



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111162300 A

(43)申请公布日 2020.05.15

(21)申请号 201911226764.1

H01M 8/18(2006.01)

(22)申请日 2019.12.04

(71)申请人 大连融科储能技术发展有限公司
地址 116025 辽宁省大连市高新区信达街
22号

(72)发明人 李全龙 王紫雪 王杰 宋清爽
马相坤 张华民

(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 毕进

(51) Int. Cl.

H01M 8/1037(2016.01)

H01M 8/1069(2016.01)

H01M 8/1072(2016.01)

H01M 8/1088(2016.01)

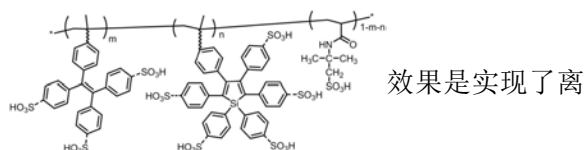
权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

高离子交换容量的阳离子交换膜及其制备
方法和应用

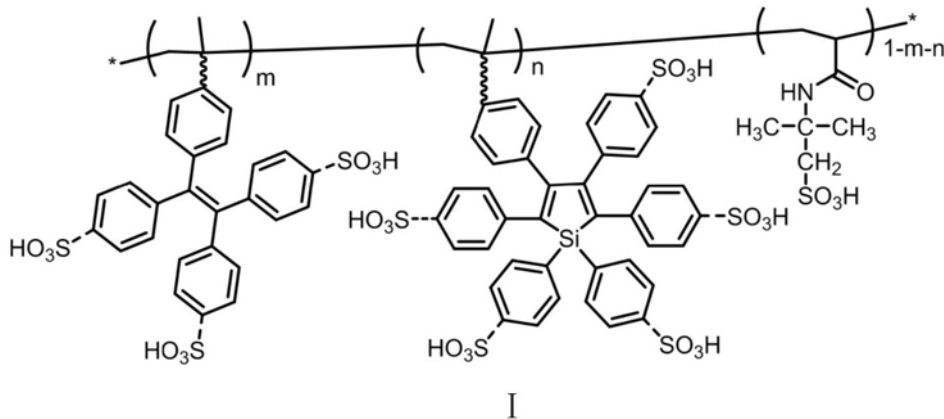
(57)摘要

高离子交换容量的阳离子交换膜及其制备
方法和应用,属于离子交换膜领域,离子交换膜
具有如式I所示的分子结构:



子交换膜具有较高的离子交换容量,并保证离子
交换膜具有较高机械强度和优异的钒电池效率。

1. 一种高离子交换容量的阳离子交换膜,其特征在于,具有如式I所示的分子结构:



其中 m 为聚合物链上含有磺化四苯基乙烯结构的结构单元占总聚合度的比例, n 为聚合物链上含有磺化六苯基噻咯结构的结构单元占总聚合度的比例,且 $0 \leq m < 1, 0 \leq n < 1, m+n < 1, m*n \neq 0$ 。

2. 一种高离子交换容量的阳离子交换膜的制备方法,其特征在于,由含有四苯乙烯基团的单体和含有六苯基噻咯结构的单体中的其一或二者的组合与2-丙烯酰胺-2-甲基丙烯酸单体通过溶液聚合反应共聚,分离所得固体聚合物产物,用过量磺化剂将苯环磺化,将得到的聚合物溶解于高沸点溶剂中,通过溶液流延浇铸法制得离子交换膜。

3. 如权利要求2所述的高离子交换容量的阳离子交换膜的制备方法,其特征在于,若含有四苯乙烯基团的单体与2-丙烯酰胺-2-甲基丙烯酸单体通过溶液聚合反应共聚,其摩尔质量比是10:1。

4. 如权利要求2所述的高离子交换容量的阳离子交换膜的制备方法,其特征在于,过量磺化剂是分离所得固体聚合物产物三倍质量的磺化剂。

5. 如权利要求2所述高离子交换容量的阳离子交换膜的制备方法,所述高沸点溶剂为二甲基亚砷、 N, N' -二甲基甲酰胺、间甲酚、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、 N -甲基吡咯烷酮中的一种或者几种混合使用。

6. 权利要求1所述的高离子交换容量的阳离子交换膜在钒电池储能中提高离子交换容量或机械性能或钒电池的库伦效率的应用。

高离子交换容量的阳离子交换膜及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于离子交换膜领域,特别是一种高离子交换容量阳离子交换膜及其制备方法,适合于钒电池用离子交换膜。

背景技术

[0002] 全钒液流储能电池具有安全稳定性好、寿命长、成本低、储能效率高等优点,逐渐成为大规模储能装置的首选之一,不但可以解决风能太阳能潮汐能等可再生能源发电的不连续不稳定的缺点,平滑发电的峰谷输出,平衡电网负荷,而且还可以增加智能电网对可再生能源发电的兼容量从而提高电能利用率。

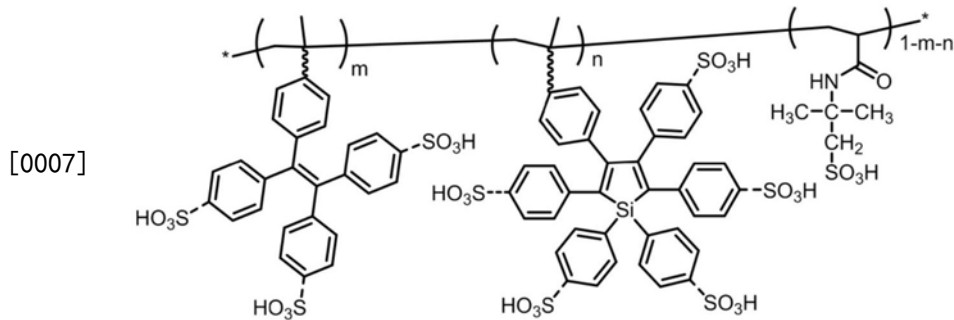
[0003] 全钒液流储能电池用阳离子交换膜主要是用于分隔电池的正极电解液和负极电解液,避免正负极电解液发生反应,造成能量损失,而最重要的作用是给正负极电解液中的氢离子提供良好的传递媒介和通道,给整个电池系统提供一个完整闭合的回路。由于阳离子交换膜在正负极电解液之间属于“异相”,即非水溶液形态,因此,氢离子从一侧电解液经过膜进到另一侧电解液过程中,会受到较大的阻力,其运动速率和方向会受到很大程度的影响,也就是说,氢离子通过膜的效率会下降,研究表明,氢离子通过膜的效率与阳离子交换膜上可供离子交换的有效基团的数量直接相关。也就是说,单位质量的阳离子交换膜上可交换阳离子基团越多,氢离子通过膜的效率越高,这样会降低膜电阻导致的电池内部电压损失,提高电池的库伦效率。

[0004] 目前,全钒液流电池系统主要是用的还是杜邦公司的Nafion系列的全氟磺酸离子交换膜,其离子交换容量(IEC)一般在0.90-1.10mmol/g之间;中国专利CN 103304945A提出了一种全氟磺酸离子交换膜及其制备方法,得到的离子交换膜可以提高离子交换容量至1.9mmol/g,但是这种离子交换膜仍是以全氟磺酸基团为基础的,其成本昂贵,生产过程严格苛刻复杂。目前降低离子交换膜成本的就方向是研究非氟类型的离子交换膜,比如聚芳醚酮、聚芳醚砜、聚醚醚酮类以及聚酰亚胺类等类型的非氟离子交换膜,但是其离子交换容量仍然较低(通常低于1.5mmol/g),因此开发一种非氟的具有高离子交换容量的阳离子交换膜具有良好的发展前景。

发明内容

[0005] 本发明针对现有技术不足,提供了一种基于四苯基乙烯基团和(或)六苯基噻咯基团的阳离子交换膜及其制备方法,这种方法制备的离子交换膜具有较高的离子交换容量,同时又可以保证离子交换膜的较高机械强度和优异的钒电池效率。

[0006] 为了实现上述目的,本发明提出了如下技术方案:一种高离子交换容量的阳离子交换膜,所述阳离子交换膜的分子具有以下分子结构:



[0008] 其中, m 为聚合物链上含有磺化四苯基乙烯结构的结构单元占总聚合度的比例, n 为聚合物链上含有磺化六苯基噻咯结构的结构单元占总聚合度的比例, 且 $0 \leq m < 1, 0 \leq n < 1, m+n < 1, m \cdot n \neq 0$ 。

[0009] 进一步的, 所述阳离子交换膜的制备方法由含有四苯基乙烯基基团的单体和 (或) 含有六苯基噻咯结构的单体以及 2-丙烯酰胺-2-甲基丙烯酸单体通过溶液聚合反应共聚而成, 然后分离所得固体聚合物产物, 再用过量磺化剂 (浓硫酸、发烟硫酸或氯磺酸) 将苯环磺化, 将最终得到的聚合物溶解于高沸点溶剂中, 通过溶液流延浇铸法制备离子交换膜。

[0010] 进一步的, 所述高沸点溶剂为二甲基亚砷、 N, N' -二甲基甲酰胺、间甲酚、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、 N -甲基吡咯烷酮中的一种或者几种混合使用。

[0011] 本发明的有益效果是: 提供了一种全新的非氟阳离子交换膜及其制备方法, 这种阳离子交换膜具有较高的离子交换容量, 与此同时良好机械性能和优异的钒电池性能, 可以替代现有的离子交换膜应用于钒电池储能领域。

具体实施方式

[0012] 为了更好的理解本发明, 下面结合实施例进一步阐明本发明的内容, 但本发明的内容不仅仅局限于以下几个实施例。

[0013] 以下实施例更加详细地描述了本发明中一种高离子交换容量阳离子交换膜的及其制备方法, 并且这些实施例以说明的方式给出, 但这些实施例不限制本发明的范围。

[0014] 双键氢残余量的检测方法: 准确称取一定质量的 1,3,5-三噁烷固体 (作为内标, 不参与聚合反应), 其质量约为反应前单体质量的十分之一, 加入所述反应前的溶液中, 搅拌均匀, 充分溶解后, 取一滴反应液滴加到 0.6 mL d-DMSO 中做 ^1H NMR 核磁测试; 反应结束后, 再取一滴反应液, 同样方法进行 ^1H NMR 核磁测试。由于反应前后内标 1,3,5-三噁烷摩尔量保持不变, 而双键氢含量在降低, 通过比较反应前和反应后的双键质子吸收峰的积分面积, 计算双键氢残余量。

[0015] 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;

[0016] 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 10 mm, 夹具初始间距为 50 mm 的条状, 以 200 mm/min 的拉伸速率进行实验;

[0017] 离子膜的离子交换容量的测试方法参照标准 NB/T 42080-2016《全钒液流电池用离子传导膜测试方法》进行测试;

[0018] 离子膜的全钒液流储能电池性能测试条件：在电流密度为 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 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 48cm^2 ，正负极电解液分别为 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 和 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 的硫酸溶液，电池工作温度为 37°C 。

[0019] 实施例1

[0020] 参照文献(Chem. Commun., 2009, 4974-4976)制备单体A，将 43.9g (0.1mol) 单体A与 2.07g (0.01mol) 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸溶解在 300mL N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)中，充分搅拌溶解，加入 0.165g 引发剂偶氮二异丁腈，在 70°C 下加热反应，至反应体系的双键氢残余量小于 0.5% ，停止反应，将得到的溶液逐渐地加入过量的甲醇中沉淀，过滤干燥，得到胶状固体；

[0021] 将得到的固体加入到自身质量三倍的浓硫酸中，三倍质量是个优选数值，固体自身质量的 $2\sim 4$ 倍也是被允许的过量范围，在 $0\sim 5^\circ\text{C}$ 下搅拌磺化 5h ，当然， 5h 是个优选的搅拌时间， $4\sim 6$ 小时也是被允许的搅拌时间，再将得到的固体用去离子水洗涤后，重新溶解到DMF中，制得质量分数为 $10\text{wt}\%$ 的溶液，使用流延浇铸法制得厚度为 $50\pm 2\mu\text{m}$ 的阳离子交换膜。

[0022] 实施例2

[0023] 将2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的质量变为 3.105g (0.015mol)，其他同实施例1保持一致，制得厚度为 $50\pm 2\mu\text{m}$ 的阳离子交换膜。

[0024] 实施例3

[0025] 将2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的质量变为 4.14g (0.02mol)，其他同实施例1保持一致，制得厚度为 $50\pm 2\mu\text{m}$ 的阳离子交换膜。

[0026] 实施例4

[0027] 制备六苯基噻咯基异丙烯基酮(单体B)：将 53.8g (0.1mol) 六苯基噻咯溶解于无水四氢呋喃中，并加入催化量的无水氯化铝粉末，搅拌均匀后，逐渐滴加入 12.54g (0.12mol) 甲基丙烯酰氯，在 60°C 下搅拌反应 10h ，减压蒸馏反应体系中残余的甲基丙烯酰氯和溶剂，得到单体B，产率 98.2%

[0028] 将 30.3g (0.05mol) 单体B与 0.517g (0.0025mol) 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸溶解在 300mL 二甲基亚砷(DMSO)中，充分搅拌溶解，加入 0.08g 引发剂偶氮二异丁腈，在 70°C 下加热反应，至反应体系的双键氢残余量小于 0.5% ，停止反应，将得到的溶液逐渐地加入过量的甲醇中沉淀，过滤干燥，得到胶状固体；

[0029] 将得到的固体加入到自身质量三倍的氯磺酸中，在 $0\sim 5^\circ\text{C}$ 下搅拌磺化 5h ，再将得到的固体用去离子水洗涤后，重新溶解到DMSO中，制得质量分数为 $10\text{wt}\%$ 的溶液，使用流延浇铸法制得厚度为 $50\pm 2\mu\text{m}$ 的阳离子交换膜。

[0030] 实施例5

[0031] 将 35.12g (0.08mol) 单体A、 9.09g (0.015mol) 单体B和 1.035g (0.005mol) 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸溶解在 500mL DMF中，充分搅拌溶解，加入 1.65g 引发剂偶氮二异丁腈，在 75°C 下反应，至反应体系的双键氢残余量小于 0.5% ，停止反应，将得到的溶液逐渐地加入过量的甲醇中沉淀，过滤干燥，得到胶状固体；

[0032] 将得到的固体加入到自身质量三倍的浓硫酸中，在 $0\sim 5^\circ\text{C}$ 下搅拌磺化 5h ，再 将得

到的固体用去离子水洗涤后,重新溶解到DMSO中,制得质量分数为10wt% 的溶液,使用流延浇铸法制得厚度为 $50 \pm 2 \mu\text{m}$ 的阳离子交换膜。

[0033] 实施例6

[0034] 将实施例5中单体A和单体B的摩尔量分别改为0.05mol和0.045mol,其他同实施例5保持一致,制得厚度为 $50 \pm 2 \mu\text{m}$ 的阳离子交换膜。

[0035] 实施例7

[0036] 将实施例5中单体A和单体B的摩尔量分别改为0.015mol和0.08mol,其他同实施例5保持一致,制得厚度为 $50 \pm 2 \mu\text{m}$ 的阳离子交换膜。

[0037] 表1实施例1-7得到的阳离子交换膜实验数据

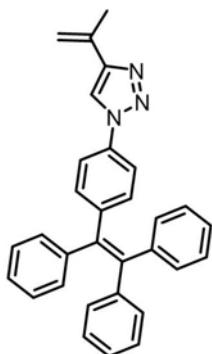
编号	膜厚度 (μm)	离子交换容 量 (mmol/g)	拉伸强 度(MPa)	断裂伸长率 (%)	100 个充放电 循环后钒电池 库伦效率 (%)
实施例 1	49.6	2.05	35.2	313	98.1
实施例 2	50.2	1.90	34.1	300	97.6
[0038] 实施例 3	50.1	1.75	32.0	295	96.9
实施例 4	49.2	2.13	31.2	288	97.9
实施例 5	48.9	1.97	29.5	284	97.8
实施例 6	51.0	2.15	34.1	310	98.2
实施例 7	50.9	2.34	31.2	294	98.9
Nafion®212	50.2	0.90	26.5	262	96.1

[0039] 从上表中实施例1-7可以看出,本发明所制备的离子交换膜相比于近似同等厚度的Nafion®212全氟磺酸离子交换膜具有较高的离子交换容量、机械性能和钒电池的库伦效率,通过实施例1-3可以看出,聚合物中2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的比例降低会提高离子交换膜的离子交换容量,但是并非2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的比例越低越好,这是因为如果没有2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸,单纯四苯乙烯大单体或(和)六苯基噻咯大单体的位阻都比较大,互相之间聚合的难度会提高,因此,本发明中的位阻小的2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸可以起到位阻调节的作用,有利于大单体的聚合。对于实施例4中六苯基噻咯大单体与2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸单体共聚也是基于此原因。从实施例5-7可以看出,在2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸组分不变的情况下,提高六苯基噻咯大单体的比例会在一定程度上提高制得的离子交换膜的离子交换容量,但是过高的六苯基噻咯大单体的比例会导致机械性能的降低,这可能是因为六苯基噻咯大单体的比例的提高使得分子链的柔顺性大幅度下降,聚合物结晶性能变差,导致机械性能的降低。

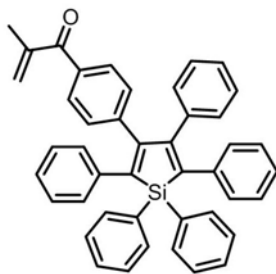
[0040] 本发明中通过将含有大量可磺化的苯环的单体引入到聚合物的主链,提高可用于离子交换基团的密度来大幅度提高离子交换容量,并且通过刚性的苯环结构来保证膜的机械性能。

[0041] 各实施例中涉及的单体A和B的结构式如下:

[0042]



单体A



单体B

[0043] 本发明中实施例仅提及了基于四苯基乙烯基和六苯基噻咯基的两种单体,这 仅为本发明的举例说明,并非局限于这两种单体,以上结合具体实施方式和具体 实施例对本发明的构思做了阐述。本领域人员在得到本发明的教导之后,很容易 想到对上述的技术细节进行变化或改进,这些均应包含在权利要求书所限定的范 围之内。