



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117164912 A

(43) 申请公布日 2023.12.05

(21) 申请号 202311186239.8

C08L 33/24 (2006.01)

(22) 申请日 2023.09.14

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

倪胜蓝 陶媛媛

(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.

C08J 5/22 (2006.01)

C08F 220/58 (2006.01)

C08F 220/38 (2006.01)

C08L 33/14 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种基于磺酸基甜菜碱的离子交换膜及其
制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及离子交换膜领域,公开了一种基于磺酸基甜菜碱的离子交换膜及其制备方法和应用:(1)使用磺酸基甜菜碱基单体和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸作为单体在偶氮类热分解型引发剂的作用下,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三聚氰酸三烯丙酯,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)蒸发体系中的溶剂,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。本发明合成原料价格便宜且合成路线成熟,制备工艺相对简单,条件温和,同时又可以保证离子交换膜的质子传导率和阻钒能力;具有良好机械性能和较高钒电池效率。

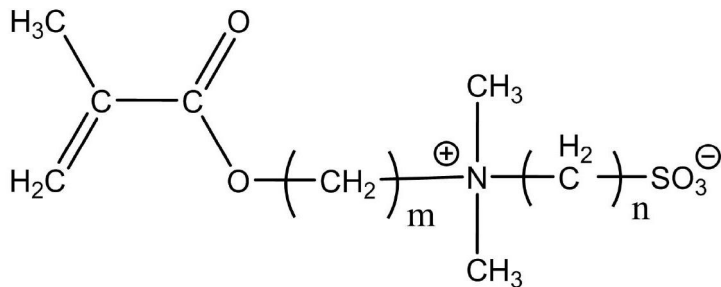
1. 一种基于磺酸基甜菜碱的离子交换膜的制备方法,其特征是,包含以下步骤:

(1) 使用磺酸基甜菜碱基单体和2-丙烯酸胺-2-甲基丙磺酸作为单体在偶氮类热分解型引发剂的作用下,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三聚氰酸三烯丙酯,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) 蒸发体系中的溶剂,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。

2. 根据权利要求1所述的基于磺酸基甜菜碱的离子交换膜的制备方法,其特征是,所述步骤(1)中磺酸基甜菜碱单体具有如式I所示的分子结构:



式 I

其中,m和n均为对应链段上亚甲基的重复单元数, $2 \leq m \leq 5$, $2 \leq n \leq 5$ 。

3. 根据权利要求1所述的基于磺酸基甜菜碱的离子交换膜的制备方法,其特征是,所述步骤(1)中磺酸基甜菜碱基单体与2-丙烯酸胺-2-甲基丙磺酸单体的摩尔比为(0.5-5):1;三聚氰酸三烯丙酯的摩尔量与磺酸基甜菜碱基单体和2-丙烯酸胺-2-甲基丙磺酸单体的总摩尔量之比为1:20。

4. 根据权利要求1所述的基于磺酸基甜菜碱的离子交换膜的制备方法,其特征是,步骤(1)中所述偶氮类热分解型引发剂为偶氮二异丁腈或偶氮二异庚腈。

5. 根据权利要求1所述的基于磺酸基甜菜碱的离子交换膜的制备方法,其特征是,所述的步骤(1)和步骤(2)中惰性气体为高纯氮气或氩气。

6. 根据权利要求1所述的基于磺酸基甜菜碱的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的反应温度为偶氮类热分解型引发剂分解温度以上5-10℃。

7. 根据权利要求1所述的基于磺酸基甜菜碱的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。

8. 根据权利要求1所述的基于磺酸基甜菜碱的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℃。

9. 根据权利要求1所述的基于磺酸基甜菜碱的离子交换膜的制备方法所制备的离子交换膜。

10. 根据权利要求1所述的基于磺酸基甜菜碱的离子交换膜的制备方法所制备的离子交换膜,其特征是,应用在所有钒液流电池体系。

一种基于磺酸基甜菜碱的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,特别是一种基于磺酸基甜菜碱的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系列全氟磺酸阳离子交换膜,这种膜具有较高的阳离子传导率,但是这种膜最初主要为应用于氯碱工业而设计开发,并非为全钒液流储能电池而开发设计,因此在本领域应用有一定的局限性,比如离子选择性较差,阻钒性能不佳,钒电池效率不高等劣势。这是由于Nafion膜或其他阳离子交换膜在传导质子的同时,也能在一定程度上传导带正电的钒离子,使得阳离子交换膜的阻钒性能较差。因此,制备一种适用于液流电池体系的具有较高性能的离子交换膜是本领域研究人员研究的重点方向之一。

发明内容

[0003] 为弥补现有技术的不足,本发明提供了一种基于磺酸基甜菜碱的离子交换膜及其制备方法和应用,这种方法的合成原料价格便宜且合成路线成熟,制备工艺相对简单,条件温和,同时又可以保证离子交换膜的质子传导率和阻钒能力。

[0004] 本发明的发明点是:通过使用具有两性离子结构的磺酸基甜菜碱类单体与带有磺酸基团的2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸单体组合搭配,即相当于在保证阳离子交换能力的基础上,引入带有部分排斥阳离子的季铵基团,可以在一定程度上减少钒迁移的现象,因此,磺酸基甜菜碱类单体与带有磺酸基团的2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸单体之间的比例选择是本发明技术方案十分重要的部分,与此同时,交联剂三聚氰酸三烯丙酯的加入使线性分子聚合成交联的空间网络结构,增加了分子结构的稳定性,提高了膜的机械强度。

[0005] 本发明技术方案如下:

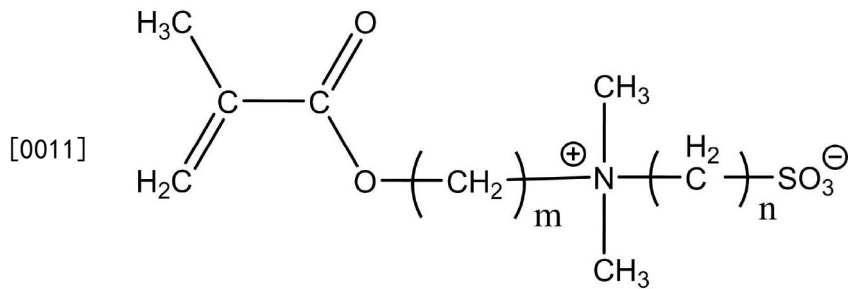
[0006] 一种基于磺酸基甜菜碱的离子交换膜的制备方法,包含以下步骤:

[0007] (1) 使用磺酸基甜菜碱基单体和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸作为单体在偶氮类热分解型引发剂的作用下,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三聚氰酸三烯丙酯,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) 蒸发体系中的溶剂,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,得本发明所述离子交换膜。

[0010] 进一步的,所述步骤(1)中磺酸基甜菜碱单体具有如式I所示的分子结构:



[0012] 式 I

[0013] 其中,m和n均为对应链段上亚甲基的重复单元数, $2 \leq m \leq 5, 2 \leq n \leq 5$;

[0014] 在此值得说明的是,本发明中所述磺酸基甜菜碱基单体为常见单体,具体结构可参考文献“Phosphorylcholine-containing polymers for biomedical applications, Anal. Bioanal. Chem. 2005, 381, 534-546”中的方法或其他方法合成,在此不赘述。

[0015] 所述步骤(1)中磺酸基甜菜碱基单体与2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸单体的摩尔比为(0.5-5):1;交联剂三聚氰酸三烯丙酯的摩尔量与磺酸基甜菜碱基单体和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸单体的总摩尔量之比为1:20。

[0016] 进一步的,步骤(1)中所述偶氮类热分解型引发剂为偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈等,在本发明中不做具体限定。

[0017] 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。

[0018] 进一步的,步骤(2)中所述原位交联聚合反应的反应温度为偶氮类热分解型引发剂分解温度以上5-10°C,在此未作限定,如偶氮二异丁腈分解温度为65°C,则反应温度可设置为70-75°C。

[0019] 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。

[0020] 所述双键氢残余量的检测方法:准确称取磺酸基甜菜碱基单体与2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸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。

[0021] 进一步的,步骤(3)中所述蒸发体系中的溶剂的温度为100-150°C,可根据实际使用的溶剂进行蒸发温度的选择。

[0022] 本发明的另一个目的是保护上述方法制备的基于磺酸基甜菜碱的离子交换膜。

[0023] 本发明第三个目的是请求保护所述的基于磺酸基甜菜碱的离子交换膜的应用,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,在钒液流电池储能中提高阻钒效率,提高电池性能。

[0024] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0025] (1)本发明提供了一种全新的基于磺酸基甜菜碱的离子交换膜及其制备方法,合

成原料价格便宜且合成路线成熟,制备工艺相对简单,条件温和,同时又可以保证离子交换膜的质子传导率和阻钒能力;

[0026] (2) 本发明所制备的基于磺酸基甜菜碱的离子交换膜较传统的阳离子交换膜相比具有较好的阻钒能力、良好机械性能和较高钒电池效率等性能,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

[0027] 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基于磺酸基甜菜碱的离子交换膜及其制备方法和应用,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。

[0028] 在本发明实施例中,m和n均为对应链段上亚甲基的重复单元数,其具体数值基本不会影响对应单体构成的离子交换膜的质子传导性能和阻钒性能,因此,在以下实施例中,取典型的 $m=2$ 、 $n=3$ 来进行阐述,在此命名为甲基丙烯酸磺酸基甜菜碱酯(Sulfobetaine Methacrylate, SBMA(2,3)),以下简称SBMA(2,3);

[0029] 在本发明实施例中,二甲基甲酰胺不是必须的,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,使用二甲基甲酰胺仅限举例。选用二甲基甲酰胺作为溶剂时,则单体(磺酸基甜菜碱基单体和2-丙烯酸胺-2-甲基丙磺酸单体)的总质量与溶剂二甲基甲酰胺的质量比为(0.1-0.3):1,使用溶剂时,比例会有变化,因此未做限定。

[0030] 在本发明实施例中,偶氮类引发剂的添加量为单体总摩尔量的十分之一,但这并不是必须的,可以根据实际要求有所调整。

[0031] 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;

[0032] 离子膜的拉伸强度测试参照标准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;

[0033] 离子膜的钒离子渗透系数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;

[0034] 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 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 。

[0035] 自放电时长的测试方法为:将单电池充电至1.55V,将单电池与电解液储罐之间的液路迅速断开,在搁置条件下(或无电流通过条件下)记录电池的OCV变化,当OCV下降至1.20V时,计算全过程的时间,即为自放电时长。

[0036] 实施例1

[0037] 将13.95g(0.05mol) SBMA(2,3)和22.1g(0.1mol) 2-丙烯酸胺-2-甲基丙磺酸单体溶解在360g二甲基甲酰胺中,加入2.46g(0.015mol) 偶氮二异丁腈引发剂,在氮气氛围中,

65℃下进行预聚反应1.5h,然后,向其中加入1.87g(0.0075mol)三聚氰酸三烯丙酯后,倾倒在光滑的玻璃水平槽中,在70℃下继续进行原位交联聚合反应,直至充分反应,再升高温度至120℃,烘干逐渐排出体系溶剂,再依次用0.5mol/L稀硫酸和去离子水洗涤至洗涤液pH值呈中性,晾干,得厚度为 $50 \pm 3 \mu\text{m}$ 离子交换膜。

[0038] 在本实施例中,SBMA(2,3)单体与2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸单体的摩尔比为0.5:1。

[0039] 实施例2

[0040] 本实施例与实施例1的区别在于:SBMA(2,3)单体的质量为41.85g(0.15mol),使SBMA(2,3)单体与2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸单体的摩尔比为1.5:1。偶氮二异丁腈引发剂按比例增加到4.11g(0.025mol),交联剂三聚氰酸三烯丙酯按比例增加到3.11g(0.0125mol),溶剂二甲基甲酰胺按比例增加。

[0041] 实施例3

[0042] 本实施例与实施例1的区别在于:SBMA(2,3)单体的质量为69.75g(0.25mol),使SBMA(2,3)单体与2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸单体的摩尔比为2.5:1。偶氮二异丁腈引发剂按比例增加到5.75g(0.035mol),交联剂三聚氰酸三烯丙酯按比例增加到4.36g(0.0175mol),溶剂二甲基甲酰胺按比例增加。

[0043] 实施例4

[0044] 本实施例与实施例1的区别在于:SBMA(2,3)单体的质量为97.65g(0.35mol),使SBMA(2,3)单体与2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸单体的摩尔比为3.5:1。偶氮二异丁腈引发剂按比例增加到7.39g(0.045mol),交联剂三聚氰酸三烯丙酯按比例增加到5.60g(0.0225mol),溶剂二甲基甲酰胺按比例增加。

[0045] 实施例5

[0046] 本实施例与实施例1的区别在于:SBMA(2,3)单体的质量为139.5g(0.5mol),使SBMA(2,3)单体与2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸单体的摩尔比为5:1。偶氮二异丁腈引发剂按比例增加到9.85g(0.06mol),交联剂三聚氰酸三烯丙酯按比例增加到7.47g(0.03mol)。

[0047] 对比例1

[0048] 本对比例与实施例3的区别的地方在于,不加入交联剂三聚氰酸三烯丙酯。

[0049] 将本发明实施例1-5制备的基于磺酸基甜菜碱的离子交换膜与对比例1制备的离子交换膜,以全钒液流电池为例进行性能测试,测试结果如表1所示。

[0050] 表1实施例1-5、对比例1所制备的膜以及市售Nafion 212膜的性能数据

编号	膜实测厚度 (μm)	最大拉伸强度 (MPa)	钒离子渗透系数 ($10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$)	自放电时长 (h)	钒电池效率 (%)		
					库仑效率	电压效率	能量效率
实施例 1	51	32.8	0.61	21.4	95.9	90.9	87.2
实施例 2	50	33.1	0.55	22.9	96.2	91.1	87.6
实施例 3	49	34.7	0.45	23.4	96.4	91.6	88.3
实施例 4	50	35.2	0.39	24.1	96.8	91.2	88.3
实施例 5	51	33.6	0.32	26.9	97.1	90.5	87.9
对比例 1	50	20.5	0.50	21.0	96.5	91.2	88.0
Nafion 212 膜	51	24.6	0.88	15.6	95.2	90.6	86.3

[0051] 从表1可以看出,相比于传统的Nafion212膜来说,本发明所制得的离子交换膜具有较高的拉伸强度,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三聚氰酸三烯丙酯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,并且从对比例1可以看出,不加交联剂对膜拉伸强度影响很大。从实施例1-5可以看出,随着离子交换膜中SBMA(2,3)单元的比例增加,离子交换膜的库仑效率有所提升,其钒离子渗透系数逐渐下降,说明甜菜碱SBMA(2,3)结构单元中季氨基的阻钒作用十分明显,但是电压效率有先升高后降低的趋势,说明在本发明所述离子交换膜中,甜菜碱结构单元含量并非越高越好,更高的甜菜碱结构单元含量在提升阻钒性能的同时,可能会在一定程度上抑制氢离子的传导,导致膜电阻在一定程度上增加,使得电压效率下降。因此,本发明中应当适当调整设置两种单体的比例,使得最终得到的离子交换膜具有更加优异的综合性能。

[0053] 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。