



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117417496 A

(43) 申请公布日 2024.01.19

(21) 申请号 202311044892.0 C08L 23/12 (2006.01)
(22) 申请日 2023.08.18 C08L 23/06 (2006.01)
(71) 申请人 大连融科储能技术发展有限公司 C08L 27/06 (2006.01)
地址 116023 辽宁省大连市高新技术产业 H01M 8/0273 (2016.01)
园区信达街22号 H01M 8/0284 (2016.01)
(72) 发明人 李全龙 陶媛媛 仇进国 刘宗浩
王世宇 姜竹婷 钱金宝 孙佳汉
张磊 鲁志颖 吕晨光 张雅薇
(74) 专利代理机构 大连智高专利事务所(特殊
普通合伙) 21235
专利代理师 胡景波
(51) Int. Cl.
C08F 292/00 (2006.01)
C08F 230/08 (2006.01)
C08L 51/10 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种提高树脂疏水性的添加剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于液流电池领域,公开了一种提高树脂疏水性的添加剂及其制备方法和应用,在惰性气体氛围中,将疏水性气相二氧化硅用分散机充分分散到丙酮中,逐滴加入乙烯基三氯硅烷并充分混合,缓慢滴加去离子水,40-50℃下充分反应,直至析出的固体数量不再增加,过滤干燥;将过滤干燥后的固体溶解于三氯甲烷中,在机械搅拌下,加入热分解型引发剂,并在其引发温度5-15℃以上进行充分反应,至反应结束,再将反应体系滴加到过量的去离子水中,将得到的沉淀收集起来并充分干燥,用研磨机研磨使其粒径小于100nm,即为本发明所述的提高树脂疏水性的添加剂。本发明所提供的添加剂材料原料成本较为低廉,来源广泛,制备方法简单,适合规模化工业生产 and 应用。

1. 一种提高树脂疏水性的添加剂的制备方法,其特征在于,包含以下步骤:

(1) 在惰性气体氛围中,将疏水性气相二氧化硅用分散机充分分散到丙酮中,逐滴加入乙烯基三氯硅烷并充分混合,缓慢滴加去离子水,在40-50℃下,充分反应,直至析出的固体数量不再增加,过滤干燥;

(2) 将过滤干燥后的固体溶解于三氯甲烷中,在机械搅拌下,加入热分解型引发剂,并在热分解型引发剂引发温度5-15℃以上进行充分反应,至反应结束,再将反应体系滴加到过量的去离子水中,将得到的沉淀收集起来并充分干燥,用研磨机研磨使其粒径小于100nm。

2. 如权利要求1所述的提高树脂疏水性的添加剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中疏水性气相二氧化硅与乙烯基三氯硅烷的质量比为(0.1-1):1。

3. 如权利要求1所述的提高树脂疏水性的添加剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中去离子水与乙烯基三氯硅烷的质量比为(3-6):1。

4. 如权利要求1所述的提高树脂疏水性的添加剂的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述热分解型引发剂为偶氮类引发剂或过氧化物类引发剂。

5. 如权利要求4所述的提高树脂疏水性的添加剂的制备方法,其特征在于,所述偶氮类引发剂为偶氮二异丁腈或偶氮二异庚腈。

6. 如权利要求4所述的提高树脂疏水性的添加剂的制备方法,其特征在于,所述过氧化物类引发剂为过氧化苯甲酰。

7. 一种提高树脂疏水性的添加剂,其特征在于,按权利要求1-6任意一项权利要求所述的制备方法制备而成。

8. 一种提高树脂疏水性的添加剂的应用,其特征在于,按权利要求1-6任意一项权利要求所述的制备方法制备而成的添加剂在水系液流电池电极框中的应用。

9. 一种提高树脂疏水性的添加剂的应用,其特征在于,所述水系液流电池包括但不限于全钒液流电池、铁铬液流电池、锌溴液流电池。

10. 一种提高树脂疏水性的添加剂的应用,其特征在于,按权利要求1-6任意一项权利要求所述的制备方法制备而成的添加剂按照1-5%的质量掺量,添加到制备水系液流电池电极框的树脂材料中,混合均匀后得到预混物料,将混匀后的物料投入双螺杆挤出机进行充分熔融、密炼均化后挤出造粒,进而用于水系液流电池电极框生产中。

一种提高树脂疏水性的添加剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及液流电池领域,涉及一种提高树脂疏水性的添加剂及其制备方法和应用,特别是在水系液流电池电极框中的中的应用。

背景技术

[0002] 电极框在液流电池电堆中起到镶嵌正负极电极和固定隔膜、双极板的作用,与此同时,还具有电解液的流入和流出通道,以及均匀分配电解液到电极材料中的作用,因此电极框材料是液流电池电堆中十分重要的部件。在液流电池中,电解液通常具有强酸/碱性、强氧化性/还原性、含有卤素离子等性能,使得与电解液接触的材料需要具有较强的耐腐蚀性。考虑到对电极框材料的耐腐蚀性要求,目前使用的电极框材料主要以PP、PE、PVC树脂材料为基材(其他树脂材料如PET、PS、PMMA和PC等在短时间内就无法保证其耐腐蚀性能),通过注塑成型或雕刻成型等方式制备而成,尽管这些树脂制备的电极框材料在相对短时间内可以满足液流电池的要求,但是在电解液中更长的时间维度下,其耐久性仍无法满足要求(表面被腐蚀、机械强度下降等)。通常情况,含氟树脂材料(PVF、PVDF、PCTFE、PTFE等)具有较高的耐腐蚀性能,但是价格昂贵,而电极框在电堆中用量较大,使得成本较高,这在很大程度上限制了含氟树脂的使用,因此,进一步提高电极框材料的耐久性,拓展电极框材料的材质范围,同时保证较低的成本是该领域的研究主要方向之一。

发明内容

[0003] 本发明技术方案如下:

[0004] 一种提高树脂疏水性的添加剂的制备方法,包含以下步骤:

[0005] (1) 在惰性气体氛围中,将疏水性气相二氧化硅用分散机充分分散到丙酮中,逐滴加入乙烯基三氯硅烷并充分混合,缓慢滴加去离子水,在40-50℃下,充分反应,直至析出的固体数量不再增加,过滤干燥;

[0006] (2) 将过滤干燥后的固体分散/溶解于三氯甲烷中,在机械搅拌下,加入热分解型引发剂,并在热分解型引发剂引发温度5-15℃以上进行充分反应,至反应结束,再将反应体系滴加到过量的去离子水中,将得到的沉淀收集起来并充分干燥,用研磨机研磨使其粒径小于100nm,即为本发明所述的提高树脂疏水性的添加剂。

[0007] 进一步的,步骤(1)中,惰性气体指不参与反应的保护性气体,如氮气、氩气等,在此不做限制;

[0008] 进一步的,步骤(1)中丙酮是提供分散疏水性气相二氧化硅和乙烯基三氯硅烷反应的介质或场所,其用量基本不会对最终结果有影响,在此不做限定;

[0009] 进一步的,所述步骤(1)中疏水性气相二氧化硅与乙烯基三氯硅烷的质量比为(0.1-1):1;去离子水与乙烯基三氯硅烷的质量比为(3-6):1;

[0010] 进一步的,所述步骤(2)中,所述热分解型引发剂为偶氮类引发剂(如偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈等)或过氧化物类引发剂(如过氧化苯甲酰等),具体种类不做限定。

[0011] 进一步的,步骤(2)中确定反应结束的标志的方法可以参照专利CN111162300B中所述双键氢残余量的检测方法来进行判断。

[0012] 本发明的另一个目的是保护上述方法制备的可以提高树脂疏水性添加剂。

[0013] 本发明的第三个目的是保护上述方法制备的可以提高树脂疏水性的添加剂在水系液流电池电极框中的应用。将本发明所述的提高树脂疏水性添加剂按照1-5%的质量掺量,添加到制备水系液流电池电极框的树脂材料中,混合均匀后得到预混物料,将混匀后的物料投入双螺杆挤出机进行充分熔融、密炼均化后挤出造粒,进而用于水系液流电池电极框生产中。所述水系液流电池包括但不限于全钒液流电池、铁铬液流电池、锌溴液流电池等。所述电极框可使用含有本发明所述添加剂的树脂通过注塑成型或平板雕刻成型等方式制备而成,电极框具体结构根据实际电堆结构设计决定,在此不赘述。

[0014] 本发明的发明点是:本发明制备的提高树脂疏水性的添加剂的制备方法中,通过乙烯基三氯硅烷与疏水性气相二氧化硅在去离子水的作用下,通过化学键合生成具有疏水性气相二氧化硅和乙烯基结构的组合体,再通过热分解引发聚合的方式,形成具有树脂结构和疏水性结构的添加剂材料,将该添加剂材料分散到制备电极框的树脂材料中,既可以保证添加剂与树脂材料的相容性,也可以保证所制备的电极框材料具有良好的表观疏水性,即水系电解液滴加到电极框表面具有较大的接触角,呈现典型的“荷叶效应”。正因为本发明所述的添加剂提高树脂疏水性的作用,使得水系液流电池电解液难以渗透进入到电极框材料内部,提高了电极框在电解液中的耐腐蚀性和耐久性。与此同时,本发明所述的添加剂可以提高其他在电解液中耐腐蚀性能较差的树脂材料的耐腐蚀性和耐久性,拓展液流电池电极框树脂材料类型和来源。

[0015] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0016] (1) 本发明提供了一种提高树脂疏水性的添加剂,其制备方法和在水系液流电池电极框中的应用,所制备的电极框表面具有非常高的疏水性,水系电解液在电极框表面具有较大的接触角,呈现典型的荷叶效应,使得水系电解液难以渗透进入电极框材料内部造成腐蚀,从而提高电极框材料的耐电解液腐蚀性和耐久性。

[0017] (2) 将本发明所制备的添加剂添加到树脂材料中,既可以提高现有材质电极框(PP、PE和PVC)的表观疏水性和耐腐蚀性能,也可以提高其他材质树脂材料(如PET、PS、PMMA、PC等)的表观疏水性和耐腐蚀性能,使得其他材质树脂可以应用于水系液流电池电极框材料的生产中,进而拓展了水系液流电池电极框材质来源。

[0018] (3) 本发明所提供的添加剂材料原料成本较为低廉,来源广泛,制备方法简单,适合规模化工业生产和应用。

具体实施方式

[0019] 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提高树脂疏水性的添加剂,其制备方法和在水系液流电池电极框中的应用,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。

[0020] 实施例1

[0021] 在氮气氛围中,将100g疏水性气相二氧化硅用分散机充分分散到1500mL丙酮中,逐滴加入1000g乙烯基三氯硅烷并充分混合。缓慢滴加3000g去离子水,在45℃下,充分反应,直至析出的固体数量不再增加,过滤干燥。

[0022] 将过滤干燥后的固体分散/溶解于1000mL三氯甲烷中,在机械搅拌下,加入偶氮二异丁腈,在70℃下加热引发反应,直至反应结束,再将反应体系滴加到过量的去离子水中,将得到的沉淀收集起来并充分干燥,用研磨机研磨使其粒径小于100nm,即为本实施例所述的可以提高树脂疏水性添加剂。

[0023] 实施例2

[0024] 在氮气氛围中,将500g疏水性气相二氧化硅用分散机充分分散到1500mL丙酮中,逐滴加入1000g乙烯基三氯硅烷并充分混合。缓慢滴加4500g去离子水,在45℃下,充分反应,直至析出的固体数量不再增加,过滤干燥。

[0025] 将过滤干燥后的固体分散/溶解于2000mL三氯甲烷中,在机械搅拌下,加入偶氮二异丁腈,在70℃下加热引发反应,直至反应结束,再将反应体系滴加到过量的去离子水中,将得到的沉淀收集起来并充分干燥,用研磨机研磨使其粒径小于100nm,即为本实施例所述的可以提高树脂疏水性添加剂。

[0026] 实施例3

[0027] 在氮气氛围中,将1000g疏水性气相二氧化硅用分散机充分分散到2500mL丙酮中,逐滴加入1000g乙烯基三氯硅烷并充分混合。缓慢滴加6000g去离子水,在45℃下,充分反应,直至析出的固体数量不再增加,过滤干燥。

[0028] 将过滤干燥后的固体分散/溶解于2000mL三氯甲烷中,在机械搅拌下,加入偶氮二异庚腈,在50℃下加热引发反应,直至反应结束,再将反应体系滴加到过量的去离子水中,将得到的沉淀收集起来并充分干燥,用研磨机研磨使其粒径小于100nm,即为本实施例所述的可以提高树脂疏水性添加剂。

[0029] 将实施例1-3所制备的添加剂按照不同的掺量,在既有电极框材质(PP、PE和PVC)以及其他树脂材质(PET、PS、PMMA和PC)中添加,并制备成70mm×10mm×1mm样条样件,测试电解液在其表面的接触角、在浸泡电解液前后的重量变化和拉伸强度变化。

[0030] 在此,以典型全钒液流电池电解液为例进行实验说明,具体测试方法如下:将树脂材料样条浸入到全钒液流电池正极电解液储罐中,对全钒液流电池进行充放电循环,观察初始状态、1500循环和3000循环下树脂材料样条的重量变化情况和拉伸强度变化情况。

[0031] 在拉伸强度测试中,试样初始标距为50mm,以2mm/min的速度拉伸进行测试,每组数据进行七个样本实验,去掉最大值和最小值求取平均值作为最终结果;

[0032] 表1实施例1-3制备的添加剂材料的测试数据

| 树脂 | 添加剂来源 | 掺量 | 3.5 价电解液接触角 (°) | 初始拉伸强度 (MPa) | 1500 循环后平均拉伸强度 (MPa) | 3000 循环后平均拉伸强度 (MPa) | 1500 循环失重百分率 (%) | 3000 循环失重百分率 (%) |
|------------------------|-------|------|-----------------|--------------|----------------------|----------------------|------------------|------------------|
| AZ564 注塑级聚丙烯 | 实施例 1 | 0% | 88 | 35.2 | 31.2 | 26.4 | 0.9 | 1.9 |
| | | 1.0% | 116 | 34.6 | 30.6 | 29.6 | 0.6 | 1.1 |
| | | 2.5% | 152 | 34.3 | 34.1 | 33.6 | 0.3 | 0.6 |
| | | 5.0% | 141 | 32.6 | 32.4 | 31.9 | 0.4 | 0.7 |
| M80064 注塑级 HDPE | 实施例 1 | 0% | 84 | 33.1 | 30.2 | 26.9 | 0.8 | 1.6 |
| | | 2% | 126 | 32.6 | 31.6 | 29.6 | 0.3 | 0.9 |
| 2420D 低密度聚乙烯 (LDPE) | 实施例 1 | 0% | 89 | 29.3 | 28.6 | 25.1 | 1.1 | 2.1 |
| | | 2% | 130 | 28.9 | 28.7 | 28.0 | 0.5 | 1.0 |
| PR-G 聚氯乙烯 | 实施例 1 | 0% | 90 | 42.2 | 40.5 | 36.6 | 0.8 | 1.7 |
| | | 2% | 140 | 41.1 | 41.0 | 40.6 | 0.5 | 1.0 |
| KN100 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) | 实施例 2 | 0% | 76 | 80.0 | 70.3 | 55.0 | 3.6 | 6.8 |
| | | 2.5% | 132 | 76.5 | 74.6 | 70.1 | 1.1 | 1.9 |
| GPPS 152P 聚苯乙烯 | 实施例 2 | 0% | 72 | 49.8 | 45.1 | 39.6 | 5.9 | 9.6 |
| | | 3.0% | 145 | 48.9 | 48.2 | 47.3 | 1.2 | 2.1 |
| HT121 注塑级 PMMA | 实施例 3 | 0% | 81 | 60.2 | 51.3 | 39.6 | 6.8 | 12.3 |
| | | 2.0% | 123 | 58.1 | 57.6 | 55.2 | 0.9 | 1.7 |
| PC 2400 | 实施例 3 | 0% | 75 | 67.0 | 56.2 | 46.8 | 5.6 | 11.4 |
| | | 2.0% | 136 | 65.3 | 64.7 | 63.8 | 1.3 | 2.0 |

[0033] 从表1可以看出,本发明所述实施例,电解液在含有本发明添加剂的树脂样件上具有较大的接触角(一般大于120°),在较长寿命循环下,其拉伸强度变化和失重百分率变化较小,表现出优异的耐电解液腐蚀性能。在表1中还可以看到PP、PE和PVC材料与其他材料(PET、PS、PMMA或PC)相比在电解液中耐腐蚀性相对较好,而本发明中添加剂的加入使得其他类型的树脂复合材料耐腐蚀性能有大幅度提升,从而拓展了水系液流电池电极框树脂材料类型范围。

[0035] 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。