



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105009341 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 28

(21) 申请号 201380066078. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 12. 17

H01M 8/10(2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 8/18(2006. 01)

61/738071 2012. 12. 17 US

H01M 8/20(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 06. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/075602 2013. 12. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/099874 EN 2014. 06. 26

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 R. B. 罗伊德 M. 昂卢

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 孟慧岚 李炳爱

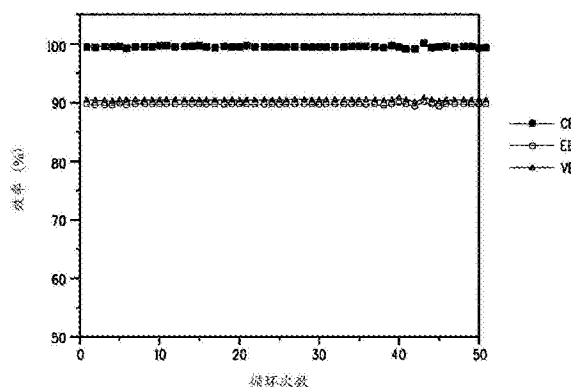
权利要求书1页 说明书15页 附图4页

(54) 发明名称

具有包含离聚物的隔膜的液流电池

(57) 摘要

本发明题为具有包含离聚物的隔膜的液流电池。本发明涉及液流电池,所述液流电池具有对电活性物质的改善的抗渗透性、优异的库仑效率和电压效率以及耐久性,所述电池包括隔膜,所述隔膜包含具有高当量 EW 的离聚物,以实现这些性能有益效果。所述离聚物具有 1150 至 2000 的 EW。优选地,所述离聚物为全氟磺酸离聚物,所述离聚物的基本上所有官能团均由式 $-SO_3X$ 表示,其中 X 为 H、Li、Na、K 或 N(R¹) (R²) (R³) (R⁴), 并且 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 相同或不同且为 H、CH₃ 或 C₂H₅。优选地,基本上所有官能团均由式 $-SO_3X$ 表示,其中 X 为 H。



1. 一种液流电池,所述液流电池包括隔膜,所述膜包含一种或多种具有 1150 至 2000 的当量 EW 的离聚物。

2. 根据权利要求 1 所述的液流电池,其中所述离聚物具有 1150 至 1550 的当量 EW。

3. 根据权利要求 1 所述的液流电池,其中所述离聚物为全氟磺酸或全氟磺酸盐离聚物或高度氟化的磺酸或高度氟化的磺酸盐离聚物,所述离聚物的基本上所有官能团均由式 $-SO_3X$ 表示,其中 X 为 H、Li、Na、K 或 $N(R^1)(R^2)(R^3)(R^4)$,并且 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相同或不同且为 H、 CH_3 或 C_2H_5 。

4. 根据权利要求 3 所述的液流电池,其中 X 为 H。

5. 根据权利要求 1 所述的液流电池,其中所述隔膜具有 200 μm 或更小的厚度。

6. 根据权利要求 1 所述的液流电池,其中所述隔膜包括由所述离聚物的溶液或分散体形成的流延膜。

7. 根据权利要求 1 所述的液流电池,其中所述隔膜包括所述离聚物的挤出膜。

8. 根据权利要求 1 所述的液流电池,其中所述隔膜包括两个独立的层,其中第一层包含具有 1150 至 2000 的 EW 的离聚物,并且另一层包含具有 700 至 1150 的 EW 的离聚物,并且其中后者 EW 低于第一 EW。

9. 根据权利要求 1 所述的液流电池,其中库仑效率为至少 95%。

10. 根据权利要求 1 所述的液流电池,其中所述隔膜为增强的离聚物隔膜。

11. 根据权利要求 10 所述的液流电池,其中所述增强的离聚物隔膜为 ePTFE 增强的离聚物隔膜。

12. 根据权利要求 10 所述的液流电池,其中所述增强的离聚物隔膜包括:

(a) 增强层,其具有至少约 45% 的孔隙率和不大于 10 μm 的平均孔尺寸,并且具有相对表面,

(b) 至少一种全氟磺酸或全氟磺酸盐离聚物,或高度氟化的磺酸或高度氟化的磺酸盐离聚物,其浸渍在所述增强层的所述相对表面之间,使得所述至少一种离聚物在所述相对表面之间的中点处具有至少 40% 的体积分数。

13. 一种液流电池,所述液流电池包括隔膜,所述膜包含一种或多种具有 16 至 33 的离子交换率 IXR 的离聚物。

14. 根据权利要求 13 所述的液流电池,其中所述液流电池为钒氧化还原电池或锌液流电池。

15. 根据权利要求 1 所述的液流电池,其中所述液流电池为钒氧化还原电池或锌液流电池。

具有包含离聚物的隔膜的液流电池

技术领域

[0001] 本发明涉及液流电池,所述液流电池具有改善的抗电活性物质渗透性、优异的库仑效率和电压效率以及优异的耐久性,所述电池利用隔膜来实现这些性能有益效果,所述隔膜包含具有高当量 EW 的离聚物。本发明提供具有隔膜的液流电池,所述隔膜包含具有 1150 至 2000 的 EW 的离聚物。

背景技术

[0002] 朝向大型能量储存和功率输出发展的最具前景的方法之一是液流电池。液流电池是可再充电电池的一种形式,其中包含一种或多种溶解的电活性物质的电解质流动通过将化学能直接转化成电的电化学电池。附加的电解质储存在外部,通常储存在槽中,并通常被泵送通过反应器的一个或多个室,但重力供给系统也是可以的。液流电池可通过替换电解液同时回收消耗的材料用于重新供电来快速充电。

[0003] 液流电池的三种主要分类为氧化还原(还原-氧化)液流电池、混合液流电池和氧化还原燃料电池。在氧化还原液流电池中,所有电活性组分均溶于电解质中。混合液流电池的区别在于电活性组分中的一种或多种以固体层的形式沉积。氧化还原燃料电池具有常规的液流电池反应器,但液流电池反应器仅用于产生电;其不是再充电的。在后一种情况中,再充电通过使用燃料诸如氢还原负极电解质,并使用氧化剂诸如空气或氧气氧化正极电解质来进行。

[0004] 商业上,用于大型能量储存和功率输出的最具前景的液流电池体系为钒氧化还原电池和锌液流电池。

[0005] 钒氧化还原电池(VRB)是氧化还原液流电池的一个示例,其一般涉及使用被离子交换膜隔开的两种氧化还原对电解质。钒氧化还原电池包括所谓的“全钒氧化还原电池”,其在负半电池中采用 V(II)/V(III) 对并且在正半电池中采用 V(IV)/V(V) 对(有时被称为 VA/RB);以及“溴化钒氧化还原电池”,其在负半电池中采用 V(II)/V(III) 对并且在正半电池中采用溴化物/多卤化物对(有时被称为 V/BrRB)。在任一种情况下,正和负半电池被膜/隔板分开,所述膜/隔板防止正极电解质和负极电解质交叉混合,同时允许输送离子以在电流通过期间接通电路。所述 V(V) 离子(在 V/VRB 体系中)和多卤化物离子(在 V/BrRB 体系中)是高氧化性的并导致大部分聚合物膜在使用期间迅速劣化,从而导致差的耐久性。因此,潜在用于所述膜/隔板的材料已被限制并且这仍然是这些类型的能量储存体系商业化的主要障碍。理想的是,所述膜应当对电解质诸如硫酸钒(常常具有大量过量的游离硫酸)或溴化钒的酸性环境是稳定的;示出对带正电的半电池电解质中的高氧化性 V(V) 或多卤化物离子的良好抗性;具有低电阻;对钒离子或多卤化物离子的低渗透性;对带电氢离子的高渗透性;良好的机械性能;以及低成本。迄今为止,开发相对于这种特性平衡的合适的聚合物体系仍然具有挑战性。全氟化离子交换聚合物诸如全氟磺酸盐聚合物(例如, Nafion[®] 聚合物,购自 DuPont) 示出在抵抗酸性环境和高氧化性物质方面的卓越前景,但目前已经发现在抗水和钒离子渗透性方面的不足。高钒离子渗透导致低库仑效率、容量

衰减以及甚至电池的自放电,以及一直需要重新平衡两个半电池中的电解质浓度。因为由于电活性离子混合的这种不希望的容量衰减,所以整个电池必须被制成更大以在减小容量时期满足目标放电容量。另外,渗透一般通过使用更厚的膜来抑制,这显著地增加了成本。相对于具有较高库仑效率的其它电池,这使液流电池制造商处于显著的竞争劣势。显然,存在改善电池的库仑效率的显著动机,并且实现这个动机的主要方式是通过改善的抗渗透性或相对于电活性物质离子渗透改善带电物质的选择性。

[0006] 存在多种锌液流电池,其中锌-溴液流电池和锌-空气液流电池是最常见的。锌-溴液流电池是混合液流电池。溴化锌溶液存储在两个槽中。当电池被充电或放电时,电解质溶液泵送通过反应器堆并泵送回槽中。一个槽用于存储用于正极反应的电解质,并且另一个用于存储用于负极反应的电解质。含水电解质主要由溶于水中的溴化锌盐构成。在充电期间,金属锌从电解质溶液电镀到电池堆的负极表面上,并且溴化物离子在正极表面上被转化成溴。一些此类体系利用络合剂来捕集溴。反向过程在放电时发生,其中金属锌氧化成在电解质中形成溴化锌的锌离子。类似于 VRB,每个电池的两个电极室被膜隔开,在这种情况下有助于防止溴到达正极,其中其可与锌反应造成电池的自放电。已发现隔板,诸如 Daramic™ 聚乙烯或聚丙烯膜由于对通过所述膜的溴渗透的低抗性而遭受电池的能量-效率损失,并且就 VRB 情况而言,尚未发现具有适当的特性平衡的聚合物体系。因此,具有较低溴质量传送和较高电解(离子)电导率的改善的隔板对于改善锌-溴电池的能量效率而言将具有有益效果。

[0007] 液流电池中的反应物的其它组合包括 Sn(阳极电解液)/Fe(阴极电解液)、Mn(阳极电解液)/Fe(阴极电解液)、V(阳极电解液)/Ce(阴极电解液)、V(阳极电解液)/Br₂(阴极电解液)、Fe(阳极电解液)/Br₂(阴极电解液)、以及 S(阳极电解液)/Br₂(阴极电解液)。可行的氧化还原液流电池化学试剂和体系的另外的示例在美国专利 6,475,661 中提供,其全部内容以引用的方式并入本文。

[0008] 在液流电池中使用全氟化膜,包括全氟磺酸(PFSA)离聚物膜已经在例如美国专利申请 2008/0292964 A1(授予 Kazacos 等人)中进行了探索,然而,迄今为止未确认对于上述聚合物隔板问题在商业上令人满意的解决方案。Kazacos 和 coworkers 公开了 Nafion® 膜在钒氧化还原电池中的用途。然而,考虑到变化,尤其是相对于离聚物的当量 EW,已经在一定程度上限制了 Nafion® (购自 DuPont, Wilmington, DE, USA) 的可商购获得的样品。所述参考文献提出,对于液流电池聚合物隔板而言,具有较低 EW(800 至 1100 的 EW)的离聚物是优选的,因为相比于 EW 为 1124 的 Nafion® 离聚物,此类膜具有更高的电导率、吸水性和功率密度。

[0009] 尽管具有该公开,但在钒氧化还原电池中使用 Nafion® 膜仍然面临根本问题。需要显著更低的水和钒离子渗透,即经多次充电/放电循环的电池的高库仑效率和最小容量衰减。具体地,本领域从业者正在寻找至少 95% 库仑效率和最小容量衰减。

[0010] 本发明提供具有耐久性聚合物隔膜的液流电池,其具有电活性物质的改善的抗渗透性,以及在不进行电解质维护情况下所得的改善的寿命。本发明的液流电池具有至少 95% 库仑效率和最小容量衰减。

发明内容

[0011] 本发明提供包括聚合物隔膜的液流电池, 其中后者实现电活性物质的改善的抗渗透性, 以及较低的容量衰减, 同时保持 PFSA 膜的优异的长寿命和耐久性。

[0012] 具体地, 本发明提供一种包括隔膜的液流电池, 所述膜包含一种或多种具有 1150 至 2000 的当量 EW 的离聚物。在一个实施例中, 所述离聚物具有 1150 至 1550 的当量 EW。在一个实施例中, 所述离聚物为全氟磺酸 (或全氟磺酸盐) 离聚物或高度氟化的磺酸 (或高度氟化的磺酸盐) 离聚物, 所述离聚物的基本上所有官能团均由式 $-SO_3X$ 表示, 其中 X 为 H、Li、Na、K 或 $N(R^1)(R^2)(R^3)(R^4)$, 并且 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相同或不同且为 H、 CH_3 或 C_2H_5 。优选地, 基本上所有官能团均由式 $-SO_3X$ 表示, 其中 X 为 H。

[0013] 在一个实施例中, 隔膜具有 200 μm 或更小, 或者 150 μm 或更小的厚度。在另一个实施例中, 隔膜具有 75 μm 或更小, 或者甚至 55 μm 或更小, 或者 30 μm 或更小的厚度, 如本文所述。

[0014] 在一个实施例中, 所述隔膜包括由所述离聚物的溶液或分散体形成的流延膜。在另一个实施例中, 所述隔膜包括离聚物的挤出膜。

[0015] 在一个实施例中, 所述隔膜包括两个独立的层, 其中第一层包含具有 1150 至 2000 的 EW 的离聚物, 并且另一层包含具有 700 至 1150 的 EW 的离聚物, 并且其中后者 EW 低于第一 EW。

[0016] 在一个实施例中, 液流电池的库仑效率为至少 95%, 更优选地至少 98%。

[0017] 在一个实施例中, 在操作液流电池之间, 已将隔膜进行预处理, 其中所述预处理包括使所述膜与下列中的一种或多种接触: i) 水, ii) 醇, iii) 有机液体, iv) 酸, v) 碱, 或 vi) 它们的混合物。在另一个实施例中, 在操作液流电池之前, 所述隔膜不进行预处理。

[0018] 在一个实施例中, 隔膜为增强的离聚物隔膜。在一个此类实施例中, 所述增强物具有不大于 10 μm , 或不大于 5 μm , 或甚至不大于 2 μm 的孔尺寸。

[0019] 在一个实施例中, 隔膜为 ePTFE 增强的离聚物隔膜。在一个此类实施例中, 所述 ePTFE 增强物具有不大于 10 μm , 或不大于 5 μm , 或甚至不大于 2 μm 的孔尺寸。

[0020] 在一个实施例中, ePTFE 增强的离聚物隔膜为不对称的 ePTFE 增强的离聚物隔膜。

[0021] 在一个实施例中, 增强的离聚物隔膜包括: (a) 增强层, 其具有至少约 45%, 优选地至少 65% 的孔隙率, 以及不大于 10 μm 的平均孔尺寸, 并且具有相对的表面, 以及 (b) 至少一种全氟磺酸或全氟磺酸盐离聚物, 或高度氟化磺酸或高度氟化磺酸盐离聚物, 其浸渍在所述增强层的相对表面之间, 使得至少一种离聚物在所述相对表面之间的中点处具有至少 40%, 优选地至少 60% 或甚至至少 80% 的体积分数。

[0022] 在一个实施例中, 所述增强的离聚物隔膜具有 400 μm 或更小, 或 200 μm 或更小, 或 150 μm 或更小, 或 75 μm 或更小, 或甚至 55 μm 或更小, 或 30 μm 或更小的合并厚度, 如本文所述。

[0023] 在一个实施例中, 增强的离聚物隔膜包括两个或更多个增强层。

[0024] 就本文所述的液流电池的每个实施例而言, 存在对应的实施例, 其中液流电池为钒氧化还原电池。相似地, 就本文所述的液流电池的每个实施例而言, 存在其中液流电池为锌液流电池的对应实施例。

[0025] 因此, 本发明的一个方面提供包括隔膜的钒氧化还原电池, 所述膜包含一种或多

种具有 1150 至 2000 的当量 EW 的离聚物。在一个此类实施例中,离聚物隔膜包含全氟磺酸(或全氟磺酸盐)离聚物或高度氟化磺酸(或高度氟化磺酸盐)离聚物,所述离聚物的基本上全部官能团均由式 $-SO_3X$ 表示,其中 X 为 H、Li、Na、K 或 $N(R^1)(R^2)(R^3)(R^4)$,并且 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相同或不同且为 H、 CH_3 或 C_2H_5 。优选地,基本上所有官能团均由式 $-SO_3X$ 表示,其中 X 为 H。

[0026] 在一个实施例中,所述钒氧化还原电池的离聚物隔膜具有 200 μm 或更小,或 150 μm 或更小,或 75 μm 或更小,或甚至 55 μm 或更小,或 30 μm 或更小的厚度,如本文所述。

[0027] 在一个实施例中,所述钒氧化还原电池的隔膜包括两个独立的层,其中第一层包含具有 1150 至 2000 的 EW 的离聚物,并且另一层包含具有 700 至 1150 的 EW 的离聚物,并且其中后者 EW 低于第一 EW。

[0028] 在一个实施例中,钒氧化还原电池的库仑效率为至少 95%,更优选地至少 98%。

[0029] 如上所概述的,所述钒氧化还原电池的隔膜可以是增强的离聚物隔膜,其可如上所述有差别。在一个实施例中,所述增强物具有不大于 10 μm ,或不大于 5 μm ,或甚至不大于 2 μm 的孔尺寸。

[0030] 在一个实施例中,所述钒氧化还原电池的隔膜为 ePTFE 增强的离聚物隔膜。在一个实施例中,ePTFE 具有不大于 10 μm ,或不大于 5 μm ,或甚至不大于 2 μm 的孔尺寸。

[0031] 在一个实施例中,所述钒氧化还原电池的 ePTFE 增强的离聚物隔膜为不对称的 ePTFE 增强的离聚物隔膜。

[0032] 在一个实施例中,钒氧化还原电池的增强的离聚物隔膜包括:(a) 增强层,其具有至少约 45%,优选地至少 65% 的孔隙率,以及不大于 10 μm 的平均孔尺寸,并且具有相对的表面,以及 (b) 至少一种全氟磺酸(或全氟磺酸盐)离聚物,或高度氟化磺酸(或高度氟化磺酸盐)离聚物,其浸渍在所述增强层的所述相对表面之间,使得至少一种离聚物在所述相对表面之间的中点处具有至少 40%,优选地至少 60% 或甚至至少 80% 的体积分数。

[0033] 在一个实施例中,所述钒氧化还原电池的增强的离聚物隔膜具有 400 μm 或更小,或 200 μm 或更小,或 150 μm 或更小,或 75 μm 或更小,或甚至 55 μm 或更小,或 30 μm 或更小的合并厚度,如本文所述。

[0034] 在一个实施例中,所述钒氧化还原电池的隔膜包括两个或更多个增强层。

[0035] 本发明的另一个方面是提供锌液流电池,诸如锌-溴液流电池或锌-空气液流电池,其包括隔膜,所述膜包含一种或多种具有 1150 至 2000 的当量 EW 的离聚物。在一个此类实施例中,所述离聚物隔膜包含全氟磺酸(或全氟磺酸盐)离聚物或高度氟化的磺酸(或高度氟化的磺酸盐)离聚物,所述离聚物的基本上所有官能团均由式 $-SO_3X$ 表示,其中 X 为 H、Li、Na、K 或 $N(R^1)(R^2)(R^3)(R^4)$,并且 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相同或不同且为 H、 CH_3 或 C_2H_5 。优选地,基本上所有官能团均由式 $-SO_3X$ 表示,其中 X 为 H。

[0036] 在一个实施例中,所述锌液流电池的离聚物隔膜具有 200 μm 或更小,或 150 μm 或更小,或 75 μm 或更小,或甚至 55 μm 或更小,或 30 μm 或更小的厚度,如本文所述。

[0037] 在一个实施例中,所述锌液流电池的隔膜包括两个独立的层,其中第一层包含具有 1150 至 2000 的 EW 的离聚物,并且另一层包含具有 700 至 1150 的 EW 的离聚物,并且其中后者 EW 低于第一 EW。

[0038] 在一个实施例中, 锌液流电池的库仑效率为至少 95%, 更优选地至少 98%。

[0039] 如上所概述的, 所述锌液流电池的隔膜可以是增强的离聚物隔膜, 其可如上所述有差别。在一个实施例中, 所述增强物具有不大于 $10\ \mu\text{m}$, 或不大于 $5\ \mu\text{m}$, 或甚至不大于 $2\ \mu\text{m}$ 的孔尺寸。

[0040] 在一个实施例中, 所述锌液流电池的隔膜为 ePTFE 增强的离聚物隔膜。在一个实施例中, ePTFE 具有不大于 $10\ \mu\text{m}$, 或不大于 $5\ \mu\text{m}$, 或甚至不大于 $2\ \mu\text{m}$ 的孔尺寸。

[0041] 在一个实施例中, 所述锌液流电池的 ePTFE 增强的离聚物隔膜为不对称的 ePTFE 增强的离聚物隔膜。

[0042] 在一个实施例中, 锌液流电池的增强的离聚物隔膜包括: (a) 增强层, 其具有至少约 45%, 优选地至少 65% 的孔隙率, 以及不大于 $10\ \mu\text{m}$ 的平均孔尺寸, 并且具有相对的表面, 以及 (b) 至少一种全氟磺酸 (或全氟磺酸盐) 离聚物, 或高度氟化磺酸 (或高度氟化磺酸盐) 离聚物, 其浸渍在所述增强层的所述相对表面之间, 使得至少一种离聚物在所述相对表面之间的中点处具有至少 40%, 优选地至少 60% 或甚至至少 80% 的体积分数。

[0043] 在一个实施例中, 所述锌液流电池的增强的离聚物隔膜具有 $400\ \mu\text{m}$ 或更小, 或 $200\ \mu\text{m}$ 或更小, 或 $150\ \mu\text{m}$ 或更小, 或 $75\ \mu\text{m}$ 或更小, 或甚至 $55\ \mu\text{m}$ 或更小, 或 $30\ \mu\text{m}$ 或更小的合并厚度, 如本文所述。

[0044] 在一个实施例中, 所述锌液流电池的隔膜包括两个或更多个增强层。

[0045] 就本文的每个实施例而言, 存在另一个实施例, 所述实施例的离聚物的 EW 大于 1150, 优选地在 1150 至 2000, 或 1150 至 1900, 或甚至 1150 至 1550, 或 1200 至 1500 的范围内。

[0046] 本发明的另一个方面提供液流电池, 诸如锌液流电池或钒氧化还原电池, 其包括隔膜, 所述膜包含一种或多种离聚物, 所述离聚物具有在 16 至 33, 或 16 至 32, 或甚至 16 至 24, 或 17 至 23 范围内的离子交换率 IXR。在一个实施例中, 所述离聚物为全氟磺酸 (或全氟磺酸盐) 离聚物或高度氟化的磺酸 (或高度氟化的磺酸盐) 离聚物, 所述离聚物的基本上所有官能团均由式 $-\text{SO}_3\text{X}$ 表示, 其中 X 为 H、Li、Na、K 或 $\text{N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)(\text{R}^4)$, 并且 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相同或不同且为 H、 CH_3 或 C_2H_5 。优选地, 基本上所有官能团均由式 $-\text{SO}_3\text{X}$ 表示, 其中 X 为 H。如上文所概述的, 液流电池的隔膜可以为增强的离聚物隔膜, 其可如上所述有差别。在一个实施例中, 液流电池的库仑效率为至少 95%, 更优选地至少 98%。

[0047] 如发明内容中所述的本发明实施例以及本文所述的任何其它实施例可以任何方式组合。因此, 本发明还包括由每个上文实施例中所述要素的组合获得的实施例。

附图说明

[0048] 图 1 示出用于测量钒离子, 即 $\text{V}(\text{IV})$ 穿过聚合物隔膜的渗透性的装置。左贮存器 (1) 包含 2M VOSO_4 的 $2.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ 溶液。右贮存器 (2) 包含 2M MgSO_4 的 $2.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ 溶液; 两个取样口被标记为 (3); 两种溶液被测试膜 (4) 隔开。

[0049] 图 2 示出了采用 1500EW PFSA 离聚物隔膜 (未增强)、经 50 次循环操作的钒氧化还原电池的库仑效率 (CE)、电压效率 (VE) 以及总能量效率 (EE)。

[0050] 图 3A 示出采用以下 PFSA 离聚物隔膜, 经 100 次循环操作的钒氧化还原电池的液流电池容量: i) Nafion[®] N117 离聚物膜, 未增强, ii) Nafion[®] N115 离聚物膜, 未

增强, iii) Nafion[®] N212 离聚物膜, 未增强, iv) R1, 增强的离聚物膜; 其中 Nafion[®] N117 为 $-178\ \mu\text{m}$ 厚的可商购获得的膜, Nafion[®] N115 为 $-127\ \mu\text{m}$ 厚的可商购获得的膜, Nafion[®] N212 为 $\sim 51\ \mu\text{m}$ 厚的可商购获得的膜, 并且 R1 为 $\sim 30\ \mu\text{m}$ 厚的增强膜; 并且其中每个膜 (i)-(iii) 包含具有 980-1020 的 EW 的离聚物, 并且所述 R1 膜包含具有 -920 的 EW 的离聚物。所有四种隔膜均示出电池容量的显著劣化 (容量衰减)。

[0051] 图 3B 示出采用 1500EW PFSA 离聚物隔膜 ($-25\ \mu\text{m}$ 厚度, 未增强)、经 30 次循环操作的相同钒氧化还原电池体系的液流电池容量, 并且基本上不示出容量衰减。

具体实施方式

[0052] 本文中, 当数量、浓度或其他数值或参数以范围, 优选范围或优选上限数值和优选下限数值的列表形式给出时, 它应被理解为具体地公开由任何范围上限或优选数值和任何范围下限或优选数值的任何一对所构成的所有范围, 而不管所述范围是否被单独地公开。凡在本文中给出某一数值范围之处, 该范围都旨在包括其端点, 以及位于该范围内的所有整数和分数, 除非另行指出。不旨在将本发明的范围限制为描述范围时详述的具体值。

[0053] 本文中, “离聚物”是指离子交换聚合物。

[0054] 出于本发明的目的, 在液流电池领域中通常使用的专门术语“膜 (membrane)”与术语“膜 (film)”或“片材”同义, 其为在更多一般用途中的专门术语, 但指的是相同的制品。“隔膜”是用于液流电池领域的术语, 其中正半电池和负半电池被隔膜分开, 所述隔膜防止正电解液和负电解液的交叉混合, 然而允许传输离子以在电流通过期间接通电路, (一些领域从业者在其说到用于电池的微孔膜时使用术语“隔板 (separator)”, 并且在说到单层膜如 Nafion[®] PFSA 离聚物时, 使用术语“膜”。在本发明中, 隔板必定包含离聚物, 并且隔开正半电池和负半电池的整个构造被称为“隔膜”, 无论其是否包括增强支撑体)。

[0055] 本文中, 离聚物的当量 (EW) 被定义为中和一当量的氢氧化钠所需的酸形式的聚合物的重量。

[0056] 本文中, “离子交换率”或“IXR”被定义为聚合物主链中碳原子数与阳离子交换基团的比。

[0057] 本文中, 短语 (以及相似短语): “基本上所有官能团均由式 $-\text{SO}_3\text{X}$ 表示, 其中 X 为 H”是指此类呈 $-\text{SO}_3\text{H}$ 形式的官能团的百分比接近或为 100%, 诸如例如至少 98%。

[0058] 本文中, 除非另外指明, 电导率是指质子电导率。

[0059] 本文中并且如本领域中所用, 术语“钒氧化还原电池”包括所有类型的液流电池, 其中氧化还原对电解质中的至少一个包含半电池中的钒离子; 并且术语“锌液流电池”包括所有类型的液流电池, 其中氧化还原对电解质中的至少一个包含半电池中的锌离子。

[0060] 本文中, 短语“其中在操作液流电池之前不对所述膜进行预处理”是指, 在操作液流电池之前, 所述膜不浸泡或接触任何试剂或不在任何试剂中煮沸, 所述试剂诸如水、或酸、或碱、或醇或有机液体诸如二甲基亚砜 (DMSO)、二甲基乙酰胺 (DMAC)、二甲基甲酰胺 (DMF)、四氢呋喃 (THF) 或其它常用质子或非质子有机溶剂 (无论此类溶剂是否可以是用于 PFSA 聚合物的溶剂)。

[0061] 在一个实施例中, 聚合物隔膜可包含增强支撑体。增强材料的孔隙率等于

100×(1.0- 密实度) 并且表示为增强材料中自由体积的百分比,其中密实度表示为固体材料占增强材料的分数。

[0062] “平均孔径”根据 ASTM Designation E 1294-89,“Standard Test Method for Pore Size Characteristics of Membrane Filters Using Automated Liquid Porosimeter”测量。将不同尺寸(8、20 或 30mm 直径)的各个样品用低表面张力流体(1, 1,2,3,3,3- 六氟丙烯或“Galwick”,具有 16dyn/cm 的表面张力)润湿并置于夹持器中,施加空气压差并将流体从样品除去。润湿流量等于干燥流量(无润湿溶剂下的流量)的二分之一处的压差用于利用提供的软件来计算平均孔径。

[0063] 增强膜中的离聚物体积分数为在给定位置(即,中点)处的增强膜中的离聚物体积分数,并且等于离聚物体积/(离聚物体积+增强材料所占体积+空气体积+如果有的话添加剂的体积)=给定位置处的增强膜中的离聚物体积分数。离聚物体积分数没有单位,因为其是体积/体积,这消除了单位,即其是“无单位的”。

[0064] 增强膜中的离聚物体积分数通过在得自通过使用具有能量色散 X 射线谱(EDS)和作图能力的扫描电镜(SEM)[Hitachi S-4700 冷阴极场发射]生成的照片和图像的膜剖视图中目视分析时,将体积元素视为平均值来测量。

[0065] 本文中,缩写“ μm ”是长度的单位,意指微米(百万分之一米,即 10^{-6} 米,有时被称为“微米(micron)”)。

[0066] 离子交换聚合物

[0067] 根据本发明的液流电池利用包含具有高 EW 的离聚物的隔膜。本文中,“具有高 EW 的离聚物”是指离聚物具有以下 EW:至少 1150,优选地在 1150 至 2000 的范围内,例如 1150 至 1950,或 1150 至 1900,或甚至 1150 至 1550,或 1150 至 1500,或 1200 至 1500。优选地,所述离聚物包含高度氟化的磺酸盐聚合物,即,在所得的膜中具有磺酸盐官能团。“高度氟化”是指聚合物中单价原子总数的至少 90%为氟原子。最优选地,聚合物是全氟化的。本文中,术语“磺酸盐官能团”是指磺酸基团或磺酸基团的盐,优选地碱金属盐或铵盐。最优选地,官能团由式 $-\text{SO}_3\text{X}$ 表示,其中 X 为 H、Li、Na、K 或 $\text{N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)(\text{R}^4)$,并且 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相同或不同且为 H、 CH_3 或 C_2H_5 。在本发明的一些实施例中,优选聚合物的磺酸形式,即,其中在上述式中 X 为 H。在本发明的另一个实施例中,基本上所有的官能团(即,接近和/或达到 100%,诸如例如至少 98%)由式 $-\text{SO}_3\text{X}$ 表示,其中 X 为 H。这种类型的高度氟化磺酸盐聚合物被称为离子交换聚合物(离聚物)。

[0068] 离聚物隔膜可具有 2 至 200 μm 的厚度。例如,所述厚度可在低至 2 μm ,或低至 5 μm ,或低至 10 μm ,或低至 20 μm 或 25 μm 的范围内,或在最高达 200 μm ,或高达 150 μm ,或高达 75 μm ,或高达 55 μm ,或高达 30 μm 的范围内。通常,离聚物隔膜厚度为 15 至 70 μm 。

[0069] 然而隔膜的厚度可以更大,尤其是如果所述隔膜包括增强支承体(参见下文)。

[0070] 优选地,所述离聚物为阳离子交换聚合物。优选地,所述离聚物包括具有重复侧链的聚合物主链,所述侧链连接到主链上,其中所述侧链携带阳离子交换基团。可能的聚合物和前体聚合物包括均聚物,以及两种或更多种单体的共聚物。共聚物可以由一个单体形成,该单体为非功能性单体,并为聚合物主链提供碳原子。第二单体既可为聚合物主链提供碳原子,又有助于侧链携带阳离子交换基团或其前体,例如磺酰卤化物基团如磺酰氟基团

($-\text{SO}_2\text{F}$), 其随后可任选地水解形成磺酸盐官能团。例如, 可使用第一氟化乙烯基单体连同具有磺酰氟基团($-\text{SO}_2\text{F}$)的第二氟化乙烯基单体的共聚物。可能的第一单体包括四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、全氟(烷基乙烯醚)、以及它们的混合物。可能的第二单体包括具有磺酸盐官能团或前体基团的多种氟化乙烯基醚, 这些基团可提供所需的聚合物侧链。第一单体也可具有侧链, 所述侧链不妨碍磺酸盐官能团的离子交换功能。如果需要, 也可将附加单体掺入到这些聚合物中。离聚物膜可通过挤出制备或可由溶剂、溶剂/水混合物、或含水分散体浇铸。

[0071] 用于本发明中的一类优选的聚合物包括高度氟化、最优选全氟化的碳主链, 并且侧链由式 $-(\text{O}-\text{CF}_2\text{CFR}_f)_a-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFR}'_f-\text{SO}_3\text{X}$ 表示, 其中 R_f 和 RV 独立地选自 F 、 Cl 或具有 1 至 10 个碳原子的全氟化烷基基团, $a = 0, 1$ 或 2 , 并且 X 为 H 、 Li 、 Na 、 K 或 $\text{N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)(\text{R}^4)$, 并且 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相同或不同且为 H 、 CH_3 或 C_2H_5 。优选的聚合物包括例如美国专利 3, 282, 875 和美国专利 4, 358, 545 与 4, 940, 525 中公开的聚合物。一种优选的聚合物包含全氟化碳主链, 并且侧链由式 $-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{X}$ 表示, 其中 X 如上文所定义。这种类型的聚合物公开于美国专利 3, 282, 875 中并可通过如下方法制备: 使四氟乙烯(TFE)和全氟化乙烯基醚 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、全氟(3,6-二氧杂-4-甲基-7-辛烯磺酰氟)(PDMOF)进行共聚, 然后通过水解磺酰卤化物基团转化成磺酸盐基团, 并且如果需要的话进行离子交换以转化成期望的形式。这些类型的聚合物被称为全氟磺酸盐聚合物, 或因为它们容易转化成酸形式而被称为全氟磺酸聚合物(PFSA 聚合物)。将这种类型的离聚物用于实例中。美国专利 4, 358, 545 和 4, 940, 525 中所公开类型的另一种优选的聚合物具有侧链 $-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{X}$, 其中 X 如上文所定义。该聚合物可通过如下方法制备: 使四氟乙烯(TFE)和全氟化乙烯基醚 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、全氟(3-氧杂-4-戊烯磺酰氟)(POPF)进行共聚, 然后水解并且如果需要的话进行离子交换以形成 PFSA 离聚物。一些 PFSA 离聚物可以商品名 **Nafion[®]** 商购获得(购自 DuPont, Wilmington, DE, USA)。

[0072] 在本发明的一个实施例中, 可使用高度氟化的羧酸盐聚合物, 即, 在所得的膜中具有羧酸盐官能团, 如将在下文更详细地讨论, 本文中, 术语“羧酸盐官能团”是指羧酸基团或羧酸基团的盐, 优选地碱金属盐或铵盐。最优选地, 官能团由式 $-\text{CO}_2\text{X}$ 表示, 其中 X 为 H 、 Li 、 Na 、 K 或 $\text{N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)(\text{R}^4)$, 并且 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相同或不同且为 H 、 CH_3 或 C_2H_5 。聚合物可包括具有重复侧链的聚合物主链, 所述侧链附接到主链上, 并且所述侧链携带羧酸盐官能团。这种类型的聚合物公开于美国专利 4, 552, 631 中, 并且最优选地具有侧链 $-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{X}$ 。该聚合物可通过如下方法制备: 使四氟乙烯(TFE)和全氟化乙烯基醚 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ 、全氟(4,7-二氧杂-5-甲基-8-壬烯酸)的甲基酯(PDMNM)进行共聚, 之后通过水解羧酸甲基酯基团而转化成羧酸盐基团, 并且如果需要的话进行离子交换以转化成期望的酸形式。尽管其它酯可用于膜或双膜制造, 但是优选甲基酯, 因为其在正常挤出条件下十分稳定。此类聚合物还可通过挤出来制备, 或可由溶剂、溶剂/水混合物、或含水分散体浇铸。

[0073] 本文中, “离子交换率”或“IXR”定义为聚合物主链中碳原子数与阳离子交换基团的比。聚合物可能具有大范围的 IXR 值。然而, 在一般使用中, 用于膜层的 IXR 范围可以为约 7 至约 33。就上述类型的全氟化聚合物而言, 聚合物的离子交换能力通常用当量(EW)表示。本文中, 当量(EW)被定义为中和一当量 NaOH 所需的呈酸形式

的聚合物的重量。在磺酸盐聚合物的情况下,其中聚合物包含全氟化碳主链并且侧链为 $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-O_3H$ (或其盐),对应于约 7 至约 33 的 IXR 的当量范围为约 700EW 至约 2000EW。可以用下式使该聚合物的 IXR 与当量相关: $50IXR+344 = EW$ 。虽然已发现美国专利 4,358,545 和 4,940,525 中所公开的磺酸盐聚合物通常使用大致相同的 IXR 范围,但是由于包含阳离子交换基团的单体单元较低的分子量而使当量一定程度地较低。就约 7 至约 33 的 IXR 范围而言,相应的当量范围为约 500EW 至约 1800EW。可以用下式使该聚合物的 IXR 与当量相关: $50IXR+178 = EW$ 。就具有侧链 $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-CO_2X$ 的羧酸盐聚合物而言,IXR 在约 12 至约 21 的范围内,其对应于约 900EW 至约 1350EW。可以用下式使该聚合物的 IXR 与当量相关: $50IXR+308 = EW$ 。

[0074] 离子交换率在该专利申请中用于描述包含官能团的水解聚合物或包含前体基团的未水解的聚合物,所述前体基团将随后在膜制造期间转化为官能团。

[0075] 在本文所述的一个本发明实施例中,隔膜包含具有高 EW 的离聚物。即,离聚物具有至少 1150,优选地在 1150 至 2000 的范围内,例如 1150 至 1950,或 1150 至 1900,或甚至 1150 至 1550,或 1150 至 1500,或 1200 至 1500 范围内的 EW。

[0076] 在本文所述的一个本发明的实施例中,隔膜包含两种或更多种不同的离聚物,其可以两种或更多种离聚物的共混物形式存在于膜中,或可以构成隔膜的两个独立层形式存在。在每种情况下,离聚物中的至少一种具有高 EW。即,离聚物中至少一种具有至少 1150,优选地在 1150 至 2000 的范围内,例如 1150 至 1950,或 1150 至 1900,或甚至 1150 至 1550,或 1150 至 1500,或 1200 至 1500 的 EW。

[0077] 在一个此类实施例中,隔膜包括两个独立的层,其中第一层包含具有如上所述高 EW 如 1150 至 2000 的离聚物,并且另一层包含具有低于第一层的 EW 如 700 至 1150 的离聚物。

[0078] 在另一个实施例中,所述膜包含至少一种具有如上所述羧酸盐官能团的离聚物以及至少一种如上所述高 EW、具有如上所述磺酸盐官能团的离聚物。例如,隔膜可包括至少一个具有羧酸盐基团的离聚物层,以及至少一个具有磺酸盐官能团的高 EW 的离聚物层。

[0079] 微孔增强支承体

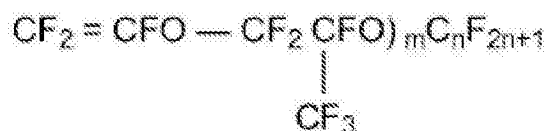
[0080] 可切实采用更薄的膜 ($< 50 \mu m$, 或甚至 $< 25 \mu m$) 以实现成本优势并降低膜电阻,但在一些最小厚度下,其降低膜的机械强度并因此使膜变弱并在使用期间经受断裂。为了解决上述机械稳定性的问题,从业者已提出了使用结合离聚物膜的具有机械强度和化学稳定性的多孔增强支承体材料。因此,液流电池的隔膜任选地可包括微孔增强支承体。

[0081] 可用于本发明方法的微孔支承体优选由高度氟化的非离子聚合物制成。就离子交换聚合物而言,“高度氟化”是指聚合物中卤素与氢原子总数的至少 90% 为氟原子。支承体的孔尺寸和孔隙率是重要的参数。

[0082] 就增加对热降解和化学降解的抗性,以及对水和电活性物质渗透的良好抗性而言,微孔支承体优选由全氟化聚合物制成。例如,多孔支承体可以为聚四氟乙烯 (PTFE) 的特制聚合物或四氟乙烯与

[0083] $CF_2 = CFC_nF_{2n+1}$ ($n = 1$ 至 5) 或

[0084]



[0085] (m = 0 至 15, n = 1 至 15) 的共聚物。

[0086] 微孔 PTFE 片材为人们所已知并尤其适于用作微孔支承体。一种具有足够小的孔尺寸以在本发明中有效的支承体是具有聚合物原纤的微观结构,或具有通过原纤互联的节点的微观结构的膨胀聚四氟乙烯聚合物 (ePTFE)。具有无节点存在的聚合物原纤的微观结构的膜也是可用的。此类合适支承体的制备描述于美国专利 3,593,566 和 U. S. 3,962,153 中。这些专利公开了分散聚合的 PTFE 在润滑剂的存在下挤出为带材并随后在使得所得材料更多孔且更坚固的条件下拉伸。膨胀 PTFE 在约束下热处理至超过 PTFE 熔点 (约 342°C) 增加 PTFE 的非晶态含量。以该方式制备的薄膜可具有多种孔径和空隙体积。美国专利 3,953,566、3,962,153 和 4,187,390 公开了具有至少 35% 空隙的多孔 PTFE 膜。孔径能够改变但通常为至少约 0.2 μm; 并且通常不大于 10 μm。

[0087] 在本发明的实施例中,微孔支承体具有介于约 0.01 μm 和约 20 μm 之间、甚至介于约 0.1 μm 和约 10 μm、甚至介于约 0.1 μm 和约 5 μm、并且甚至介于约 0.01 μm 和约 5 μm 或介于约 0.01 μm 和约 1 μm 之间的中流量孔径。这些平均孔尺寸值可在将材料轻轻压延之后获得,或在其中不发生压延的实施例中,在吸收离聚物发生之前获得。

[0088] 在本发明的实施例中,微孔支承体具有不小于 35%、或不小于 50% 的孔隙率,并且在其它实施例中具有不小于 65%,并且在其它实施例中不小于 80% 的孔隙率。这些孔隙率值可在将材料轻轻压延之后获得,或在其中不发生压延的实施例中,在吸收离聚物发生之前获得。微孔支承体的高孔隙率还提供了良好的离聚物吸收,以提供复合聚合物隔膜。

[0089] 多孔支承体的厚度能够取决于要制备的复合材料的类型而改变。厚度可以为约 20 μm 至约 400 μm,或 30 μm 至约 75 μm,或 30 μm 至约 60 μm。然而,其可具有小于或等于 30 μm 或者小于或等于 25 μm 的厚度,诸如例如 5-30 μm 或 10-25 μm 的厚度,或甚至介于约 5 μm 和 10 μm 之间。微孔支承体足够厚以提供良好的机械性能 5 同时允许离子良好流动。

[0090] 合适的微孔 ePTFE 支承体可以商标 GORE-TEX® 从 W. L. Gore & Associates, Elkton Maryland 商购获得,以及以商标 TETRATEX® 从 Tetratex, Feasterville, Pennsylvania 商购获得。

[0091] 使用其它制造方法由其它高度氟化的非离子聚合物制成的微孔支承体也可用于本发明的方法,但施用上文所讨论的孔尺寸和孔隙率限制。此类聚合物可选自利用氟化单体制备的广谱均聚物和共聚物。可用的氟化单体包括乙烯基氟化物;偏二氟乙烯;三氟乙烯;三氟氯乙烯 (CTFE);1,2-二氟乙烯;四氟乙烯 (TFE);六氟丙烯 (HFP);全氟(烷基乙烯基)醚,诸如全氟(甲基乙烯基)醚 (PMVE)、全氟(乙基乙烯基)醚 (PEVE)、以及全氟(丙基乙烯基)醚 (PPVE);全氟(1,3-二氧杂环戊烯);全氟(2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯) (PDD);F(CF₂)_nCH₂OCF=CF₂,其中 n 为 1、2、3、4 或 5;R¹CH₂OCF=CF₂,其中 R¹为氢或 F(CF₂)_m- 并且 m 为 1、2 或 3;以及 R³OCF=CH₂,其中 R³为 F(CF₂)_z- 并且 z 为 1、2、3 或 4;全氟丁基乙烯 (PFBE);3,3,3-三氟丙烯以及 2-三氟甲基-3,3,3-三氟-1-25 丙烯。

[0092] 在一个实施例中,微孔支承体由一种或多种基于烃的聚合物(或共聚物)制成,或

包含一种或多种基于烃的聚合物（或共聚物）。虽然潜在地更便宜，但现有研究人员已经报道，此类方法增加了隔膜分解的风险，从而缩短隔膜的寿命。

[0093] 如果需要，微孔支承体也可包括附连的织物，优选织造织物。最优选地，此类织物由优选为 PTFE 的高度氟化聚合物的纱制成。如果要使用此类织物，则它们在提供用于该方法时优选牢固地附接到 ePTFE 支承体上。合适的织造织物包括膨胀 PTFE 的织造纤维稀松布、挤出或取向含氟聚合物的纤维网或含氟聚合物结网、以及含氟聚合物纤维的织造材料。如果需要，也可使用包括纺粘含氟聚合物的非织造材料。

[0094] 根据本发明的实施例，增强的复合膜可由高 EW 离子交换聚合物和上述微孔支承体以本领域公认方法中的任何方式来进行组装，只要所得的增强复合膜导致所述增强的复合膜中存在的离子交换聚合物的基本上所有官能团（即，接近和 / 或达到 100%）均由式 $-SO_3X$ 表示，其中 X 为 H、Li、Na、K 或 $N(R^1)(R^2)(R^3)(R^4)$ ，并且 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相同或不同且为 H、 CH_3 或 C_2H_5 。优选地，基本上所有官能团均由式 $-SO_3X$ 表示，其中 X 为 H。

[0095] 例如，离子交换聚合物的涂层可仅施加于 ePTFE 支承体的一侧（不对称的膜）；或施加于一侧，任选地干燥，并且然后在支承体的另一侧上施加第二涂层。另选地，微孔支承体可铺设在离子交换聚合物的湿样品中，并使后者浸透支承体。还可使用其它技术，诸如转移涂布。

[0096] 因此，隔膜可以为复合膜，其包含增强支承体和一种或多种离聚物。复合隔膜的厚度可在高达一个或多个离聚物层厚度与一个或多个如上所述的增强层厚度的组合的范围内。

[0097] 在一个实施例中，增强的离聚物隔膜具有在低至 $5\ \mu m$ ，或低至 $10\ \mu m$ ，或低至 $12.5\ \mu m$ 或低至 $25\ \mu m$ ，或低至 $50\ \mu m$ 范围内的合并厚度，或所述合并厚度可以在高达 $800\ \mu m$ ，或高达 $400\ \mu m$ ，或高达 $200\ \mu m$ ，或高达 $150\ \mu m$ ，或高达 $75\ \mu m$ ，或高达 $55\ \mu m$ 或 $30\ \mu m$ 的范围内。

[0098] 有利地，可获得复合结构的非常薄的膜。所述 ePTFE 基底改善复合材料薄膜的物理耐久性，同时允许较低的电阻。在一个实施例中，ePTFE 仅部分填充有离子交换聚合物，诸如具有高 EW 的 PFSA 离聚物（如上所述），以产生非常薄、 $< 12.5\ \mu m$ （ < 0.5 密耳）的支撑膜。为确保连续涂覆，这种非常薄的层可能必须以非常薄的两遍或更多遍来铺设，因为施用较少分散体，所以填充孔并形成连续膜的能力下降。在这种类型的一个实施例中，可将湿离子交换聚合物涂层施用于 Mylar[®] 膜基质，并且将 ePTFE 从顶部铺设到湿涂层中。然后，可从 Mylar[®] 膜基质中除去任选干燥的复合膜，并且如果需要的话，可将第二遍非常薄的离子交换聚合物溶液或分散体铺设到作为第一薄膜的 ePTFE 的同一侧上。所得的结构将在 ePTFE 的一侧上具有离子交换聚合物的连续薄层，但 ePTFE 的另一侧可未填充并开放。实现该结构的另一种可能更有效的方式是首先将离子交换聚合物的非常薄的膜涂覆到 Mylar[®] 上并干燥，然后在第二次运行中在干燥的膜上施用新鲜的分散体，然后铺设在 ePTFE 基底上。然后，第二次运行的分散体用作粘合剂，以将连续膜粘结到基底上。然后可从 Mylar[®] 中除去复合材料。

[0099] 在本发明的一个实施例中，液流电池包括根据本发明的增强的复合隔膜，所述隔

板可通过获取微孔支撑体如 ePTFE 并使其吸收离聚物溶液或分散体来制备,其中所述离聚物具有高 EW,并且其中所有官能团(即接近和/或达到 100%)都由式 $-SO_3X$ 表示,其中 X 为 H,然后干燥吸收的支撑体,并且然后使干燥的吸收支撑体退火。其还可以吸收呈 $-SO_2F$ 形式的聚合物,然后进行 SO_2F 基团向 SO_3H 的原位水解,例如增强的复合膜的水解。

[0100] 在本发明的一个实施例中,所述液流电池包括聚合物隔膜,所述隔膜为由呈质子形式的全氟磺酸(“PFSA”)离聚物和 ePTFE 支撑体制成的增强的复合聚合物膜,其中所述 PFSA 离聚物具有 1150 至 2000,或 1150 至 1900,或 1150 至 1550 的 EW。隔膜可具有在低至 $2\mu m$ 范围内,并且至高达 $200\mu m$ (8.0 密耳)、或高达 $75\mu m$ (3.0 密耳)、或 $50\mu m$ (2.0)、或 $30\mu m$ (1.25)、或 $25\mu m$ (1.0 密耳)、或 $20\mu m$ (0.8 密耳)范围内的厚度。隔膜甚至可以薄至 $15-20\mu m$ 厚(0.6 至 0.8 密耳)或 $10-15\mu m$ (0.4 至 0.6 密耳)。

[0101] 实验

[0102] 聚合物隔膜:

[0103] 根据本发明的实例的聚合物隔膜为呈磺酸形式的 PFSA 离聚物膜,其具有不同 EW 值并具有约 $50\mu m$ (2 密耳)或约 $30\mu m$ (1.25 密耳)的厚度,以及约 $10cm \times 10cm$ (4 英寸 $\times$ 4 英寸)的尺寸。

[0104] 测试

[0105] 膜溶胀测量:

[0106] 增强膜的溶胀值使用膜条来测定,所述膜条使用 $1" \times 3"$ mm 模具,沿平行于膜 MD 和 TD 方向的方向,从膜中冲压(MD 和 TD 分别为纵向和横向;两者均在膜的 xy 平面中)。获取从 MD 冲压的条,并且将其在恒湿室中($22^\circ C$, 50% RH)调理 24 小时。调理膜条后,将其置于聚乙烯(PE)薄片之间,并在 PE 薄片上沿纵向标记膜条的长度。测量这两个标记之间的距离作为干燥长度 L_d 。测量 L_d 之后,将所述膜条在去离子水(DI)中煮沸并持续一小时,然后通过将其置于聚乙烯(PE)薄片之间以防止冷却期间水蒸发而将其冷却至环境温度。在 PE 薄片上沿纵向标记膜条长度,并测量这两个标记之间的距离作为润湿(溶胀)长度 L_w 。使用下式计算膜溶胀。

[0107]

$$\text{溶胀} = \frac{(L_w - L_d)}{L_d} \times 100$$

[0108] 至少在感兴趣的厚度范围内($10-200\mu m$),膜厚度的变化对观察到的溶胀结构具有很小影响。就浇铸膜而言,在 MD 方向和 TD 方向上所观察到的溶胀结果差异也不大。在这种情况下,相比于就 $50\mu m$ 厚度而言,具有约 15-20% 平均溶胀的 1000EW 膜而言,高 EW PFSA 膜示出改善的抗溶胀性(即,就 $50\mu m$ 厚的 1500EW 膜而言为 $\sim 4-6\%$,并且就 $50\mu m$ 厚的 1200EW 膜而言为 -10%)。

[0109] 电导率测量:

[0110] 使用下文所述的技术穿透平面进行电导率测量(电流垂直于膜平面流动)。在测试之前,通过浸没在 2.5M 硫酸中 3 小时,并且稍微冲洗来预调理样品。

[0111] 穿透平面(Z 方向)电导率

[0112] 从预调理膜样品中切割 1.25cm 直径的样品,并将其置于导电夹具中。使用 Solartron SI-1260 阻抗分析仪测量膜阻抗。使用以下公式测定电导率(k):

$$[0113] \quad K^* = \frac{l}{(R \times A)}$$

[0114] 其中, R 为膜阻抗, “ l ”为膜厚度 (cm) 并且 “A” 为膜表面积 (cm^2)。

[0115] 当量 (EW) 测量:

[0116] 就离子交换聚合物 (离聚物) 而言, 离子导电单元的浓度用所谓的当量来表示。当量 (EW, 表示为克 / 当量, 或 g/eq.) 是指供应一当量离子官能团的聚合物克数, 并定义为中和一当量 NaOH 所需的呈酸形式的聚合物重量。EW 可使用滴定法来测定。应当注意在滴定前, 将所有可用位点完全质子化, 例如首先通过用酸处理。参见, 例如, G. E. Wnek 等人, 在 “NewHydrocarbon Proton Exchange Membranes Based on Sulfonated Styrene-Ethylene/Butylene-Styrene Triblock Copolymers”, Electrochemical Society Proceedings, 第 95-23 卷, 第 247-250 页中所述的滴定方法。

[0117] 评估钒渗透的渗透性测量:

[0118] 图 1 示出了用于测量钒离子, 即 V(IV) 在整个聚合物隔膜中的渗透性的设备, 所述渗透性例如可用于评估 VRB 氧化还原液流电池中的钒离子渗透。所有膜样品均通过浸泡在 2.5M H_2SO_4 中 3 小时, 然后充分冲洗来预调理。然后, 使样品保持水合直至测试。

[0119] V(IV) 溶液通过将 VOSO_4 (Aldrich) 溶于 2.5M H_2SO_4 中来制备。在图 1 中, 左贮存器 (1) 填充有 2M VOSO_4 的 2.5M H_2SO_4 溶液, 并且右贮存器 (2) 填充有 2M MgSO_4 的 2.5M H_2SO_4 溶液; 两个取样口被标记为 (3); 并且将测试膜标记为 (4)。MgSO₄ 用于均衡两种溶液的离子强度并使渗透压效应最小化。(钒离子渗透在最初不存在钒离子的溶液中更容易检测; 这允许不同膜对钒渗透的效应的比较研究)。两种溶液被膜 (4) 隔开并且在室温下在实验期间使用磁力搅拌棒连续搅拌。暴露的膜的几何面积为 5.7cm^2 并且每个贮存器中的溶液体积为 100mL。定期从右侧贮存器中获取溶液的样品并通过紫外分光光度计分析钒离子浓度。收集 760nm 下的吸光度值。使用溶液吸光度变化率来计算反应离子的扩散系数。所述测量在室温下进行。使用紫外分光光度计获得的钒离子浓度还通过电感耦合的等离子体光谱 (ICP) 来验证。如下表 1 所示, 就两种不同的离聚物膜厚度而言, 对于聚合物隔膜来进行实验, 其中在每种情况下所述聚合物隔板为仅 EW 有差别的 PFSA 离聚物。

[0120] 就每种膜而言, 钒渗透如上所述来测量并在数据表 (表 1) 中作为扩散系数示出, 但可由通量更好地表示。

[0121] 扩散系数为膜的固有特性。还记录钒离子的通量。通量对应于指定膜的钒离子在 1M 浓度梯度范围内的绝对渗透值, 从而反映厚度的影响。

[0122]

$$\text{通量} = \frac{D * \Delta C}{l} = \frac{D * 1M}{l}$$

[0123] (D 为扩散系数, ΔC 为整个膜的浓度梯度, 并且 l 为膜厚度)。对于单位浓度梯度, 即 1M, 计算表 1 中记录的通量值。

[0124] 表 1 中记录的电导率为穿透平面电导率, 如上所述测量。

[0125] 质子电导率 (下表 1 中第 3 列) 与钒扩散 (下文中第 5 列) 的比率也用作比较膜的固有特性的任意参数, 并且被称为

[0126] “选择率”(下文,第7列)。

[0127] 表 1:膜的 V^{4+} 扩散系数和 H^+/Z^{4+} 选择率

[0128]

膜	厚度 μm	电导率 mS/cm	小平面电阻 $\text{m}\Omega\text{ cm}^2$	V^{4+} 扩散系数 $\times 10^{-6}\text{ cm}^2\text{ min}^{-1}$	V^{4+} 离子通量 $\times 10^{-7}$ $\text{mol cm}^{-2}\text{ min}^{-1}$	选择率 H^+/V^{4+}
$\sim 50\mu\text{m}$						
1000EW	52	71	77	1.2	2.3	59
1200EW	53	45	102	0.46	0.9	97
1500EW	47	19	223	0.16	0.3	117
$\sim 30\mu\text{m}$						
1000EW	31	63	51	1.9	6.1	34
1500EW	31	16	157	0.17	0.5	98

[0129] 所述数据示出较高 EW 离聚物隔膜具有比 1000EW 对照膜更低的电导率和钒扩散系数,并且相比于 1000EW 对照膜示出减小的钒渗透(在恒定厚度下)。令人惊奇的是,随着 EW 增加,钒离子扩散系数的减小大于质子电导率的减小,即具有对高 EW 膜的更高选择率。高 EW 离聚物的聚合物形态变化有利于钒离子扩散穿过所述膜期间的质子电导率。1000EW 对照膜类似于可商购获得的 Nafion[®] 离聚物膜,其是本领域中所报道的之前一直研究的主题,但迄今为止未制得可商购获得的(或取样)高 EW 样品。

[0130] 重要的是需注意当前 1000EW 膜的高钒渗透主要是由于其高扩散系数并且在实施过程中以使用较厚的膜为代价来进行补偿。

[0131] 钒离子渗透造成电池的重复循环期间的显著问题并且在商业使用中可能需要更长的操作时间。经较长 VRB 操作时间的钒离子渗透造成容量衰减并且加快电池的自放电速率。后者将需要在电池的使用寿命期间的定期电解质维护,具有与之相关的成本、能量低效率以及停工问题。

[0132] 液流电池:

[0133] 隔膜使用不同 EW 的 PFSA 离聚物来评估。将离聚物合成为目标 EW 值并且如上所述测定 EW。隔膜在液流电池应用中直接评估,包括整体使用硫酸电解质的所有钒 VRB 体系;整体使用混合的硫酸/盐酸电解质的所有钒 VRB 体系;使用相同的混合酸电解质的 FeA/ 体系;以及 Zn/Fe 锌液流电池体系,上述体系基于美国专利号 4,180,623(授予 Gordon 等人)的公开内容。在每种情况下,液流电池可用介阳极电解液和阴极电解液溶液之间的隔膜进行操作。所述膜全部均为 1 密耳($\sim 25\mu\text{m}$)挤出的 PFSA 离聚物膜,如表 2 所示在 EW 方面有差别,并且每个离聚物膜均用在 DI 水中 24 小时浸泡来预处理并重复测试两次(并且如表 2 中那样记录)。库仑效率(CE)、电压效率(VE)和总能量效率(EE)数据示于下表 2 中。

[0134] 表 2:VRB 液流电池中膜的库仑效率

[0135]

膜	库仑效率 (%)	电压效率 (%)	能量效率 (%)
1000EW	91.4/92.8	93.8/93.6	85.8/86.9
1200EW	97.0/98.1	88.2/88.6	86.5/86.9
1500EW	99.2/98.8	89.9/86.8	89.2/87.9

[0136] 测试条件 (50 次循环):

[0137] 电极: 5mm 厚且 10cm^2 面积的石墨毡 (GFD-5 电极), 在 400°C 下预处理 6 小时。

[0138] 电解质: 在膜的每一侧上在每个半电池中, 50ml 2M 硫酸氧钒混合的酸电解质 (初始, 在阳极电解液中 2M 硫酸氧钒; 在阴极电解液中, 2M 硫酸氧钒; 混合的酸体系为 2M 硫酸和 5M 盐酸; 硫酸氧钒为氧代硫酸钒 (IV), VOSO_4)

[0139] 电池: $20\text{mL}/\text{min}$ 流量; $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度, 用于在电压窗口 $0.8\text{--}1.55\text{V}$ 中的稳定性测试。

[0140] 膜: 在测试之前在 DI 水中预浸泡 24 小时。

[0141] 高 EW 膜示出大于 95% 或对于 1500EW 膜而言甚至高达 99% 的稳定库仑效率 (参见, 例如图 2), 并且其示出最小的容量衰减 (例如, 参见图 3B)。由图 3B 的本发明液流电池所示的不含容量衰减可与遭受显著容量衰减的图 3A 所示的比较体系形成对比。

[0142] 在高 EW 离聚物 ($\text{EW} = 1200$ 和 $\text{EW} = 1500$) 的重复实施例中, 不考虑预处理条件 (无预处理; DI 水浸泡; 酸浸泡; 甲醇浸泡; 或水中煮沸) 获得类似 CE、VE 和 EE。

[0143] 考虑到高 EW 膜具有较低的电导率, 高 EW 膜示出令人惊奇地高能量效率。

[0144] 高 EW 离聚物膜具有比迄今为止所报道能与之相比的体系中的那些更高的库仑效率, 这也导致更高的总体能量效率 (EE)。此外, 高 EW 离聚物膜示出最小容量衰减, 并具有提供更大机械强度和膜的尺寸稳定性的附加优点, 以及使用更薄膜的能力, 这转化成更经济的体系。

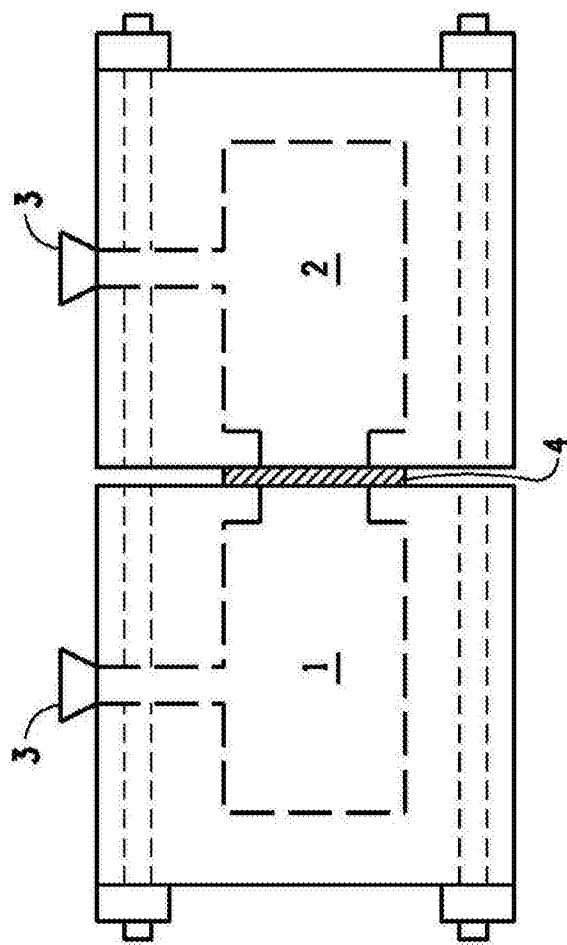


图 1

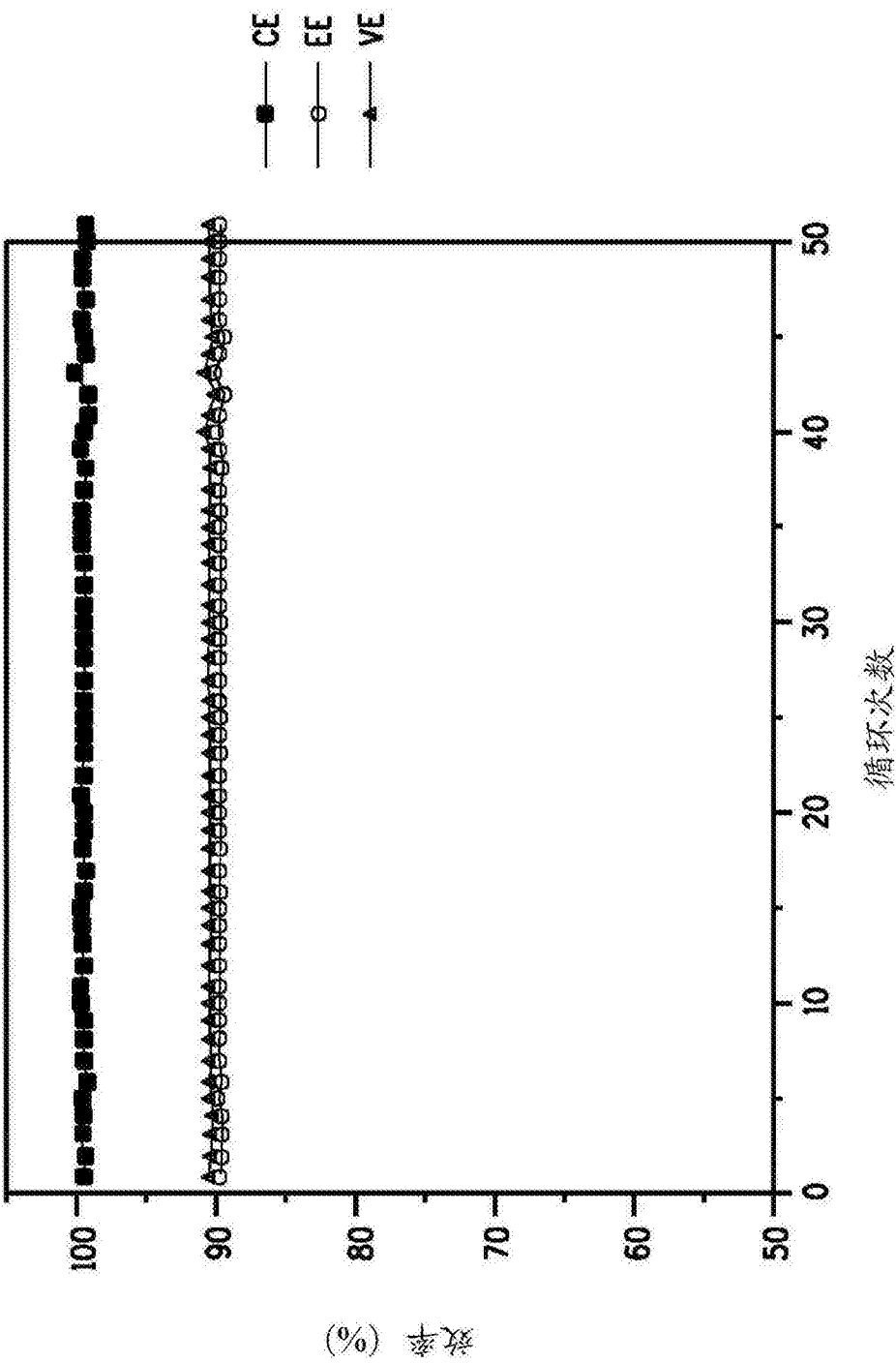


图 2

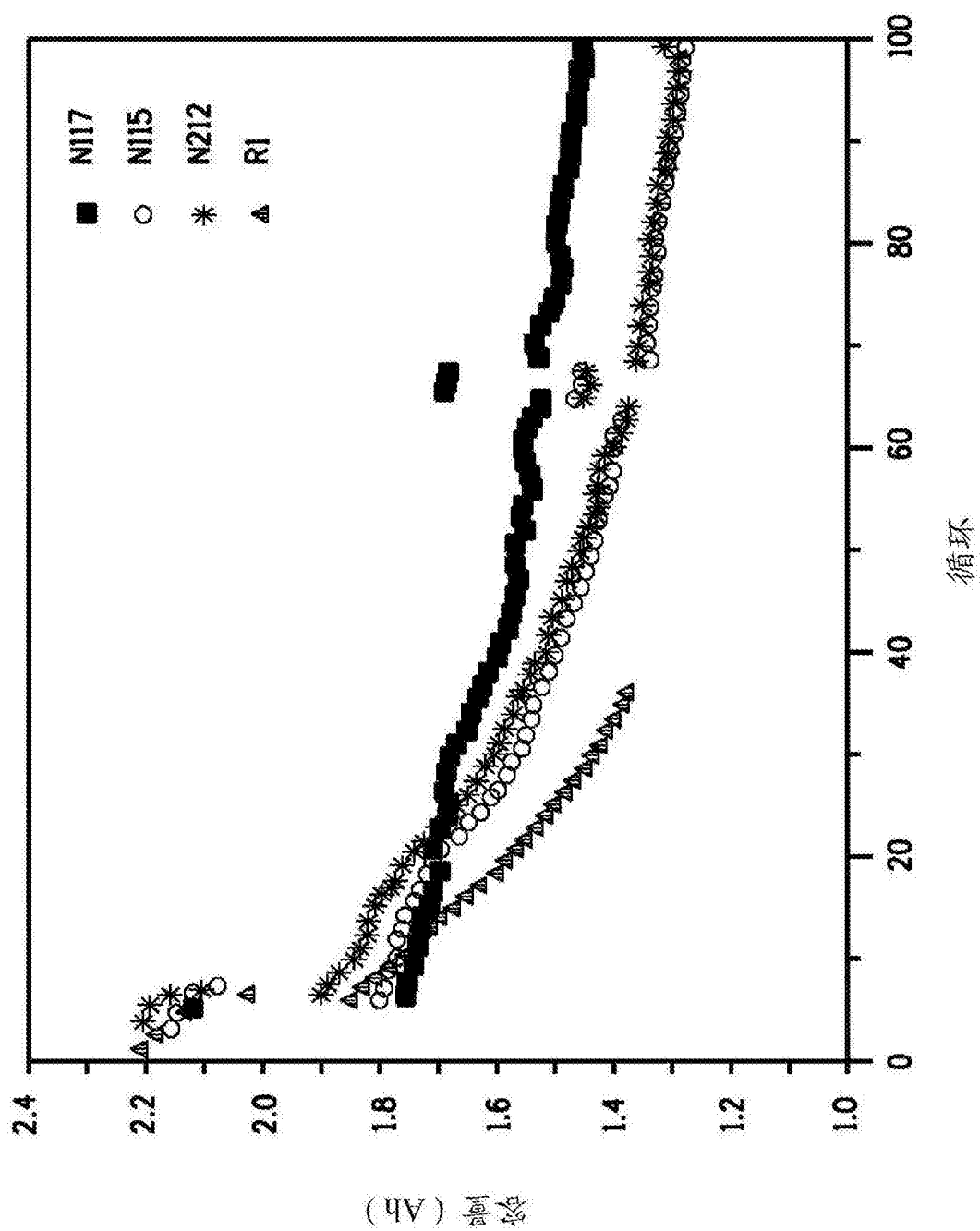


图 3A

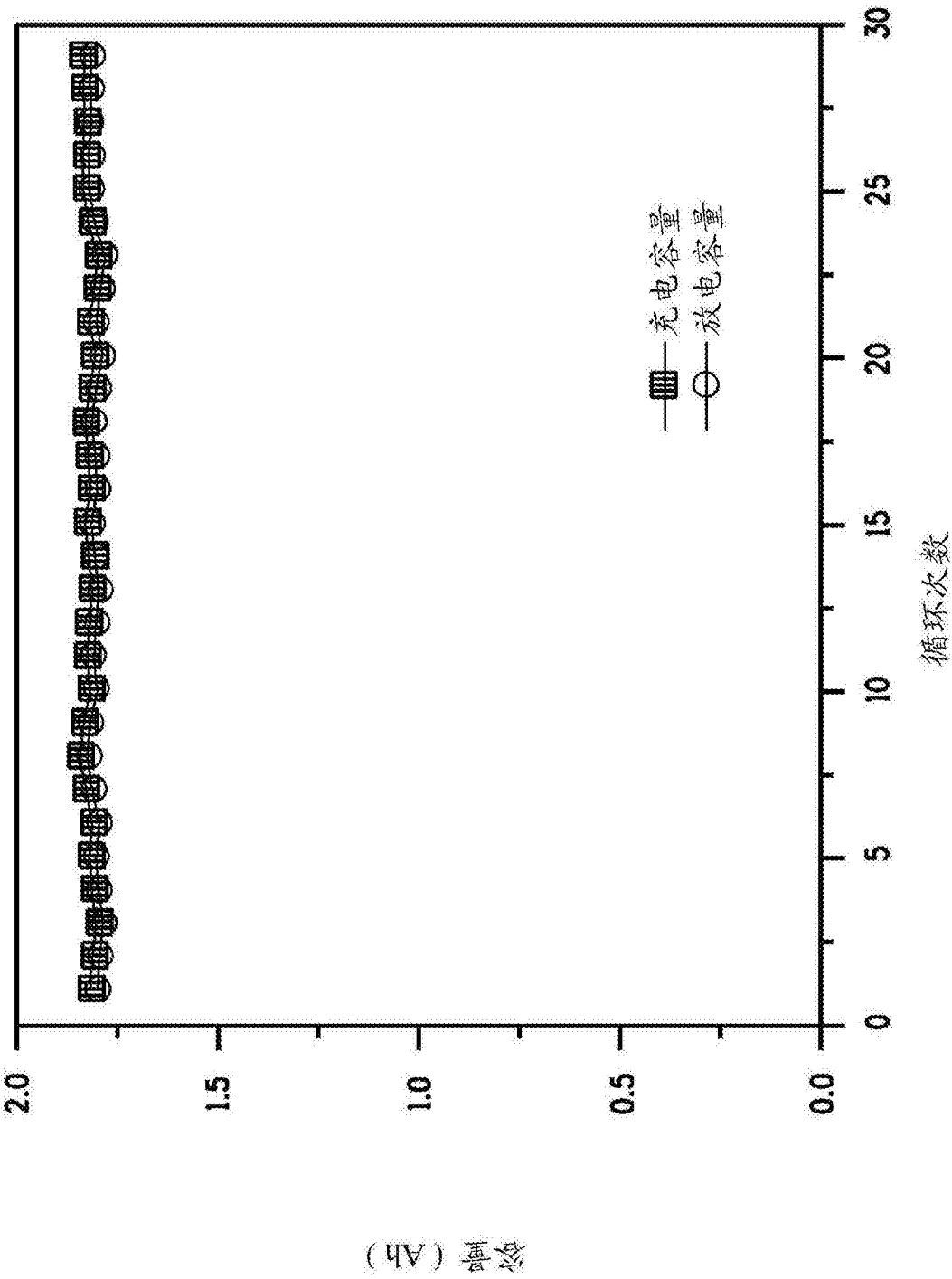


图 3B