



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109988327 A

(43)申请公布日 2019.07.09

(21)申请号 201711473747.9 *C08J 7/14*(2006.01)
(22)申请日 2017.12.29 *C08G 8/28*(2006.01)
(71)申请人 大连融科储能技术发展有限公司 *C08G 8/12*(2006.01)
地址 116025 辽宁省大连市高新区信达街 *H01M 8/18*(2006.01)
22号 *C08L 61/14*(2006.01)
(72)发明人 李全龙 张华民 徐鹤英 张涛
梁加富
(74)专利代理机构 大连智高专利事务所(特殊
普通合伙) 21235
代理人 祝诗洋
(51)Int.Cl.
C08J 5/22(2006.01)
C08J 3/24(2006.01)
C08J 5/18(2006.01)
C08J 7/12(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种非氟离子交换膜及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明属于高分子功能膜材料领域,具体涉及一种非氟离子交换膜及其制备方法和应用。本发明采用含有碳碳双键或碳碳三键的酚类化合物与甲醛、碱金属氢氧化物反应,再通过磺化剂磺化获得的离子交换膜具有较好的机械性能、较高离子交换容量以及良好的电池效率。本发明提供的方法制备条件温和、工艺相对简单、原料来源广泛、合成成本低廉,适合大规模工业化应用。

1. 一种非氟离子交换膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

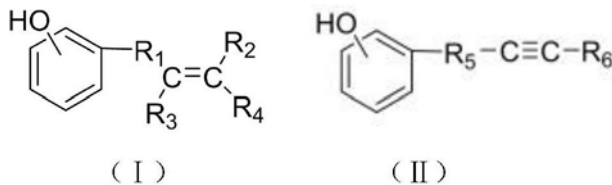
(1) 将酚类化合物、甲醛溶液、碱金属氢氧化物混合,在惰性气体氛围中,90-120℃条件下反应直至得到黄色胶状固体并且产生泡沫,停止加热,冷却至0-30℃后,取出固体制成粉末;

(2) 向(1)中得到的粉末加入磺化剂,在40-60℃下充分磺化,冷却至0-30℃后,将反应液逐滴加入到沉淀剂中,沉淀、过滤、洗涤、干燥,得到固体粉末;

(3) 将固体粉末溶解于有机溶剂中,加入热分解引发剂进行交联聚合,将得到的溶液通过流延浇铸法制得非氟离子交换膜;

所述甲醛与酚类化合物的摩尔比为(1.2-2.0):1;所述酚类化合物与碱金属氢氧化物的摩尔比为(1-10):1;所述热分解引发剂与酚类化合物的摩尔比为(0.05-0.2):1;酚类化合物为含有8-12个碳原子的不饱和酚。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述酚类化合物具有如式I或式II所示的结构;



其中, R_1 至 R_6 为H原子或含1-4个碳原子的烃基。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,甲醛与酚类化合物的摩尔比为(1.5-1.7):1。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述磺化剂为浓硫酸或发烟硫酸中的一种。

5. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述碱金属氢氧化物为NaOH或KOH。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述热分解引发剂为偶氮类引发剂、过氧化物类引发剂中的一种或一种以上。

7. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述沉淀剂为无水冰乙醚。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述步骤(2)中无水冰乙醚占反应液体积5-20倍。

9. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,有机溶剂为二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、间甲酚、乙二醇单甲醚、N-甲基吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮中一种或一种以上。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,有机溶剂为二甲基亚砷。

11. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述步骤(1)具体为:将酚类化合物加入溶有甲醛的NaOH或KOH碱性水溶液中,在惰性气体氛围中,90-120℃条件下反应,反应过程中,不断分离出体系中的水分,直至得到黄色的胶状固体并且产生泡沫,停止加热,冷却至室温后,取出其中固体捣碎得到粉末。

12. 权利要求1-11任一种方法制备的非氟离子交换膜。

13. 权利要求1-11任一种方法制备的非氟离子交换膜在液流电池中的应用。

一种非氟离子交换膜及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于高分子功能膜材料领域,具体涉及液流电池用离子交换膜及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 目前,非氟类型的离子交换膜由于其原料成本低廉,逐渐成为研究的热点,不同种类的非氟离子交换膜被研发制备出来。中国专利CN 103515634B提供了一种磺化聚芳醚酮离子交换膜的合成制备方法;中国专利CN 104804207B提供了一种含咪唑盐侧基的聚醚醚砜阴离子交换膜;文献(Electrochimica Acta 2014,150,114-122)提供了一种磺化聚酰胺类型的阳离子交换膜;文献(Journal of Membrane Science 2009,342,215-220)提供了一种在ETFE基膜上两步辐射嫁接的方法得到非氟两性离子交换膜。虽然上述得到的非氟离子交换膜可较好地应用于钒电池领域,但在整个钒电池体系的总体成本中仍然占据很大的比例,而且上述方法制备的离子交换膜原料来源窄,也进一步限制了在该领域的应用。因此在保证离子交换膜具有较好的机械强度、离子交换容量以及较高的电池性能的同时,开发一种原料来源广、价格更加低廉的非氟离子交换膜成为研究热点。

发明内容

[0003] 为弥补现有技术的不足,本发明提供一种原料来源广泛、成本低、机械性能好的非氟离子交换膜的制备方法。该离子交换膜由含有碳碳双键或碳碳三键的酚类化合物、甲醛水溶液、热分解引发剂和磺化剂制备而成。

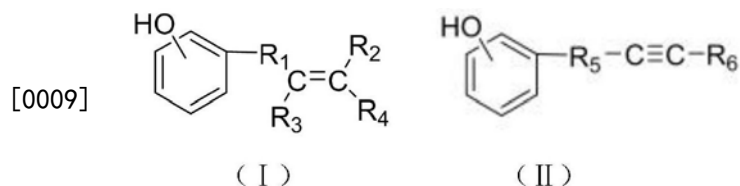
[0004] 本发明技术方案如下,一种非氟离子交换膜的制备方法,包括以下步骤:

[0005] (1) 将酚类化合物、甲醛溶液、碱金属氢氧化物混合,在惰性气体氛围中,90-120℃条件下反应直至得到黄色胶状固体并且产生泡沫,停止加热,冷却至0-30℃后,取出固体制成粉末;

[0006] (2) 向(1)中得到的粉末加入磺化剂,在40-60℃下充分磺化,冷却至0-30℃后,将上述反应液逐滴加入到沉淀剂中,沉淀得到固体,过滤、洗涤、干燥,得到固体粉末;

[0007] (3) 将固体粉末溶解于有机溶剂中,加入热分解引发剂进行交联聚合,将得到的溶液通过流延浇铸法制得非氟离子交换膜;

[0008] 所述的甲醛溶液中甲醛含量与酚类化合物的摩尔比为(1.2-2.0):1,为确保所膜的膜的性能最佳,优选(1.5-1.7):1;所述的酚类化合物与碱金属氢氧化物的摩尔比为(1-10):1;所述热分解引发剂与酚类化合物的摩尔比为(0.05-0.2):1;酚类化合物为含有8-12个碳原子的不饱和酚,优选的,所述的酚类化合物具有如式I或式II所示的结构;



[0010] 其中, R_1 至 R_6 为H原子或含1-4个碳原子的烃基。

[0011] 所述的热分解引发剂为偶氮类引发剂、过氧化物类引发剂中的一种或几种混合物;如偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过氧化苯甲酰等。所述磺化剂为浓硫酸或发烟硫酸中的一种。所述碱金属氢氧化物为NaOH或KOH。所述沉淀剂优选为无水冰乙醚。

[0012] 所述步骤(1)还包括反应过程中,不断用油水分离器分离出体系中的水分直至产生黄色的胶状固体。

[0013] 所述步骤(2)中需加入过量的无水冰乙醚,即占反应液体积5-20倍的无水冰乙醚。

[0014] 所述步骤(3)中有机溶剂为任一种极性高沸点溶剂,如二甲基亚砷(DMSO)、二甲基甲酰胺、间甲酚、乙二醇单甲醚、N-甲基吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮,优选二甲基亚砷。

[0015] 所述步骤(3)还包括用3%双氧水和0.5mol/L稀硫酸处理,最后用蒸馏水洗涤至中性,得到非氟离子交换膜。

[0016] 本发明另一个目的是请求保护上述方法制备的非氟离子交换膜。

[0017] 本发明第三个目的是请求保护上述方法制备的非氟离子交换膜在液流电池中的应用,尤其是在全钒液流电池中的应用。

[0018] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0019] (1)本发明提供了一种制备条件温和、工艺相对简单、原料来源广泛、合成成本低廉,适合大规模工业化应用的非氟离子交换膜的制备方法;

[0020] (2)本发明采用含有碳碳双键或碳碳三键的酚类化合物与甲醛、碱金属氢氧化物反应获得的离子交换膜具有较好的机械性能、较高离子交换容量以及良好的电池效率。

具体实施方式

[0021] 下面通过具体实施例详述本发明,但不限制本发明的保护范围。如无特殊说明,本发明所采用的实验方法为常规方法,所用实验器材、材料、试剂等均可从化学公司购买。

[0022] 离子膜的厚度由Fisher厚度测试仪进行测试,每个样品在不同位置测50个值求平均值;

[0023] 离子膜的拉伸强度、断裂伸长率的测试参照标准GB/T 1040.3-2006《塑料拉伸性能的测定第3部分:薄膜和薄片的试验条件》,将膜裁成宽度为10mm,夹具初始间距为50mm的条状,以200mm/min的拉伸速率进行实验;

[0024] 离子膜的全钒液流储能电池性能测试条件:在电流密度为80mA/cm²条件下进行充放电实验,充电至1.55V,放电至1.00V,使用北京晶龙特碳科技有限公司生产的石墨碳毡作为反应电极,电极有效工作面积为48cm²,正负极电解液分别为VO²⁺/VO₂⁺和V²⁺/V³⁺的硫酸溶液,电池工作温度为37℃。

[0025] 本发明中离子交换膜的离子交换容量的测试方法按照国家标准GB/T 20042.3-2009《质子交换膜燃料电池质子交换膜测试方法》执行,所得的离子交换当量的倒数即为离子交换容量值。

[0026] 实施例1

[0027] 将120g对乙烯基苯酚(1mol)、97.3g质量分数为37%的甲醛溶液(甲醛为1.2mol)、40gNaOH粉末加入500mL三口瓶中,安装好油水分离器,不断搅拌下在110℃反应3h,期间不

断分离出水分,至体系中产生泡沫状黄色胶状固体,停止加热,冷却,取出黄色固体,干燥、捣碎。然后将得到的固体粉末加入3倍于粉末质量的浓硫酸中,在50℃下搅拌反应24h,冷却至室温后,将上述反应液逐滴加入到过量的无水冰乙醚中,沉淀得到固体,过滤并用乙醚多次洗涤,干燥,得到固体粉末;将上述粉末溶解于二甲基亚砷溶液中,得到质量分数为15wt%的溶液,加入8.21g偶氮二异丁腈,在80℃下不断搅拌进行进一步交联聚合。充分反应后,将得到的溶液(15wt%)通过流延浇铸法制得厚度为 $50 \pm 2 \mu\text{m}$ 离子交换膜,再使用3%双氧水和0.5mol/L的稀硫酸处理后,得到本发明所述钒电池用非氟离子交换膜。

[0028] 本实施例中,甲醛与对乙烷基苯酚的摩尔比为1.2:1,对乙烷基苯酚与NaOH的摩尔比为1:1,热分解引发剂偶氮二异丁腈与对乙烷基苯酚的摩尔比为0.05:1。

[0029] 实施例2

[0030] 本实施例与实施例1的区别在于,将质量分数为37%的甲醛溶液的用量改为121.8g,此时,甲醛与对乙烷基苯酚的摩尔比为1.5:1,制得厚度为 $50 \pm 2 \mu\text{m}$ 离子交换膜;

[0031] 实施例3

[0032] 本实施例与实施例1的区别在于,将质量分数为37%的甲醛溶液的用量改为130.0g,此时,甲醛与对乙烷基苯酚的摩尔比为1.6:1,制得厚度为 $50 \pm 2 \mu\text{m}$ 离子交换膜;

[0033] 实施例4

[0034] 本实施例与实施例1的区别在于,将质量分数为37%的甲醛溶液的用量改为138.0g,此时,甲醛与对乙烷基苯酚的摩尔比为1.7:1,制得厚度为 $50 \pm 2 \mu\text{m}$ 离子交换膜;

[0035] 实施例5

[0036] 本实施例与实施例1的区别在于,将质量分数为37%的甲醛溶液的用量改为162.2g,此时,甲醛与对乙烷基苯酚的摩尔比为2:1,制得厚度为 $50 \pm 2 \mu\text{m}$ 离子交换膜;

[0037] 实施例6

[0038] 本实施例与实施例1的区别在于,将NaOH粉末的质量改为8g,此时,对乙烷基苯酚与NaOH的摩尔比为5:1;制得厚度为 $50 \pm 2 \mu\text{m}$ 离子交换膜;

[0039] 实施例7

[0040] 本实施例与实施例1的区别在于,将NaOH粉末的质量改为4g,此时,对乙烷基苯酚与NaOH的摩尔比为10:1;制得厚度为 $50 \pm 2 \mu\text{m}$ 离子交换膜;

[0041] 实施例8

[0042] 将134g 4-异丙烷基苯酚(1mol)、97.3g质量分数为37%的甲醛溶液(甲醛含量为1.2mol)、14g KOH粉末加入500mL三口瓶中,安装好油水分离器,不断搅拌下在115℃反应5h,期间不断分离出水分,至体系中产生泡沫状黄色胶状固体,停止加热,冷却,取出黄色固体,干燥、捣碎。然后将得到的固体粉末加入3倍于粉末质量的浓硫酸,在50℃下搅拌反应24h,冷却至室温后,将上述反应液逐滴加入到过量的无水冰乙醚中,沉淀得到固体,过滤并用乙醚多次洗涤,干燥,得到固体粉末;将上述粉末溶解于二甲基亚砷溶液中,得到质量分数为15wt%的溶液,加入24.2g过氧化苯甲酰,在120℃下不断搅拌进行进一步交联聚合。充分反应后,将得到的溶液(15wt%)通过流延浇铸法制得厚度为 $50 \pm 2 \mu\text{m}$ 离子交换膜,再使用3%双氧水和0.5mol/L的稀硫酸处理后,得到本发明所述钒电池用非氟离子交换膜。

[0043] 本实施例中,甲醛与4-异丙烷基苯酚的摩尔比为1.2:1,4-异丙烷基苯酚与KOH的摩尔比为4:1,热分解引发剂过氧化苯甲酰与对乙烷基苯酚的摩尔比为0.1:1。

[0044] 实施例9

[0045] 将132g对丙炔基苯酚(1mol)、97.3g质量分数为37%的甲醛溶液(甲醛含量为1.2mol)、56g KOH粉末加入500mL三口瓶中,安装好油水分离器,不断搅拌下在105℃反应6h,期间不断分离出水分,至体系中产生泡沫状黄色胶状固体,停止加热,冷却,取出黄色固体,干燥、捣碎。然后将得到的固体粉末加入3倍于粉末质量的浓硫酸,在50℃下搅拌反应24h,冷却至室温后,将上述反应液逐滴加入到过量的无水冰乙醚中,沉淀得到固体,过滤并用乙醚多次洗涤,干燥,得到固体粉末;将上述粉末溶解于二甲基亚砷溶液中,得到质量分数为15wt%的溶液,加入49.6g偶氮二异庚腈,在70℃下不断搅拌进行进一步交联聚合。充分反应后,将得到的溶液(15wt%)通过流延浇铸法制得厚度为 $50 \pm 2 \mu\text{m}$ 离子交换膜,再使用3%双氧水和0.5mol/L的稀硫酸处理后,得到本发明所述钒电池用非氟离子交换膜。

[0046] 本实施例中,有效甲醛与对丙炔基苯酚的摩尔比为1.2:1,对丙炔基苯酚与KOH的摩尔比为1:1,热分解引发剂过氧化苯甲酰与对乙烯基苯酚的摩尔比为0.2:1。

[0047] 对比例1

[0048] 不使用甲醛作为交联剂,其他条件同实施例1相同,制得厚度为 $50 \pm 2 \mu\text{m}$ 离子交换膜;对比例2

[0049] 不在引发剂作用下进行聚合交联反应,其他条件同实施例1相同,制得厚度为 $50 \pm 2 \mu\text{m}$ 离子交换膜;

[0050] 将本发明实施例1-9制备的非氟离子交换膜、对比例1-2制备的离子交换膜和美国杜邦公司开发的Nafion系列膜Nafion[®]212,以全钒液流电池为例进行性能测试,测试结果如表1所示。

[0051] 表1实施例1-9和对比例1-2所制备的膜的性能数据

编号	膜实测厚度 (μm)	最大拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率(%)	离子交换容量 (mmol/g)	电池效率(100个充放电循环)		
					能量效率 (%)	库仑效率 (%)	电压效率 (%)
实施例 1	51.9	31.3	289	1.18	89.5	96.1	93.1
实施例 2	51.0	34.6	298	1.31	89.6	96.0	93.3
实施例 3	51.5	34.9	302	1.39	88.7	95.6	92.8
[0052] 实施例 4	51.2	34.2	300	1.36	89.5	95.9	93.3
实施例 5	50.0	33.9	297	1.35	89.2	95.8	93.1
实施例 6	50.8	33.2	299	1.16	88.6	95.9	92.4
实施例 7	49.6	34.1	312	1.21	89.1	96.1	92.7
实施例 8	50.1	35.4	311	1.54	88.9	97.5	91.2
实施例 9	49.8	32.9	290	1.29	89.3	96.9	92.2
对比例 1	49.8	22.2	187	0.94	79.2	91.8	86.3

[0053]	对比例 2	49.9	18.4	156	0.54	75.6	89.5	84.5
	Nafion®212	49.1	26.5	262	1.11	87.1	96.1	90.6

[0054] 从表1中可以看出,本发明所制得的非氟离子交换膜具有较好的抗拉强度与断裂伸长率,即具有较好的机械性能,其离子交换容量也高于杜邦公司同等厚度的全氟磺酸离子交换膜,这说明了本发明所合成的离子交换膜具有较好的离子交换能力和离子传导性。通过将离子交换膜应用于全钒液流储能电池的充放电测试实验,发现相比于杜邦公司同等厚度 Nafion®212 全氟离子交换膜,本发明所制备的离子交换膜具有较高的能量效率、库仑效率以及电压效率,对比例与实施例的实验数据相对比可知,如果缺少聚合交联和交联剂交联任一种交联方式,都会使离子交换膜的机械性能大幅度降低,电池性能变差。

[0055] 以上所述,仅为本发明创造较佳的具体实施方式,但本发明创造的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明创造披露的技术范围内,根据本发明创造的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明创造的保护范围之内。