



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112909277 A

(43) 申请公布日 2021.06.04

(21) 申请号 202110063171.9

(22) 申请日 2021.01.18

(66) 本国优先权数据

202011636736.X 2020.12.31 CN

(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 江杉 王紫雪 宋清爽

李超

(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 8/02 (2016.01)

H01M 8/18 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种离子交换膜及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及离子交换膜领域,公开了一种离子交换膜及其制备方法和应用,适合于液流电池用离子交换膜尤其是钒电池用离子交换膜。通过对联苯乙烯二苯基二磺酸二钠进行预聚合、高度交联和磺化等步骤,合成具有较高的机械强度、有效酸含量、质子传导率和电池性能的离子交换膜,可以替代现有的离子交换膜应用于钒电池储能领域。本发明提供了一种非氟类型离子交换膜及其制备方法,原料来源广泛且廉价,有效控制成本,制备工艺相对简单,条件温和,适合于大规模的工业化生产。

1. 一种离子交换膜的制备方法,其特征在于,包含以下步骤:

S1:将联苯乙烯二苯基二磺酸二钠单体和过氧化苯甲酰引发剂溶解在极性高沸点溶剂中,制成单体质量分数为10wt%的溶液,在惰性气体氛围中75℃条件下进行预聚合15-90min,冷却至室温,得到预聚体溶液;

S2:向上述预聚体溶液中加入交联剂二乙烯基苯,充分混合均匀后,将所得溶液倾倒在光滑的水平玻璃板上,在50-100℃下烘干溶剂,随后,在惰性气体氛围中,使用 γ 射线进行均匀辐照得到交联成型后的膜材料;

S3:在常温下,将步骤S2得到的膜材料放在过量的浓度大于95%的浓硫酸中进行表面充分磺化处理,最后用稀硫酸和去离子水依次清洗,至洗涤液pH值成中性,得到离子交换膜。

2. 根据权利要求1所述的离子交换膜的制备方法,其特征在于,步骤S1中所述的极性高沸点溶剂为N,N'-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基乙酰胺和二甲基亚砷中的任一种。

3. 根据权利要求1所述的离子交换膜的制备方法,其特征在于,步骤S1中所述的联苯乙烯二苯基二磺酸二钠单体和过氧化苯甲酰引发剂的质量比为200:1。

4. 根据权利要求1所述的离子交换膜的制备方法,其特征在于,步骤S1中所述的惰性气体为高纯氮气或氩气等不参与化学反应的气体。

5. 根据权利要求1所述的离子交换膜的制备方法,其特征在于,步骤S2中的交联剂二乙烯基苯的用量为联苯乙烯二苯基二磺酸二钠单体质量的1-10%。

6. 根据权利要求1所述的离子交换膜的制备方法,其特征在于,步骤S2中所述 γ 射线进行均匀辐照的剂量为500-50000Gray。

7. 如权利要求1-6所述的任一种方法制备的离子交换膜。

8. 如权利要求1所述的方法制备的离子交换膜在液流电池中的应用。

9. 如权利要求1所述的方法制备的离子交换膜在全钒液流电池中的应用。

一种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,涉及一种离子交换膜及其制备方法和应用,适合于液流电池用离子交换膜,尤其是钒电池用离子交换膜。

背景技术

[0002] 目前全钒液流储能电池用离子交换膜主要是使用美国杜邦公司生产的 Nafion® 系列全氟磺酸离子交换膜,这种膜在强氧化、强酸性条件下可以稳定存在,化学稳定性好并且离子传导率较高,但是这种膜的致命缺点就是其原材料来源不广,合成工艺复杂,条件苛刻,造成膜成本较高,就以目前全钒液流电池中最常使用的 Nafion 212 膜来说,其单价为 300-400 美元/平方米,在组装的成品电堆中,膜材料占总材料的成本约 30-40%,这在很大程度上限制了全钒液流电池电堆的成本下降空间,使得其在储能电池领域没有多少价格优势。因此制备开发成本低廉且性能较高的离子交换膜成为此领域的重要课题。

[0003] 与含氟材料相比,非氟材料具有无可比拟的成本优势。目前大量研究人员已经开始从事非氟离子交换膜方面的开发研究工作,已研发的全钒液流电池用非氟类型的离子交换膜主要有聚芳醚酮、聚芳醚砜、聚酰亚胺等一类的主链具有一定刚性,苯环上带有离子交换基团的离子交换膜。但是这些膜主要为线性聚合物分子组成,且苯环上可供磺化的位置有限,因此限制了其机械强度和有效酸含量的提升,从而进一步限制膜质子传导率和电池性能的提高。

发明内容

[0004] 为了克服现有技术的不足,本发明提供一种离子交换膜及其制备方法和应用,所使用联苯乙烯二苯基二磺酸二钠和过氧化苯甲酰引发剂、二乙烯基苯交联剂作为原材料,原料来源广泛,成本可控,所合成的膜具有较高的机械强度、有效酸含量、质子传导率和电池性能。

[0005] 本发明技术方案如下,一种离子交换膜的制备方法,包含以下步骤:

[0006] S1:将联苯乙烯二苯基二磺酸二钠单体和过氧化苯甲酰引发剂溶解在极性高沸点溶剂中,制成单体质量分数为 10wt% 的溶液,在惰性气体氛围中在 75℃ 条件下进行预聚合 15-90min,冷却至室温,得到预聚体溶液;

[0007] S2:向上述预聚体溶液中加入交联剂二乙烯基苯,充分混合均匀后,将所得溶液倾倒在光滑的水平玻璃板上,在 50-100℃ 下烘干溶剂,随后,在惰性气体氛围中,使用 γ 射线进行均匀辐照得到交联成型后一定厚度的膜材料;

[0008] S3:在常温下,将步骤 S2 得到的膜材料放在过量的浓度大于 95% 的浓硫酸中进行表面充分磺化处理,最后用稀硫酸和去离子水依次清洗,至洗涤液 pH 值成中性,得到本发明所述的离子交换膜。

[0009] 进一步的,步骤 S1 中所述的极性高沸点溶剂为 N,N'-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基乙酰胺和二甲基亚砷中的任一种,使用这几种不同沸点的溶剂,对应步骤 S2 中烘干溶剂的

温度在50-100℃范围内调整；

[0010] 进一步的,步骤S1中所述的联苯乙烯二苯基二磺酸二钠单体和过氧化苯甲酰引发剂的质量比为200:1;

[0011] 进一步的,步骤S1中所述的惰性气体为高纯氮气(N₂)或氩气(Ar)等不参与化学反应的气体,在本发明中不做具体限定;

[0012] 进一步的,步骤S2中,交联剂二乙烯基苯的用量为步骤S1中联苯乙烯二苯基二磺酸二钠单体质量的1-10%;

[0013] 进一步的,步骤S2中所述 γ 射线进行均匀辐照的剂量为500-50000Gray;

[0014] 在本发明中,所制备离子交换膜的厚度可以通过单体与交联剂投入量和水平光滑玻璃板有效面积等参数根据实际经验调整,其具体厚度根据实际应用确定,在此不做要求。

[0015] 本发明的另一个目的是请求保护上述方法制备的离子交换膜,通过对联苯乙烯二苯基二磺酸二钠进行预聚合、高度交联和磺化等步骤,合成具有较高的机械强度、有效酸含量、质子传导率和电池性能的离子交换膜。

[0016] 本发明的第三个目的是请求保护上述方法制备的离子交换膜在液流电池中的应用,特别是在全钒液流电池中的应用。

[0017] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0018] (1) 本发明提供了一种非氟离子交换膜及其制备方法,原料来源广泛且廉价,有效控制成本,制备工艺相对简单,条件温和,适合于大规模的工业化生产;

[0019] (2) 本发明所制备的离子交换膜采用含有较多苯环的原料单体和交联剂作为母体,可以使膜本体进行充分磺化,引入较多的磺酸基团,从而显著提高膜的有效酸含量和质子传导率,并且由于交联结构的存在,使得该膜具有较高的机械强度,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

[0020] 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。以下实施例更加详细地描述了本发明中一种离子交换膜及其制备方法,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。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。

[0021] 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;

[0022] 离子膜的有效酸含量的测试参照标准GB/T 20042.3-2009《质子交换膜燃料电池第3部分:质子交换膜测试方法》中离子交换容量部分的测试方法,利用酸碱滴定原理测试,所得结果表示的单位为mmol/g,表示单位质量膜中所包含的离子交换基团摩尔量;

[0023] 离子膜的质子传导率的测试按照标准GB/T 20042.3-2009《质子交换膜燃料电池第3部分:质子交换膜测试方法》中的测试方法执行;

[0024] 离子膜的拉伸强度的测试参照标准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;

[0025] 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 ,使用四川江油润生石墨毡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 。

[0026] 实施例1

[0027] 一种离子交换膜的制备方法;

[0028] 将 200g 联苯乙烯二苯基二磺酸二钠单体和 1g 过氧化苯甲酰引发剂溶解在 $\text{N,N}'$ -二甲基甲酰胺溶剂中,制成单体质量分数为 $10\text{wt}\%$ 的溶液,在惰性气体氛围中在 75°C 条件下进行预聚合 30min ,冷却至室温,得到预聚体溶液;

[0029] 向该预聚体溶液中加入 10g 交联剂二乙烯基苯(单体质量的 5%)充分混合均匀后,将所得溶液倾倒在光滑的水平玻璃板上,在 50°C 下烘干溶剂,随后,在惰性气体氛围中,使用剂量为 6750Gray 的 γ 射线进行均匀辐照得到交联成型后的膜材料;

[0030] 最后在室温下,得到的膜材料放在过量的浓度大于 95% 的浓硫酸中进行表面充分磺化处理,最后用稀硫酸和去离子水依次清洗,至洗涤液 pH 值成中性,得到本发明所述的厚度为 $50\pm 3\mu\text{m}$ 的离子交换膜。

[0031] 实施例2

[0032] 一种离子交换膜的制备方法;将实施例1中的预聚合时间由 30min 改为 15min ,其他条件保持不变,制得厚度为 $50\pm 3\mu\text{m}$ 的离子交换膜。

[0033] 实施例3

[0034] 一种离子交换膜的制备方法;将实施例1中的预聚合时间由 30min 改为 60min ,其他条件保持不变,制得厚度为 $50\pm 3\mu\text{m}$ 的离子交换膜。

[0035] 实施例4

[0036] 一种离子交换膜的制备方法;将实施例1中的预聚合时间由 30min 改为 90min ,其他条件保持不变,制得厚度为 $50\pm 3\mu\text{m}$ 的离子交换膜。

[0037] 实施例5

[0038] 一种离子交换膜的制备方法;将实施例1中的交联剂二乙烯基苯的质量改为 2g (单体质量的 1%),其他条件保持不变,制得厚度为 $50\pm 3\mu\text{m}$ 的离子交换膜。

[0039] 实施例6

[0040] 一种离子交换膜的制备方法;将实施例1中的交联剂二乙烯基苯的质量改为 10g (单体质量的 10%),其他条件保持不变,制得厚度为 $50\pm 3\mu\text{m}$ 的离子交换膜。

[0041] 实施例7

[0042] 一种离子交换膜的制备方法;将实施例1中的 γ 射线辐照剂量改为 500Gray ,其他条件保持不变,制得厚度为 $50\pm 3\mu\text{m}$ 的离子交换膜。

[0043] 实施例8

[0044] 一种离子交换膜的制备方法;将实施例1中的 γ 射线辐照剂量改为 17500Gray ,其他条件保持不变,制得厚度为 $50\pm 3\mu\text{m}$ 的离子交换膜。

[0045] 实施例9

[0046] 一种离子交换膜的制备方法;将实施例1中的 γ 射线辐照剂量改为 50000Gray ,其他条件保持不变,制得厚度为 $50\pm 3\mu\text{m}$ 的离子交换膜。

[0047] 实施例10

[0048] 一种离子交换膜的制备方法;将实施例1中的溶剂由N,N'-二甲基甲酰胺改为N,N'-二甲基乙酰胺,烘干溶剂的温度变为70℃,其他条件保持不变,制得厚度为50±3um的离子交换膜。

[0049] 实施例11

[0050] 一种离子交换膜的制备方法;将实施例1中的溶剂由N,N'-二甲基甲酰胺改为二甲基亚砜,烘干溶剂的温度变为100℃,其他条件保持不变,制得厚度为50±3um的离子交换膜。

[0051] 将本发明实施例1-10制备的离子交换膜和美国杜邦公司开发的Nafion®212膜进行物理性能测试和液流电池性能测试(以全钒液流电池为例),测试结果如表1所示。

[0052] 表1实施例1-8所制备的离子交换膜的性能数据

编号	膜实测厚度 (μm)	拉伸强度 (MPa)	有效酸含量 (mmol/g)	质子传导率 (mS/cm)	电压效率 (%)
实施例 1	49.9	50.6	2.56	75.3	91.9
实施例 2	52.0	46.9	2.54	75.2	91.0
[0053] 实施例 3	50.5	54.3	2.54	77.1	91.9
实施例 4	51.0	45.2	2.56	76.5	91.2
实施例 5	50.4	46.5	2.32	68.1	89.6
实施例 6	50.6	54.8	2.86	86.5	92.6
实施例 7	48.9	43.2	2.13	52.3	88.9
实施例 8	49.6	54.8	2.63	78.6	91.9
[0054] 实施例 9	51.0	58.6	2.72	82.1	92.1
实施例 10	51.2	50.7	2.55	75.0	91.3
实施例 11	50.6	49.9	2.57	75.4	91.3
Nafion®212	51.2	23.5	0.89	5.1	87.2

[0055] 从表1中可以看出,本发明所制备的离子交换膜具有较高机械强度和有效酸含量,使得膜自身具有较高的质子传导率。较高的质子传导率有利于降低离子交换膜在电池充放电过程的膜面电阻,会在一定程度上提高电池的电压效率。

[0056] 本发明中所使用的单体联苯乙烯二苯基二磺酸二钠单体自身具有两个可供聚合反应的碳碳双键,其在第一步预聚合过程中会发生分子间的聚合交联反应,再加上后加入的二乙烯基苯交联剂,使得其交联程度进一步提高,高度交联的离子交换膜增加了膜自身的机械强度,使得其强度性能远远高于作为参照的Nafion®212离子交换膜。

[0057] 从实施例1-4的对比实验和实施例1,5和6的对比实验分别可以看出,预聚合过程的时间长短和交联剂二乙烯基苯的用量对最终膜的拉伸性能都有一定程度的影响,这说明

预聚合过程分子自身的本体交联和交联剂交联过程在最终拉伸强度起到重要作用;从实施例1,7-9可以看出,在相同条件下, γ 射线辐照剂量越大,二乙烯基苯交联作用越充分,使得最终膜的强度有所提高;除此之外,从实施例1,5和6可以看出,交联剂二乙烯基苯用量增多会提高膜的有效酸含量和质子电导率,这是由于交联剂的增多使得可供磺化的位点增加,从而使得膜上磺酸基团数量的增加。

[0058] 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。