



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117065574 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 17

(21) 申请号 202311044899.2

C08F 212/36 (2006.01)

(22) 申请日 2023.08.18

C08F 8/36 (2006.01)

H01M 8/18 (2006.01)

(71) 申请人 大连融科储能技术发展有限公司

地址 116023 辽宁省大连市高新技术产业
园区信达街22号

(72) 发明人 李全龙 仇进国 刘宗浩 王世宇
陶媛媛 鲁志颖 张雅薇 胡伊宁
王良 汪平

(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.

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 71/82 (2006.01)

C08F 212/14 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种交联型含氟离子交换膜及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于离子交换膜领域,公开了一种交联型含氟离子交换膜及其制备方法和应用,苯乙烯磺酸和4-乙烯基苄基五氟苯酚醚在惰性气体氛围中进行预聚合,惰性气体氛围中加入二乙烯基苯,将其倒入光滑的水平槽中进行原位交联聚合反应;蒸发除掉体系中的溶剂,得到预制离子交换膜;充分磺化后依次用0.5-1mol/L稀硫酸和去离子水洗涤至洗涤液pH值呈中性,常温自然晾干。本发明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;具有良好机械性能和较高钒电池效率,优异的耐久性或耐腐蚀性等性能,可以替代现有的离子交换膜应用于液流电池储能领域。

1. 一种交联型含氟离子交换膜的制备方法,其特征是,包含以下步骤:

(1) 使用苯乙烯磺酸单体和4-乙炔基苄基五氟苯酚醚作为单体,在惰性气体氛围中通过溶液聚合方法进行预聚合,得到预聚体溶液;

(2) 在惰性气体氛围中向预聚体溶液加入交联剂二乙炔基苯,将其倒入光滑的水平槽中后,进行原位交联聚合反应,直至反应结束;

(3) 蒸发除掉体系中的溶剂,得到预制离子交换膜;

(4) 将预制离子交换膜置于过量磺化剂中进行充分磺化,然后依次用0.5-1mol/L稀硫酸和去离子水洗涤至洗涤液pH值呈中性,常温自然晾干,得到本发明所述交联型含氟离子交换膜。

2. 如权利要求1所述的交联型含氟离子交换膜的制备方法,其特征是,步骤(1)中苯乙烯磺酸单体与4-乙炔基苄基五氟苯酚醚单体的摩尔比为(0.5-5):1。

3. 如权利要求1所述的交联型含氟离子交换膜的制备方法,其特征是,二乙炔基苯的摩尔量与苯乙烯磺酸单体和4-乙炔基苄基五氟苯酚醚单体的总摩尔量之比为(1-5):20。

4. 如权利要求1所述的交联型含氟离子交换膜的制备方法,其特征是,所述的步骤(1)和步骤(2)中惰性气体为不参与化学反应的气体。

5. 如权利要求1所述的交联型含氟离子交换膜的制备方法,其特征是,步骤(2)中所述原位交联聚合反应结束是通过反应后的双键残余量按照 $<1\%$ 来判断。

6. 如权利要求5所述的交联型含氟离子交换膜的制备方法,其特征是,所述双键氢残余量的检测方法为:准确称取苯乙烯磺酸单体和4-乙炔基苄基五氟苯酚醚单体总质量的十分之一的1,3,5-三噁烷固体,1,3,5-三噁烷固体作为内标,不参与聚合反应,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0.6mL 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。

7. 如权利要求1所述的交联型含氟离子交换膜的制备方法,其特征是,步骤(3)中所述蒸发体系中的溶剂的温度为100-150 $^{\circ}\text{C}$ 。

8. 如权利要求1所述的交联型含氟离子交换膜的制备方法,其特征是,所述磺化剂为浓硫酸、氯磺酸或发烟硫酸中的一种。

9. 如权利要求1所述的交联型含氟离子交换膜的制备方法制备的离子交换膜。

10. 如权利要求1所述的交联型含氟离子交换膜的制备方法制备的离子交换膜在液流电池体系中的应用。

一种交联型含氟离子交换膜及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及离子交换膜领域,特别是一种交联型含氟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] 全钒液流电池用离子交换膜需要面对电解液的强酸、强氧化性以及含氯离子的环境,因此,对离子交换膜的耐腐蚀性能具有较高的要求。目前主要使用的离子交换膜为全氟磺酸离子交换膜(如美国杜邦公司生产的 Nafion® 系列等),这是由于全氟磺酸树脂分子中含有的氟原子具有较强的电负性,使得全氟磺酸树脂具有较高的耐腐蚀特性。但是,由于全氟磺酸树脂合成工艺复杂,生产成本较高,使得全氟磺酸离子交换膜的价格居高不下,这在很大程度上抬高了全钒液流电池电堆的制造成本。因此开发成本低廉的且具有优异耐腐蚀性能的离子交换膜材料是本领域研究的重点方向。为此,研究人员转向了非氟类型离子交换膜的研究,然而,无论是文献中介绍的性能较为优异的PBI离子交换膜以及SPEEK离子交换膜,其在在电解液中长时间的耐久性 or 耐腐蚀性仍不能满足全钒液流电池的预期寿命要求(通常为20年),这也说明了氟元素在离子交换膜的耐久性 or 耐腐蚀方面具有无可比拟的作用。

[0003] 既然制膜树脂中需要含氟组分,且需要降低树脂成本,那么开发一种成本低廉且含有氟元素,并且具有性能优异的离子交换膜材料成为了本领域研究的重要方向之一。

发明内容

[0004] 为了弥补现有离子交换膜材料在耐久性和耐化学腐蚀性能等方面的不足,本发明的发明点是:通过使用带苯乙烯结构的含氟单体和苯乙烯磺酸单体进行预聚合,随后引入交联剂二乙烯基苯,在光滑的水平玻璃槽中进行聚合反应后并烘干溶剂,得到预制离子交换膜,再将预制离子交换膜进行进一步磺化处理,得到本发明具有交联结构的含氟离子交换膜。本发明中所用单体和交联剂二乙烯基苯均具有苯乙烯结构单元,其竞聚率相近,共聚反应容易发生且含氟结构单元分布均匀,并且将得到的预制离子交换膜分子结构中的苯环进一步磺化,提高离子交换容量,有助于提高离子交换膜的质子传导率,降低膜电阻,另外,含氟结构的的存在具有较好的保护离子交换膜分子的碳氢主链的作用,使得本发明得到的离子交换膜具有十分优异的耐久性和耐化学腐蚀性能。

[0005] 本发明技术方案如下:

[0006] 一种交联型含氟离子交换膜的制备方法,包含以下步骤:

[0007] (1) 使用苯乙烯磺酸单体和4-乙烯基苄基五氟苯酚醚(4-vinylbenzyl pentafluorophenol ether, VBFP)作为单体,在惰性气体氛围中通过溶液聚合方法进行预聚合,得到预聚体溶液;

[0008] (2) 在惰性气体氛围中向预聚体溶液加入交联剂二乙烯基苯,将其倒入光滑的水平槽中后,进行原位交联聚合反应,直至反应结束;

[0009] (3) 蒸发除掉体系中的溶剂,得到预制离子交换膜;

[0010] (4) 将预制离子交换膜置于过量碘化剂中进行充分碘化,然后依次用0.5-1mol/L稀硫酸和去离子水洗涤至洗涤液pH值呈中性,常温自然晾干,得到本发明所述交联型含氟离子交换膜。

[0011] 进一步的,步骤(1)中苯乙烯磺酸单体与4-乙烯基苄基五氟苯酚醚(VBFP)单体的摩尔比为(0.5-5):1;在此值得说明的是,VBFP在单体中的占比需控制在上述范围是因为,当VBFP占比较低时,最终所制备的离子交换膜耐腐蚀性能会受到较大影响,当VBFP占比较高时,最终所制备的离子交换膜在接下来碘化工程中会受到含氟结构的干扰,使得碘化程度下降。

[0012] 进一步的,二乙烯基苯的摩尔量与苯乙烯磺酸单体和4-乙烯基苄基五氟苯酚醚(VBFP)单体的总摩尔量之比为(1-5):20。

[0013] 进一步的,所述的步骤(1)和步骤(2)中惰性气体为高纯氮气或氩气等不参与化学反应的气体,在本发明中不做具体限定。

[0014] 进一步的,步骤(2)中所述聚合反应的反应条件可以根据引发溶液聚合的实际情况确定,可以是偶氮类引发剂引发、氧化还原引发剂引发、 γ 射线辐照引发等方式,具体类型不做限制。

[0015] 值得说明的是,步骤(2)中所述原位交联聚合反应结束是通过反应后的双键残余量按照 $<1\%$ 来判断。

[0016] 所述双键氢残余量的检测方法:准确称取苯乙烯磺酸单体和4-乙烯基苄基五氟苯酚醚(VBFP)单体总质量的十分之一的1,3,5-三噁烷固体,1,3,5-三噁烷固体作为内标,不参与聚合反应,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0.6mL 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。反应结束判断亦可以采用其他方法,仅代表体系中单体完全参与反应,在此不做限定。

[0017] 进一步的,步骤(3)中所述蒸发体系中的溶剂的温度为100-150 $^{\circ}\text{C}$,可根据实际使用的溶剂进行蒸发温度的选择。

[0018] 进一步的,所述碘化剂为浓硫酸、氯磺酸或发烟硫酸中的一种。

[0019] 本发明的另一个目的是请求保护上述方法制备的交联型含氟离子交换膜。

[0020] 本发明第三个目的是请求保护所述的交联型含氟离子交换膜的应用,可以应用在所有钒液流电池体系,理论上也可以用在其他液流电池体系,在钒电池体系中可以提高膜的耐久性。

[0021] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0022] (1) 本发明提供了一种全新的交联型含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;

[0023] (2) 本发明所制备的交联型含氟离子交换膜具有良好机械性能和较高钒电池效率以及优异的耐久性或耐腐蚀性等性能,可以替代现有的离子交换膜应用于液流电池储能领域。

具体实施方式

[0024] 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交联型含氟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。

[0025] 本发明中所使用的4-乙基苄基五氟苯酚醚(VBFP)单体的合成方法参见文献Angew.Chem.Int.Ed.2005,44,5262-5265中的支持信息(Supporting Information)。

[0026] 离子膜的厚度由数显螺旋测微器进行测试,每个样品在不同位置测50个值求平均值;

[0027] 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;

[0028] 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,使用辽阳金谷炭材料股份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℃。

[0029] 在以下实施例中,乙醇/水混合溶剂不是必须的,可以换成其他溶剂,前提是可以把体系中的单体和交联剂完全溶解即可,在此,选用乙醇/水(质量比为50:50)的混合溶剂仅限举例。选用乙醇/水(质量比为50:50)的混合溶剂时,则单体(苯乙烯磺酸+VBFP)的总质量与乙醇/水混合溶剂的质量比为(1-2):10,使用溶剂时,比例会有变化,但基本不会影响最终实施例效果,因此未做限定。

[0030] 在以下实施例中,热分解型的引发剂偶氮二异丁腈作为代表进行举例说明,其典型用量为聚合单体总摩尔量的十分之一。

[0031] 实施例1

[0032] (1)将9.2g(0.05mol)苯乙烯磺酸单体和30g(0.1mol)VBFP单体溶解于400g乙醇/水混合溶剂中(质量比为50:50),加入热分解型引发剂偶氮二异丁腈2.46g(0.015mol),在氮气氛围中在70℃下预聚合3.5h,得到预聚体溶液;

[0033] (2)继续在氮气气体氛围中向上述预聚体溶液加入交联剂二乙烯基苯1.95g(0.015mol),然后将其倒入光滑的水平槽中后,继续在65℃下进行原位交联聚合反应,直至反应结束;

[0034] (3)在120℃下蒸发除掉体系中的溶剂,得到预制离子交换膜;

[0035] (4)将预制离子交换膜置于过量浓硫酸中进行充分磺化,然后依次用0.5-1mol/L稀硫酸和去离子水洗涤至洗涤液pH值呈中性,常温自然晾干,得到实施例所述厚度为50±3μm离子交换膜。

[0036] 在本实施例中,苯乙烯磺酸单体与VBFP单体的摩尔比为0.5:1,交联剂二乙烯基苯与单体总摩尔量的比为2:20。

[0037] 实施例2

[0038] 本实施例与实施例1的区别在于:苯乙烯磺酸单体的质量为46g(0.25mol),使苯乙

烯磺酸单体与VBFP单体的摩尔比为2.5:1。偶氮二异丁腈引发剂和交联剂二乙烯基苯按实施例1所述比例增加。

[0039] 实施例3

[0040] 本实施例与实施例1的区别在于:苯乙烯磺酸单体的质量为92g (0.50mol),使苯乙烯磺酸单体与VBFP单体的摩尔比为5:1。偶氮二异丁腈引发剂和交联剂二乙烯基苯按实施例1所述比例增加。

[0041] 实施例4

[0042] 本实施例与实施例2的区别在于:交联剂二乙烯基苯与单体总摩尔量的比为1:20,其他同实施例2保持一致。

[0043] 实施例5

[0044] 本实施例与实施例2的区别在于:交联剂二乙烯基苯与单体总摩尔量的比为5:20,其他同实施例2保持一致。

[0045] 对比例1

[0046] 本对比例与实施例2的区别的地方在于,不加入交联剂二乙烯基苯。

[0047] 对比例2

[0048] 本对比例与实施例2的区别的地方在于,不加入磺化剂对预制离子交换膜进行磺化,直接将预制离子交换膜依次用0.5-1mol/L稀硫酸和去离子水洗涤至洗涤液pH值呈中性,常温自然晾干,得到实施例所述厚度为 $50 \pm 3\mu\text{m}$ 离子交换膜。

[0049] 对比例3

[0050] 本对比例参照发明专利CN 112909277 A中实施例4进行制备。

[0051] 将本发明实施例1-5制备的交联型含氟离子交换膜、对比例1-3制备的离子交换膜及市售Nafion 212离子交换膜和Celtec PBI离子交换膜(德国巴斯夫),以全钒液流电池为例进行性能测试,测试结果如表1所示。

[0052] 表1实施例1-5、对比例1-3所制备的膜以及市售Nafion 212离子交换膜和Celtec PBI离子交换膜(德国巴斯夫)的性能数据

编号	膜实测厚度 (μm)	拉伸强度 (MPa)	钒电池效率 (%)		电压效率衰减 2%所需的循环数
			库仑效率	电压效率	
实施例 1	52	34.9	97.0	91.0	4621
实施例 2	49	35.2	96.4	91.6	4531
实施例 3	50	35.8	96.0	92.1	4665
实施例 4	49	30.2	96.5	91.6	4535
实施例 5	51	40.5	96.3	91.3	4756
对比例 1	51	25.3	96.0	91.1	4403
对比例 2	52	34.9	97.5	86.4	4502
对比例 3	51	45.2	96.8	91.2	1456
Nafion 212 膜	51	24.6	95.2	90.6	4546
Celtec 膜	410	30.2	98.0	84.2	1650

[0053] 从表1可以看出,本发明所制得的离子交换膜具有较好的拉伸强度,即具有较好的机械性能,这是因为本发明所合成的离子交换膜使用二乙烯基苯作为交联剂进行化学增强作用,对提高离子交换膜的机械性能具有良好的帮助,其拉伸强度可以直接通过实施例2、4和5以及对比例1的数据直接对比。从实施例1-3可以看出,随着VBFP的比例降低,膜的库仑效率下降,电压效率上升,说明VBFP在膜中的比例对最终膜的性能有重要影响。从电压效率衰减2%所需的循环数的数据来看,本发明所制备的离子交换膜具有较强的耐久性,其耐久性基本与Nafion 212全氟磺酸离子交换膜相当,并且远超过非氟膜(如Celtec PBI膜和对比例3膜),充分体现出发明所制备的离子交换膜具有优异的耐久性和耐腐蚀性能。

[0055] 全氟磺酸树脂(Nafion212原料)自身单体及树脂原料制备工艺复杂且苛刻,并且世界范围内仅少数几家公司具有生产能力,制备工艺本身的复杂性和行业的垄断性导致全氟磺酸树脂及其制备的离子交换膜的成本居高不下;

[0056] 非氟或部分含氟的材料其制备条件比全氟材料相对温和,并且本发明所使用的单体和原料来源广泛或可以通过相对简单的合成方法加以制备,技术路线成熟,因此具有显著的成本优势。

[0057] 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。