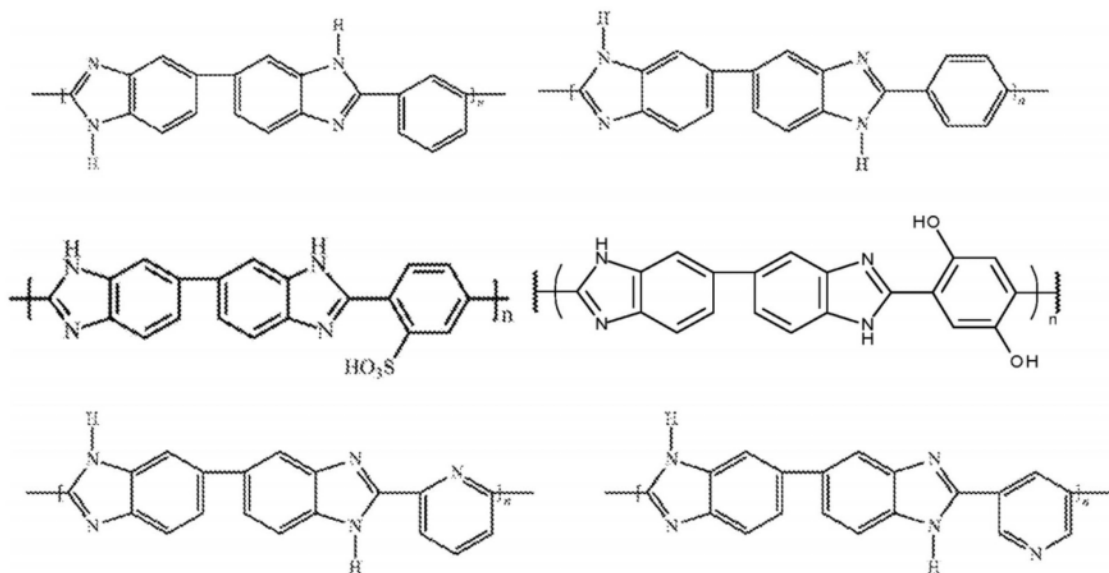
[0205] 聚苯并咪唑凝胶膜,所述聚苯并咪唑凝胶膜是能够并入约60wt.%或更多的液体含量而不损失结构的自支撑膜;以及

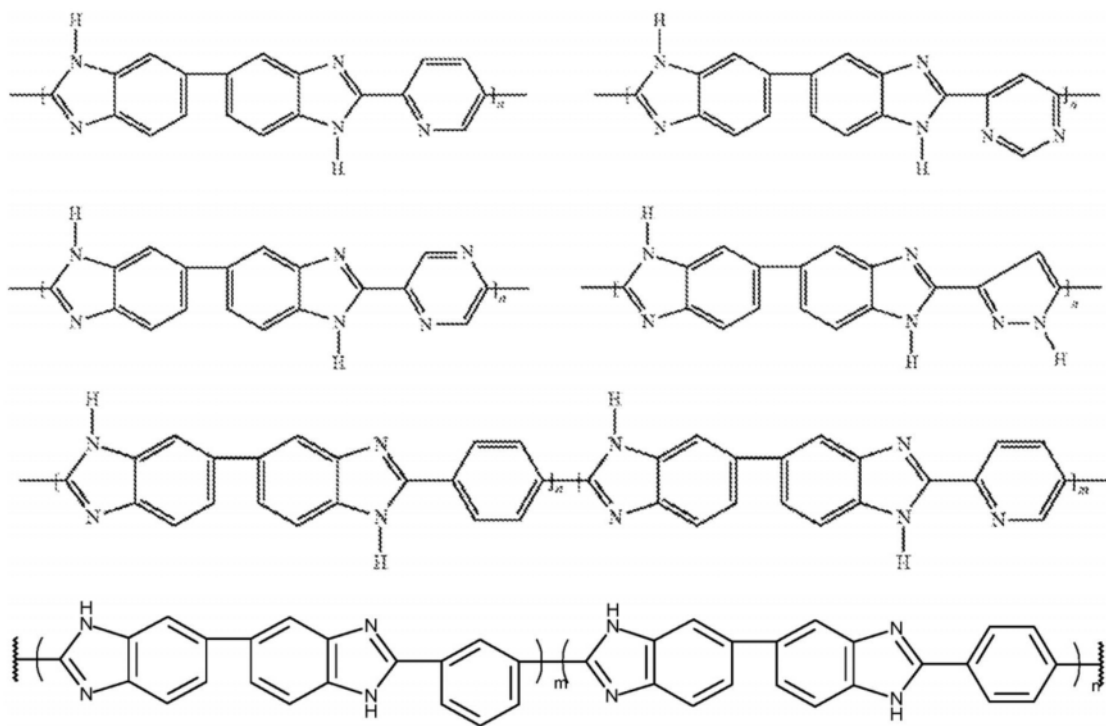
[0206] 氧化还原液流电池支持电解质,所述氧化还原液流电池支持电解质被吸收在所述聚苯并咪唑凝胶膜内;其中

[0207] 所述氧化还原液流电池膜呈现出在2.6M硫酸溶液中约100mS/cm或更大的面内离子电导率。

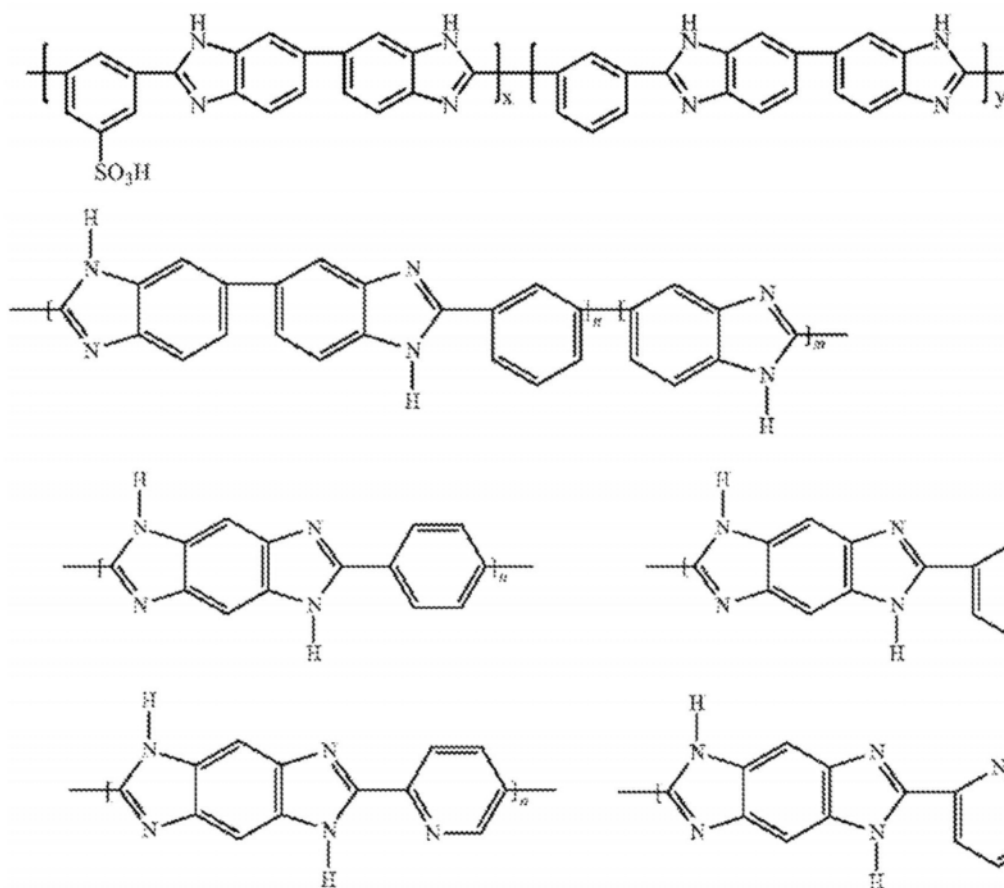
[0208] 9.根据项目8所述的氧化还原液流电池膜,其中所述凝胶膜的聚苯并咪唑包含以下重复单元中的一种或更多种:

[0209]

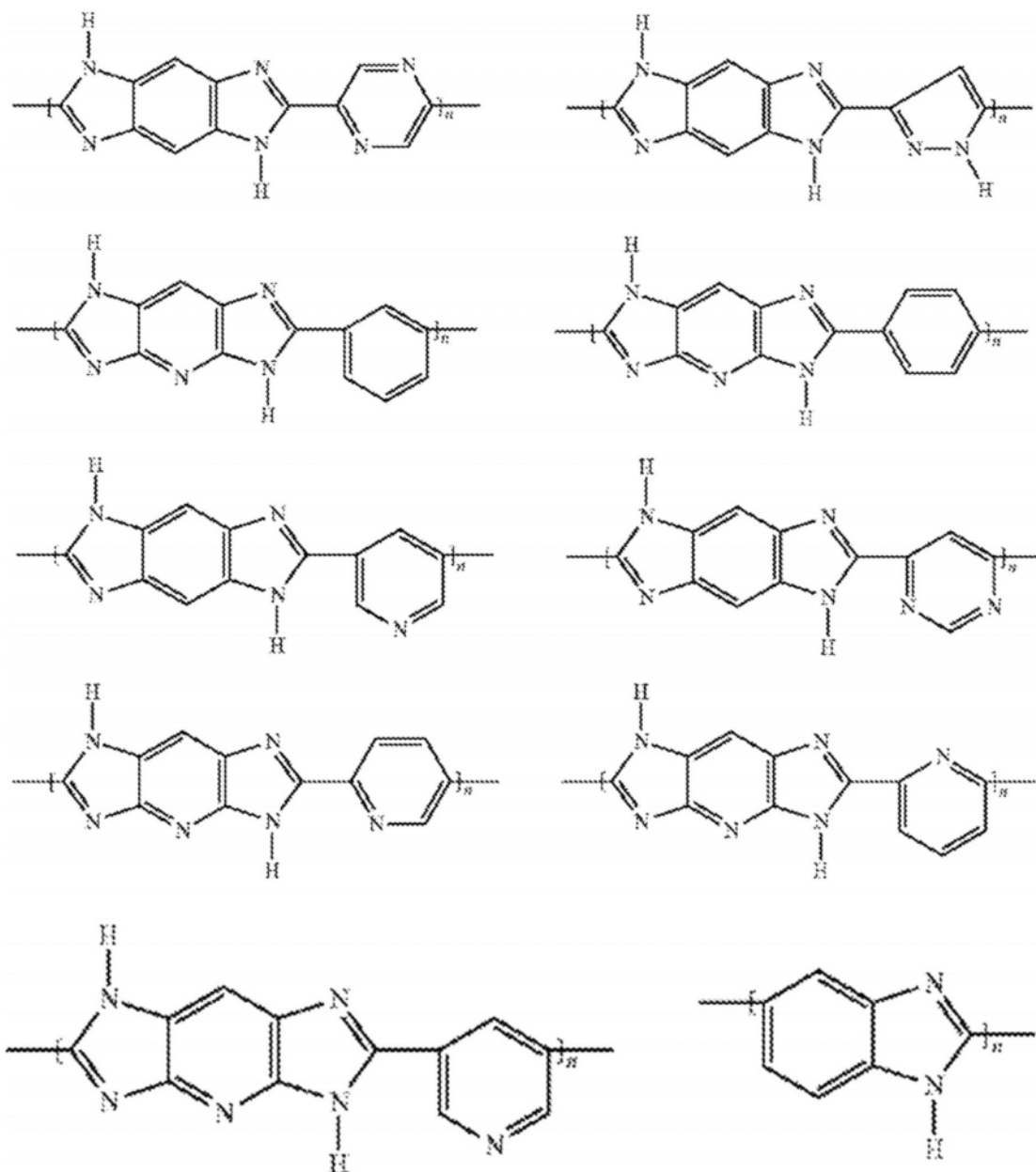




[0210]



[0211]



[0212] 或其任何组合,其中n和m各自独立地是1或更大、约10或更大、或约100或更大。

[0213] 10. 根据项目8或9所述的氧化还原液流电池膜,所述支持电解质包含无机酸,诸如盐酸、硝酸、氟磺酸或硫酸,或其混合物;强有机酸,诸如乙酸、甲酸、对甲苯磺酸或三氟甲烷磺酸或其混合物;或一种或更多种无机酸和/或一种或更多种有机酸的组合;或者所述支持电解质包含氯化钠、氯化钾、氢氧化钠、氢氧化钾、硫化钠、硫化钾或其任何组合;或者所述支持电解质包含四烷基铵阳离子。

[0214] 11. 根据项目8至10中任一项所述的氧化还原液流电池膜,其中所述氧化还原液流电池膜是交联的。

[0215] 12. 一种氧化还原液流电池,包括聚苯并咪唑凝胶膜和氧化还原液流电池支持电解质,所述氧化还原液流电池支持电解质被吸收在所述聚苯并咪唑凝胶膜内,所述聚苯并咪唑凝胶膜是能够并入约60wt.%或更多的液体含量而不损失结构的自支撑膜,其中所述氧化还原液流电池能够在约100mA/cm²或更大的电流密度操作。

[0216] 13. 根据项目12所述的氧化还原液流电池,其中所述氧化还原液流电池是钒氧化还原液流电池。

[0217] 14. 根据项目12或项目13所述的氧化还原液流电池,其中所述氧化还原液流电池在 $242\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度具有约90%或更大的库仑效率和/或约75%或更大的能量效率和/或约80%或更大的电压效率。

[0218] 15. 根据项目12至14中任一项所述的氧化还原液流电池,其中所述氧化还原液流电池在 $483\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度具有约90%或更大的库仑效率和/或约65%或更大的能量效率和/或约65%或更大的电压效率。

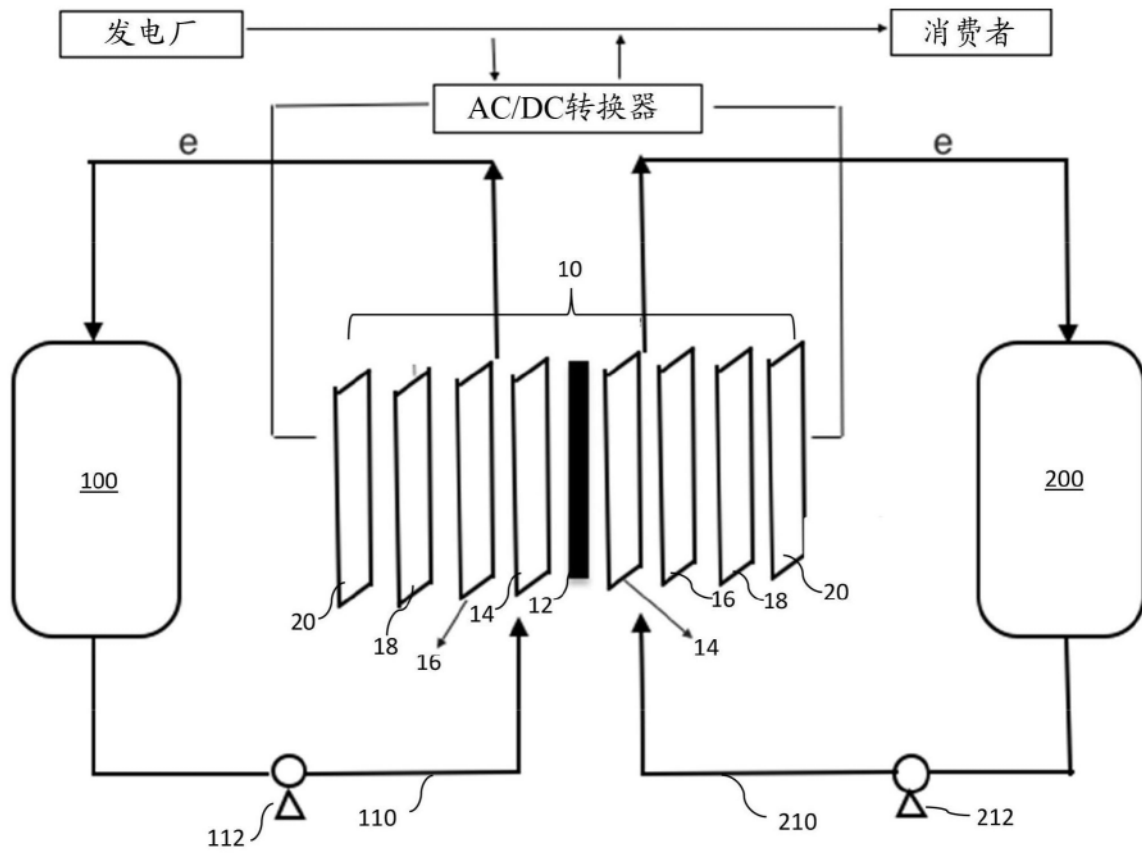


图1

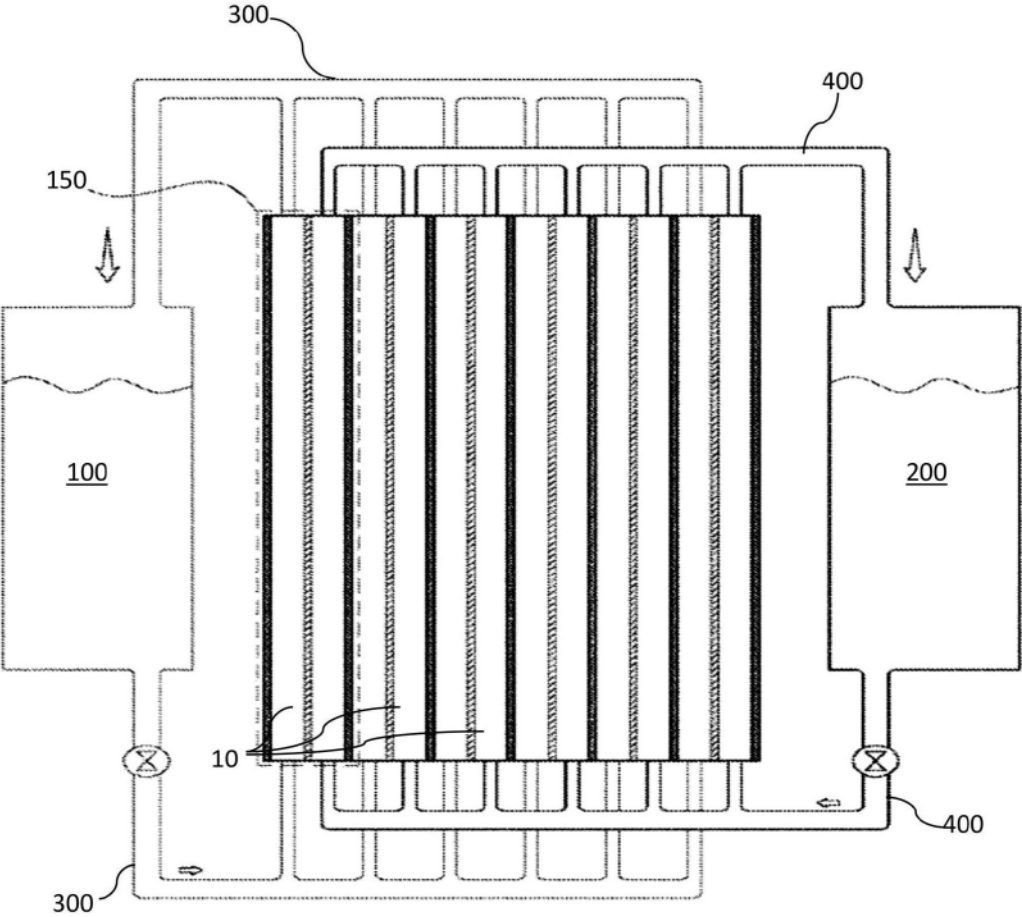


图2

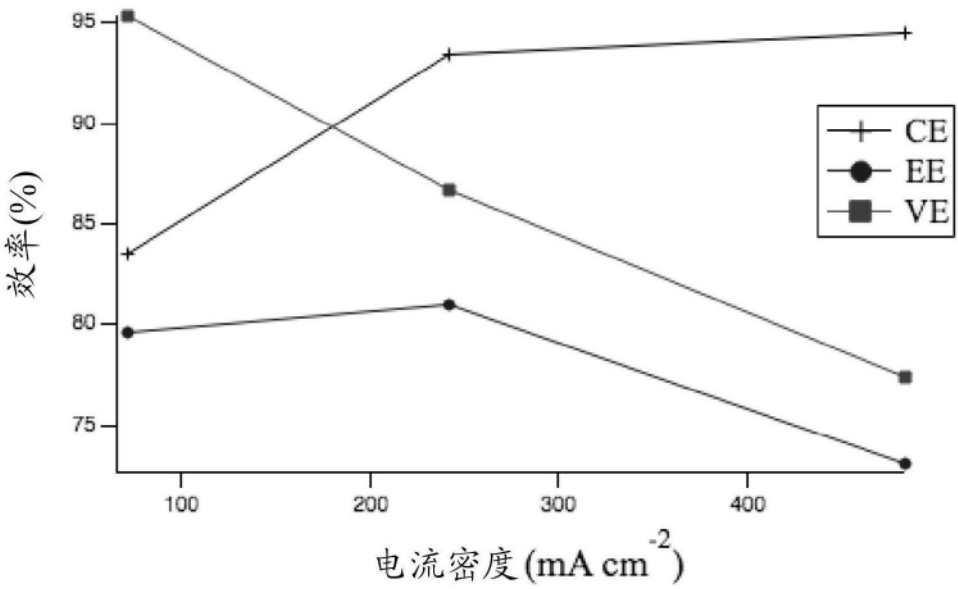


图3

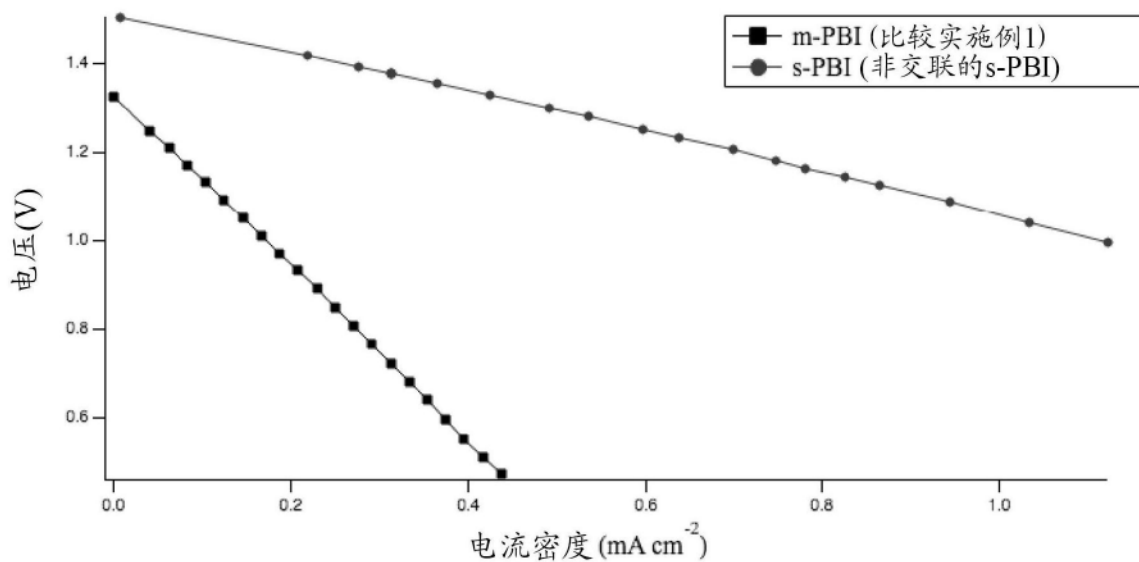


图4

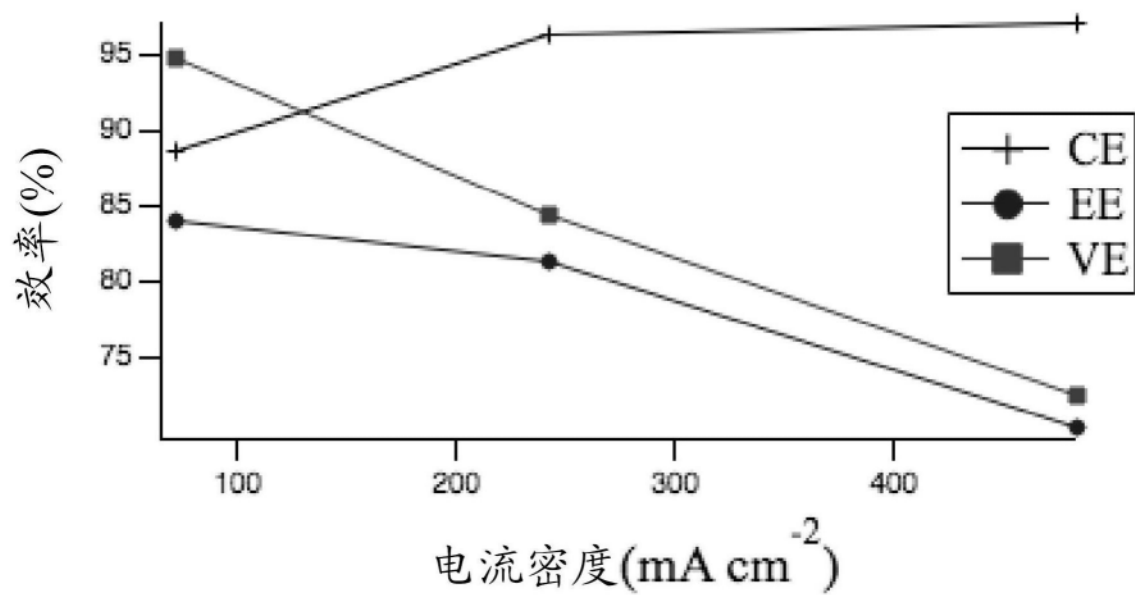


图5

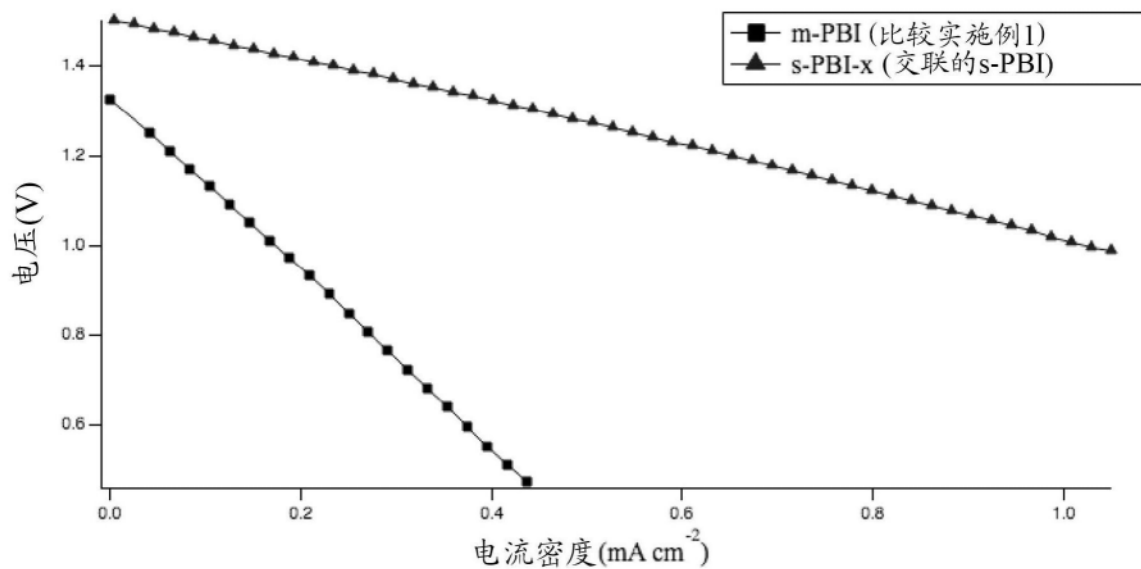


图6

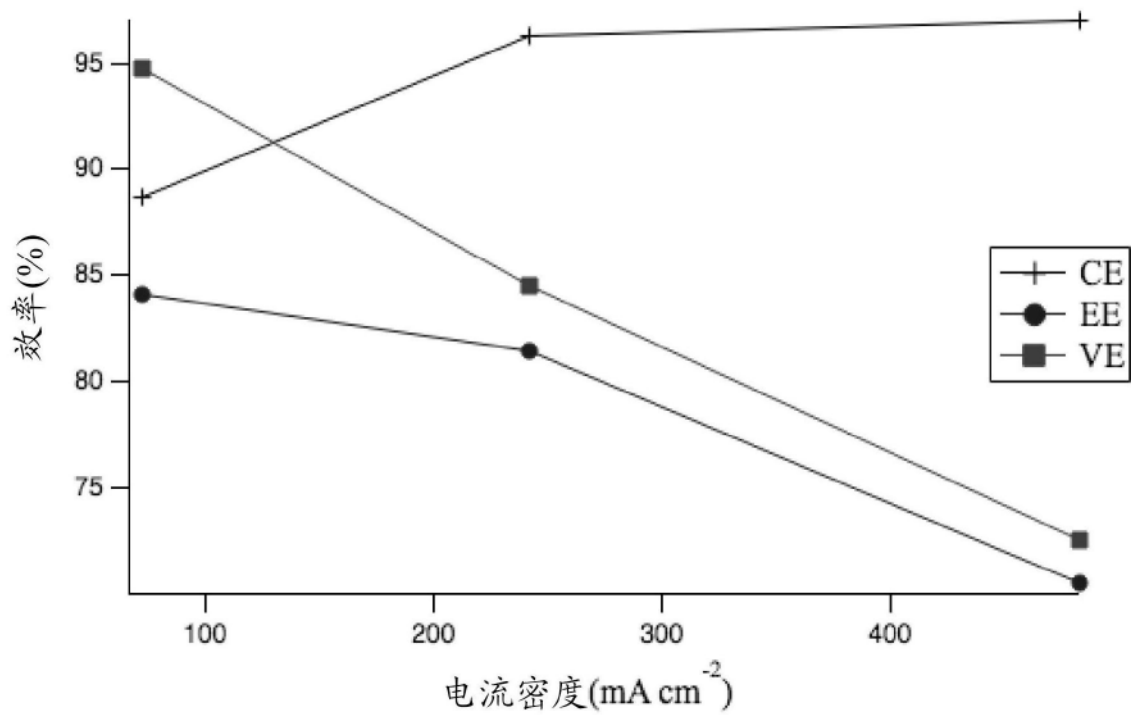


图7

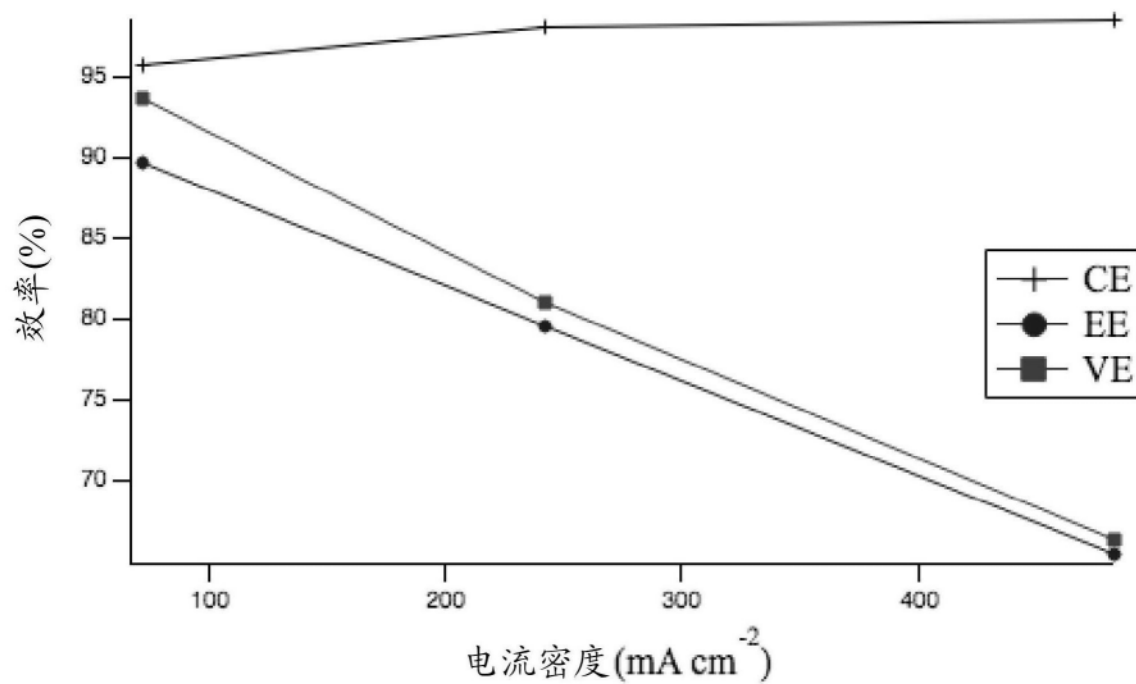


图8

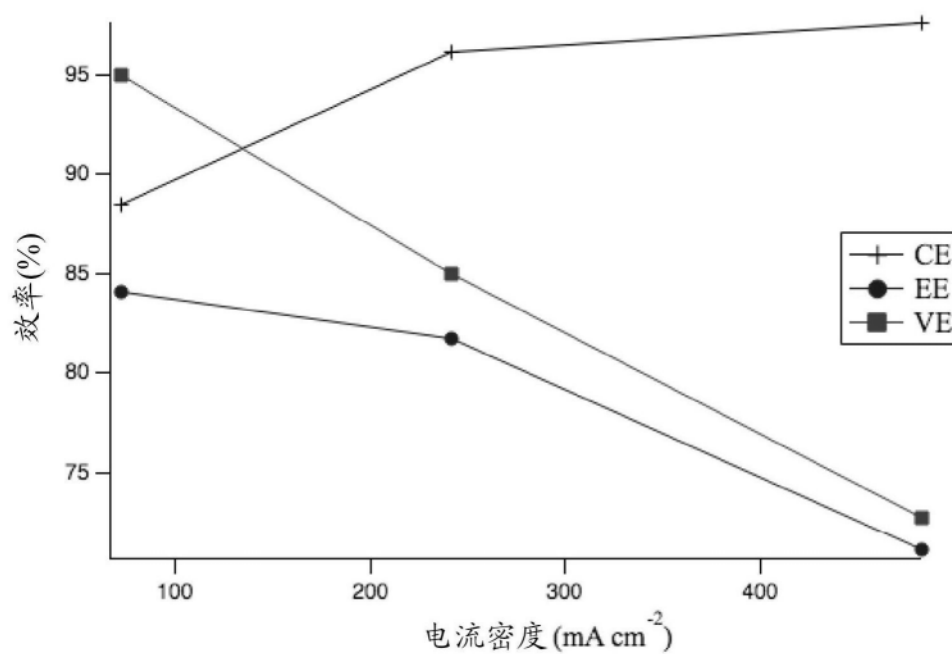


图9

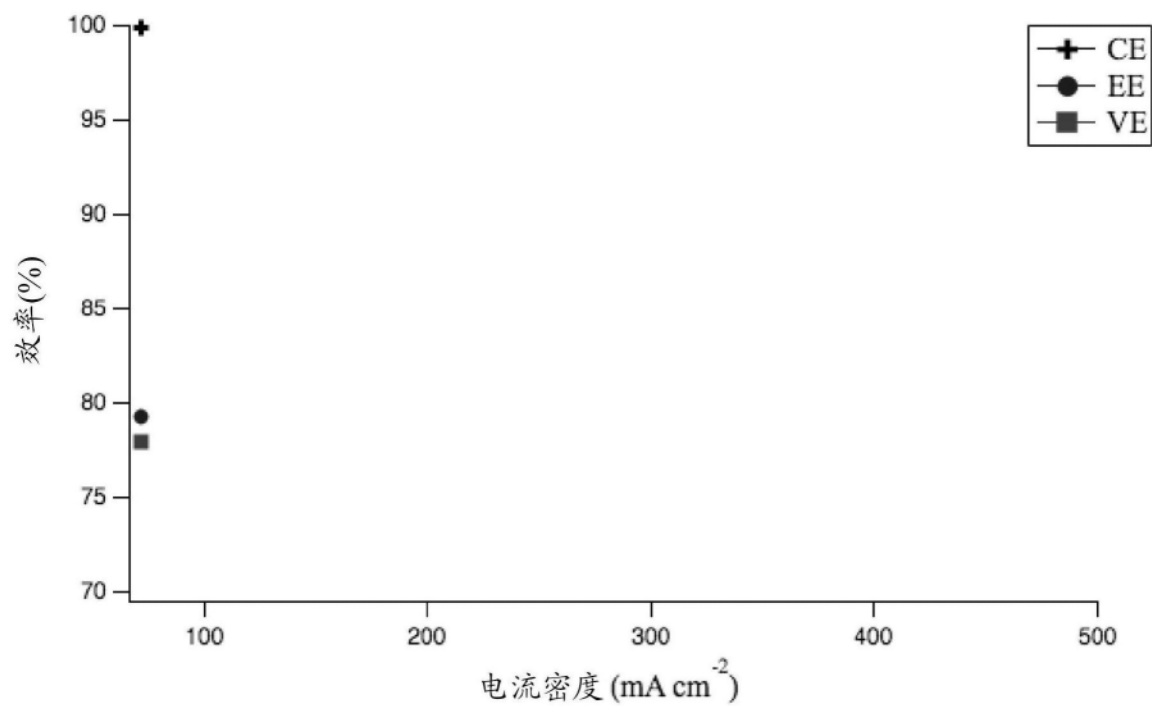


图10

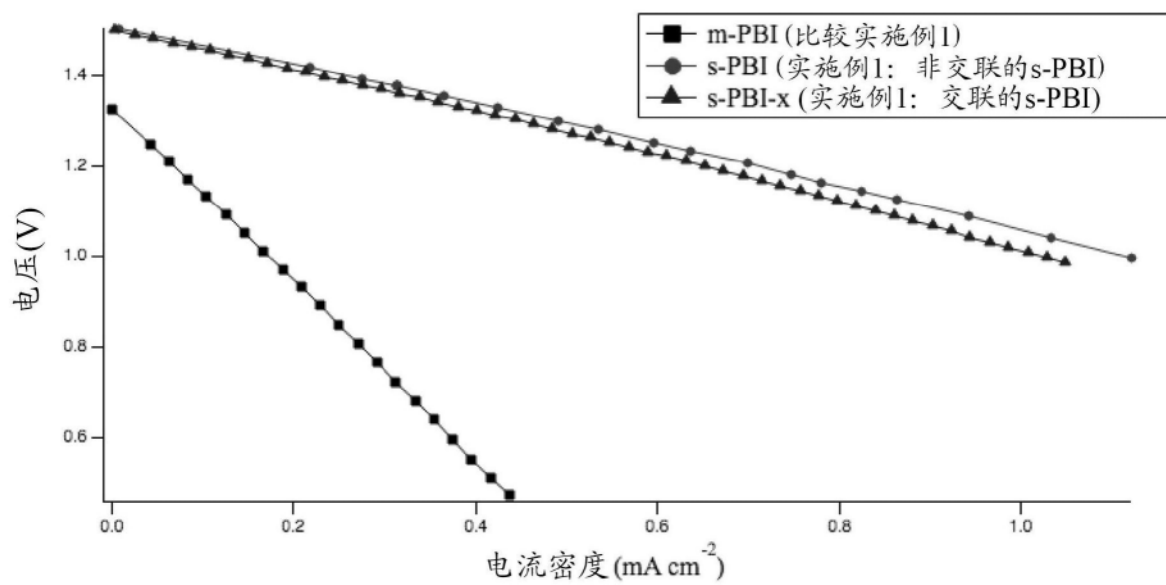


图11