



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117343290 A

(43) 申请公布日 2024. 01. 05

(21) 申请号 202311639677.5

B01D 61/42 (2006.01)

(22) 申请日 2023.12.04

H01M 8/103 (2016.01)

(71) 申请人 宿迁时代储能科技有限公司

H01M 8/1032 (2016.01)

地址 223800 江苏省宿迁市宿迁高新技术  
产业开发区华山路67号

H01M 8/1072 (2016.01)

C25B 1/04 (2021.01)

C25B 13/08 (2006.01)

(72) 发明人 张超 吴淑玥 樊静秋 项瞻峰  
姚忠

(74) 专利代理机构 南京众联专利代理有限公司  
32206

专利代理师 王荷英

(51) Int. Cl.

C08G 61/12 (2006.01)

C08L 65/00 (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01)

B01J 41/13 (2017.01)

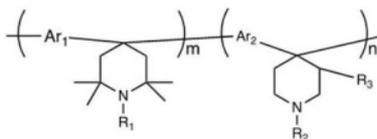
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

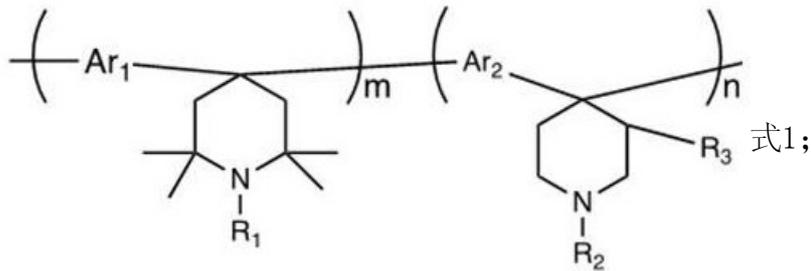
一种耐碱、耐氧化阴离子交换树脂及应用

(57) 摘要

本发明涉及一种耐碱、耐氧化阴离子交换树脂,该树脂具有如下通式结构单元,该结构包含具有较大空间位阻和给电子基团的碱性稳定哌啶单体与芳香单体的聚合物,包含具有抗氧化特性的四甲基哌啶单体与芳香单体的聚合物;该类聚合物树脂具有优异的耐碱和耐氧化稳定性,具有较高的阴离子导电性和机械稳定性,是良好的阴离子交换膜材料,可广泛应用于电解水制氢、燃料电池、液流电池、电渗析等领域。

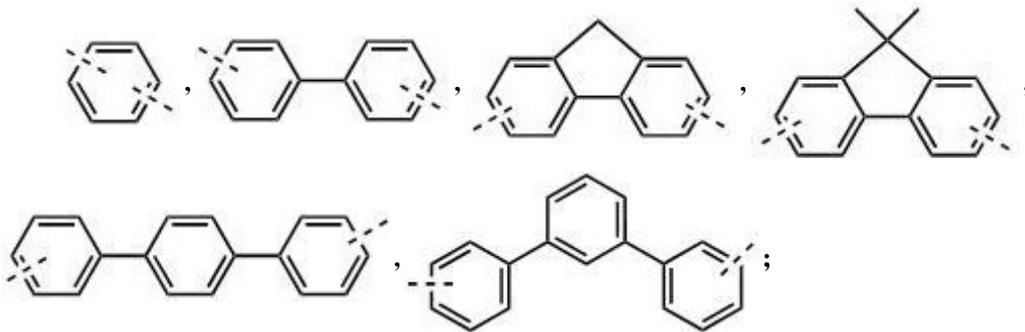


1. 一种耐碱、耐氧化阴离子交换树脂,其特征在于,所述阴离子交换树脂的结构式如式1所示:



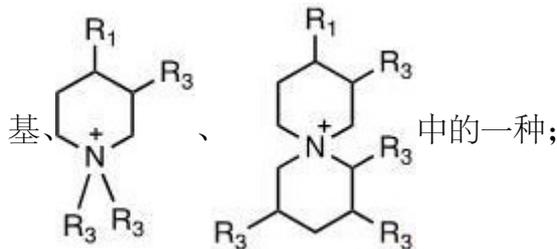
其中,m,n为聚合度,是整数且不为0;

Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>彼此独立地选自如下结构式的基团:



R<sub>1</sub>独立地为氢、羟基、氧、硫、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环丙基、异丙基、异丁基、叔丁基、环戊基、环己基、N,N,N-三甲基戊胺基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、环己氧基中的一种;

R<sub>2</sub>独立地为氢、羟基、氧、硫、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环丙基、异丙基、异丁基、叔丁基、环戊基、环己基、N,N,N-三甲基戊胺基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、环己氧基、



R<sub>3</sub>独立地为氢、甲基、乙基、丙基中的一种。

2. 一种如权利要求1所述的耐碱、耐氧化阴离子交换树脂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 聚合物主链的合成:将哌啶酮类单体和芳香族单体溶解于有机溶剂中,在0℃的温度下,滴加聚合催化剂,在该温度下继续反应12-48小时;将所得溶液缓慢倒入乙醇水溶液中;过滤得到固体,用水洗涤,并在室温下在碱性溶液中浸泡10-24小时;然后将产品过滤,用水洗涤,并在60℃真空下完全干燥;

(2) 聚合物的季铵化反应:将步骤(1)得到的干燥的聚合物溶解于有机溶剂中,加入季铵化试剂甲基碘,在60-80℃下反应24h进行季铵化反应,用乙醚洗涤、干燥,形成阳离子官能化聚合物;

(3) 阴离子交换膜的制备:将步骤(2)得到的阳离子官能化聚合物溶解于有机溶剂中,

倒在洁净的聚四氟乙烯膜盘内,在60℃真空干燥箱中干燥成膜;将制得的膜浸入碱性溶液中进行12-48小时的阴离子交换,然后浸入去离子水中12-24小时以除去残留的碱性溶液,最后得到耐碱、耐氧化的氢氧根型交换膜。

3. 根据权利要求2所述的一种耐碱、耐氧化阴离子交换树脂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述哌啶酮类单体为2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮、2,4-二甲基-1-哌啶酮、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶酮、N-甲基-1-哌啶酮中的任意两种;芳香族单体为苯、联苯、对三联苯、间三联苯、茚、9,9-二甲基茚中的一种或多种;所述有机溶剂为乙醇、二氯甲烷、三氯甲烷、二氯乙烷、四氯乙烷、四氯化碳、二甲基亚砜、乙醚中的一种;所述聚合催化剂为三氟乙酸、三氟甲磺酸、五氟乙磺酸、七氟丁酸中的一种或多种;所述碱性溶液为碳酸钾溶液、碳酸钠溶液、碳酸氢钠溶液、氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、氨水中的一种。

4. 根据权利要求2所述的一种耐碱、耐氧化阴离子交换树脂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中的所述的哌啶酮类单体与芳香族单体的摩尔比为1:1~5,其中1-哌啶酮与4-哌啶酮的摩尔比为1:1~2;所述有机溶剂与聚合催化剂的体积比为2~3:1,1-哌啶酮单体与有机溶剂的质量体积百分比为2%-4%,芳香族单体与有机溶剂的质量体积百分比为7%-29%,其中三氟乙酸与三氟甲磺酸的体积比为1:12~20;所述碱性溶液浓度为1~2M;所述碱性溶液为K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液。

5. 根据权利要求2所述的一种耐碱、耐氧化阴离子交换树脂的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,步骤(1)得到的干燥的聚合物与甲基碘的质量体积比为1:1~3;步骤(1)得到的干燥的聚合物与有机溶剂的质量体积百分比为5%-10%;所述有机溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、二氯乙烷、四氯乙烷、四氯化碳、二甲基亚砜、乙醚中的一种或多种。

6. 根据权利要求2所述的一种耐碱、耐氧化阴离子交换树脂的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,步骤(2)得到的阳离子官能化聚合物与有机溶剂的质量体积百分比为5%-10%;所述有机溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、二氯乙烷、四氯乙烷、四氯化碳、二甲基亚砜、乙醚中的一种或多种;所述碱性溶液为KOH溶液。

7. 一种如权利要求1所述的耐碱、耐氧化阴离子交换树脂在燃料电池中的应用,其特征在于,所述燃料电池包括碱性燃料电池;所述应用包括电解水制氢、燃料电池、液流电池、电渗析。

8. 一种如权利要求1所述的耐碱、耐氧化阴离子交换树脂在液流电池中的应用,其特征在于,所述液流电池包括全钒液流电池、有机液流电池、铁铬液流电池、锌溴液流电池。

9. 一种如权利要求2-6任一项所述的制备方法制备得到的耐碱、耐氧化阴离子交换树脂在燃料电池中的应用,其特征在于,所述燃料电池包括碱性燃料电池;所述应用包括电解水制氢、燃料电池、液流电池、电渗析。

10. 一种如权利要求2-6任一项所述的制备方法制备得到的耐碱、耐氧化阴离子交换树脂在液流电池中的应用,其特征在于,所述液流电池包括全钒液流电池、有机液流电池、铁铬液流电池、锌溴液流电池。

## 一种耐碱、耐氧化阴离子交换树脂及应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于燃料电池、电解槽、液流电池的氢氧根阴离子交换膜领域,具体涉及一种耐碱、耐氧化阴离子交换树脂膜的制备方法及应用。

### 背景技术

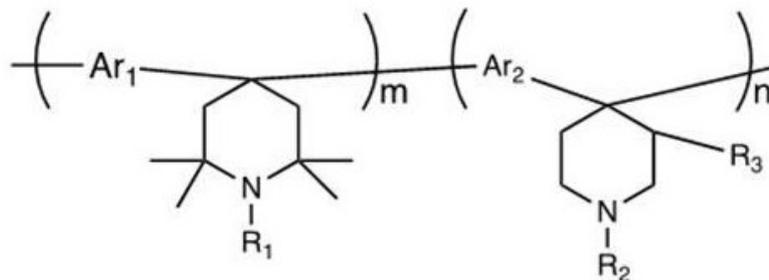
[0002] 氧化还原液流电池是一种新型能源转换装置,利用两极活性物质的氧化还原反应可进行充放电。由于其高效、清洁和安全等优势被广泛关注。在氧化还原液流电池中,阴离子交换膜将正极电解液与负极电解液分隔,实现了电池电解液的高效循环,是液流电池的重要组成部分。阴离子交换膜的离子电导率大,使得电池内阻小,从而有更高的电池效率;离子电流承载能力大,电池具有更大的电流,从而具有更高的功率;膜稳定的机械性等均有助于显著提高燃料电池性能。因此,阴离子交换膜的碱性稳定性、氢氧根离子传导性、尺寸稳定性和机械性能等限制着液流电池的发展和实际应用。另外,阴离子交换膜可以用于燃料电池,可以与非铂族金属的阳极和阴极催化剂一起工作,有助于降低电池制造成本。在阴离子交换膜主链中,无醚碳链更为稳定;在有机阳离子中,铵阳离子是常用的官能团,其中环状铵阳离子哌啶鎓表现出良好的耐碱性能,哌啶单体与芳香单体聚合物具有碱性稳定性,四甲基哌啶单体与芳香单体聚合物具有抗氧化特性。另外,由于功能性基团与主链间通过化学键键合,在电池运行过程中不易被洗掉或溶解,因此具有更高的稳定性。设计具有耐碱、耐氧化的阴离子交换膜对于电池的发展具有重要意义。

### 发明内容

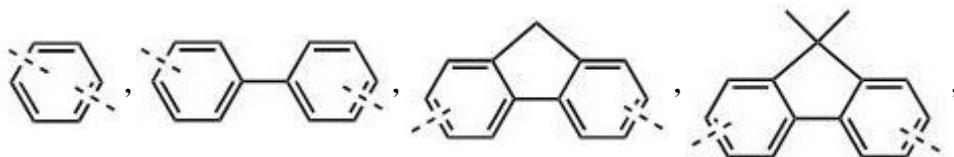
[0003] 为解决上述问题,本发明公开了一种耐碱、耐氧化阴离子交换树脂及其制备方法,将具有抗氧化的哌啶基团与芳香族单体结合,实现了耐碱、耐氧化性的增强。

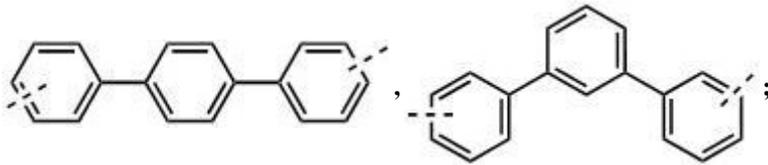
[0004] 为达到上述目的,本发明的技术方案如下:

本发明提供一种耐碱、耐氧化阴离子交换树脂,其特征在于该树脂具有如下通式结构单元:



[0005] 其中,Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>彼此独立地选自如下结构式的基团:





$R_1$ 独立地为氢、羟基、氧、硫、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环丙基、异丙基、异丁基、叔丁基、环戊基、环己基、N,N,N-三甲基戊铵基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、环己氧基；

$R_2$ 独立地为氢、羟基、氧、硫、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环丙基、异丙基、异丁基、叔丁基、环戊基、环己基、N,N,N-三甲基戊铵基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、环



$R_3$ 独立地为氢、甲基、乙基、丙基。

[0006] 本发明还提供一种耐碱、耐氧化阴离子交换树脂的制备方法,包括以下步骤:

(1) 聚合物主链的合成:将哌啶酮类单体和芳香族单体溶解于有机溶剂中,在 $0^{\circ}\text{C}$ 的温度下,滴加聚合催化剂,在该温度下继续反应12-48小时;将所得溶液缓慢倒入乙醇水溶液中;过滤得到固体,用水洗涤,并在室温下在碱性溶液中浸泡10-24小时;然后将产品过滤,用水洗涤,并在 $60^{\circ}\text{C}$ 真空下完全干燥;

(2) 聚合物的季铵化反应:将步骤(1)得到的干燥的聚合物溶解于有机溶剂中,加入季铵化试剂甲基碘,在 $60-80^{\circ}\text{C}$ 下反应24h进行季铵化反应,用乙醚洗涤、干燥,形成阳离子官能化聚合物;

(3) 阴离子交换膜的制备:将步骤(2)得到的阳离子官能化聚合物溶解于有机溶剂中,倒在洁净的聚四氟乙烯膜盘内,在 $60^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中干燥成膜;将制得的膜浸入碱性溶液中进行12-48小时的阴离子交换,然后浸入去离子水中12-24小时以除去残留的碱性溶液,最后得到耐碱、耐氧化的氢氧根型交换膜。

[0007] 进一步地,步骤(1)中,所述哌啶酮类单体为2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮、2,4-二甲基-1-哌啶酮、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶酮、N-甲基-1-哌啶酮中的任意两种;芳香族单体为苯、联苯、对三联苯、间三联苯、苈、9,9-二甲基苈中的一种或多种;所述有机溶剂为乙醇、二氯甲烷、三氯甲烷、二氯乙烷、四氯乙烷、四氯化碳、二甲基亚砜、乙醚中的一种;所述聚合催化剂为三氟乙酸、三氟甲磺酸、五氟乙磺酸、七氟丁酸中的一种或多种;所述碱性溶液为碳酸钾溶液、碳酸钠溶液、碳酸氢钠溶液、氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、氨水中的一种。

[0008] 进一步地,步骤(1)中的所述的哌啶酮类单体与芳香族单体的摩尔比为1:1~5,其中1-哌啶酮与4-哌啶酮的摩尔比为1:1~2;所述有机溶剂与聚合催化剂的体积比为2~3:1,1-哌啶酮单体与有机溶剂的质量体积百分比为2%-4%,芳香族单体与有机溶剂的质量体积百分比为7%-29%,其中三氟乙酸与三氟甲磺酸的体积比为1:12~20;所述碱性溶液浓度为1~2M;所述碱性溶液为 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 溶液。

[0009] 进一步地,步骤(2)中,步骤(1)得到的干燥的聚合物与甲基碘的质量体积比为1:1

~3;步骤(1)得到的干燥的聚合物与有机溶剂的质量体积百分比为5%-10%;所述有机溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、二氯乙烷、四氯乙烷、四氯化碳、二甲基亚砜、乙醚中的一种或多种。

[0010] 进一步地,步骤(3)中,步骤(2)得到的阳离子官能化聚合物与有机溶剂的质量体积百分比为5%-10%;所述有机溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、二氯乙烷、四氯乙烷、四氯化碳、二甲基亚砜、乙醚中的一种或多种;所述碱性溶液为KOH溶液。

[0011] 本发明还提供一种如上所述的耐碱、耐氧化阴离子交换树脂在燃料电池中的应用,所述燃料电池包括碱性燃料电池;所述应用包括电解水制氢、燃料电池、液流电池、电渗析。

[0012] 本发明还提供一种如上所述的耐碱、耐氧化阴离子交换树脂在液流电池中的应用,所述液流电池包括全钒液流电池、有机液流电池、铁铬液流电池、锌溴液流电池。

[0013] 本发明还提供一种如上所述的制备方法制备得到的耐碱、耐氧化阴离子交换树脂在燃料电池中的应用,所述燃料电池包括碱性燃料电池;所述应用包括电解水制氢、燃料电池、液流电池、电渗析。

[0014] 本发明还提供一种如上所述的制备方法制备得到的耐碱、耐氧化阴离子交换树脂在液流电池中的应用,所述液流电池包括全钒液流电池、有机液流电池、铁铬液流电池、锌溴液流电池。

[0015] 本发明的有益效果为:

将具有抗氧化的哌啶基团与芳香族单体结合,实现了耐碱、耐氧化性的增强。所制备的阴离子交换膜具有多种选择成分配置和尺寸,适于多种应用场景:燃料电池、电解槽、电渗析器、太阳能氢发生器、液流电池、传感器、水净化器、废水处理系统、离子交换器等。

## 附图说明

[0016] 图1为本发明实施例9制备的耐碱、耐氧化阴离子交换膜在水系有机液流电池中进行充放电循环测试的库伦效率、电压效率、能量效率与循环次数图;

图2为本发明实施例6制备的耐碱、耐氧化阴离子交换膜在全钒液流电池中进行充放电循环测试的库伦效率、电压效率、能量效率与循环次数图。

## 具体实施方式

[0017] 下面结合附图和具体实施方式,进一步阐明本发明,应理解下述具体实施方式仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。

### 实施例1

[0018] (1) 将2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮(0.782g,5mmol)、2,4-二甲基-1-哌啶酮(0.705g,5mmol)和联苯(1.542g,10 mmol)加入盛有20mL二氯甲烷的100mL三颈烧瓶中,在0℃的冰水浴下,滴加三氟乙酸(TFA)(0.5 mL)和三氟甲磺酸(TFSA)(10 mL),在该温度下继续反应24小时。将所得溶液缓慢倒入乙醇水溶液中。过滤得到固体,用水洗涤,并在室温下在1M  $K_2CO_3$ 中浸泡约10小时。然后将产品过滤,用水洗涤,并在60℃真空下完全干燥。

[0019] (2) 将上述所得聚合物(1g)溶解于20mL二甲基亚砜中,迅速加入1mL甲基碘,在60℃下反应24h进行季铵化反应,将所得粘稠的黄色溶液逐滴加入乙醚中。过滤黄色固体,用

乙醚洗涤,然后在60°C下真空干燥。

[0020] (3) 阴离子交换膜的制备:将步骤(2)的聚合物(1g)溶解于20mL二甲基亚砜中,充分溶解成均匀透明溶液后,倒在洁净的聚四氟乙烯膜盘内,在60°C真空干燥箱中干燥成膜。将制得的膜浸入1M KOH中进行24小时的阴离子交换,在氩气下洗涤并浸入去离子水中约24小时以除去残留的KOH,最后得到耐碱、耐氧化的氢氧根形式的交换膜。

[0021] 所制备的阴离子交换膜具有高的机械性能(拉伸强度:32.1 MPa,断裂伸长率:36%),在80°C下5M KOH中OH<sup>-</sup>电导率为~84.5mS/cm,溶胀度为6.84%。浸泡在80°C的高浓度碱性水溶液(10 M NaOH)中,60天内没有明显化学降解,电导率衰减12.25%。

## 实施例2

[0022] (1) 将2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮(0.938g,6mmol)、2,4-二甲基-1-哌啶酮(0.564g,4mmol)和联苯(3.084g,20 mmol)加入盛有20mL二氯甲烷的100mL三颈烧瓶中,在0°C的冰水浴下,滴加三氟乙酸(TFA)(0.8 mL)和三氟甲磺酸(TFSA)(10 mL),在该温度下继续反应24小时。将所得溶液缓慢倒入乙醇水溶液中。过滤得到固体,用水洗涤,并在室温下在1M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>中浸泡约10小时。然后将产品过滤,用水洗涤,并在60°C真空下完全干燥。

[0023] (2) 与实施例1的步骤(2)相类似,不同之处在于加入的聚合物量为1.5g,甲基碘为2.5mL。

[0024] (3) 阴离子交换膜的制备:与实施例1的步骤(3)相类似,不同之处在于加入的聚合物量为1.5g,最后得到耐碱、耐氧化的氢氧根形式的交换膜。

[0025] 所制备的阴离子交换膜具有高的机械性能(拉伸强度:36.7 MPa,断裂伸长率:32%),在80°C下5M KOH中OH<sup>-</sup>电导率为~87.2mS/cm,溶胀度为7.26%。浸泡在80°C的高浓度碱性水溶液(10 M NaOH)中,60天内没有明显化学降解,但电导率衰减10.61%。

## 实施例3

[0026] (1) 将2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮(0.938g,6mmol)、2,4-二甲基-1-哌啶酮(0.423g,3mmol)和联苯(7.712g,50 mmol)加入盛有20mL二氯甲烷的100mL三颈烧瓶中,在0°C的冰水浴下,滴加三氟乙酸(TFA)(0.4 mL)和三氟甲磺酸(TFSA)(6 mL),在该温度下继续反应24小时。将所得溶液缓慢倒入乙醇水溶液中。过滤得到固体,用水洗涤,并在室温下在1M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>中浸泡约10小时。然后将产品过滤,用水洗涤,并在60°C真空下完全干燥。

[0027] (2) 与实施例1的步骤(2)相类似,不同之处在于加入的聚合物量为2g,甲基碘为6mL。

[0028] (3) 阴离子交换膜的制备:与实施例1的步骤(3)相类似,不同之处在于加入的聚合物量为2g,最后得到耐碱、耐氧化的氢氧根形式的交换膜。

[0029] 所制备的阴离子交换膜具有高的机械性能(拉伸强度:35.3 MPa,断裂伸长率:33%),在80°C下5M KOH中OH<sup>-</sup>电导率为~86.3mS/cm,溶胀度为7.11%。浸泡在80°C的高浓度碱性水溶液(10 M NaOH)中,60天内没有明显化学降解,但电导率衰减11.59%。

## 实施例4

[0030] (1) 将2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮(0.938g,6mmol)、2,4-二甲基-1-哌啶酮

(0.564g, 4mmol) 和联苯 (1.542g, 10 mmol) 加入盛有 20mL 二氯甲烷的 100mL 三颈烧瓶中, 在 0℃ 的冰水浴下, 滴加三氟乙酸 (TFA) (0.5 mL) 和三氟甲磺酸 (TFSA) (10 mL), 在该温度下继续反应 24 小时。将所得溶液缓慢倒入乙醇水溶液中。过滤得到固体, 用水洗涤, 并在室温下在 1M  $K_2CO_3$  中浸泡约 10 小时。然后将产品过滤, 用水洗涤, 并在 60℃ 真空下完全干燥。

[0031] (2) (3) 与实施例 1 的步骤 (2) (3) 相同, 最后得到耐碱、耐氧化的氢氧根形式的交换膜。

[0032] 所制备的阴离子交换膜具有高的机械性能 (拉伸强度: 44.5 MPa, 断裂伸长率: 51%), 在 80℃ 下 5M KOH 中具有高的  $OH^-$  电导率 (~134.7mS/cm), 具有较高的尺寸稳定性 (溶胀度仅为 4.71%)。浸泡在 80℃ 的高浓度碱性水溶液 (10 M NaOH) 中, 60 天内没有明显化学降解, 电导率衰减仅为 9.74%。

### 实施例 5

[0033] (1) 将 2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶酮 (0.782g, 5mmol)、2, 4-二甲基-1-哌啶酮 (0.705g, 5mmol) 和对三联苯 (2.303g, 10mmol) 加入盛有 20mL 二氯甲烷的 100mL 三颈烧瓶中, 在 0℃ 的冰水浴下, 滴加 0.5 mL TFA 和 10 mL TFSA, 在该温度下继续反应 24 小时。将所得溶液缓慢倒入乙醇水溶液中。过滤得到固体, 用水洗涤, 并在室温下在 1M  $K_2CO_3$  中浸泡约 10 小时。然后将产品过滤, 用水洗涤, 并在 60℃ 真空下完全干燥。

[0034] (2) (3) 与实施例 1 的步骤 (2) (3) 相同, 最后得到耐碱、耐氧化的氢氧根形式的交换膜。

[0035] 所制备的阴离子交换膜具有高的机械性能 (拉伸强度: 30.8 MPa, 断裂伸长率: 34%), 溶胀度为 6.25%。在 80℃ 下 5M KOH 中  $OH^-$  电导率为 ~89.2mS/cm, 浸泡在 80℃ 的高浓度碱性水溶液 (10 M NaOH) 中, 60 天内没有明显化学降解, 电导率衰减 13.11%。

### 实施例 6

[0036] (1) 将 2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶酮 (0.938g, 6mmol)、2, 4-二甲基-1-哌啶酮 (0.564g, 4mmol) 和对三联苯 (4.606g, 20mmol) 加入盛有 20mL 二氯甲烷的 100mL 三颈烧瓶中, 在 0℃ 的冰水浴下, 滴加 0.5 mL TFA 和 10 mL TFSA, 在该温度下继续反应 24 小时。将所得溶液缓慢倒入乙醇水溶液中。过滤得到固体, 用水洗涤, 并在室温下在 1M  $K_2CO_3$  中浸泡约 10 小时。然后将产品过滤, 用水洗涤, 并在 60℃ 真空下完全干燥。

[0037] (2) (3) 与实施例 1 的步骤 (2) (3) 相同, 最后得到耐碱、耐氧化的氢氧根形式的交换膜。

[0038] 所制备的阴离子交换膜具有高的机械性能 (拉伸强度: 40.8 MPa, 断裂伸长率: 47%), 具有较高的尺寸稳定性 (溶胀度仅为 4.31%)。在 80℃ 下 5M KOH 中具有高的  $OH^-$  电导率 (~133.2mS/cm), 浸泡在 80℃ 的高浓度碱性水溶液 (10 M NaOH) 中, 60 天内没有明显化学降解, 电导率衰减仅为 9.66%。

### 实施例 7

[0039] (1) 与实施例 2 的步骤 (1) 相同。

[0040] (2) 将步骤 (1) 所得聚合物 (1.5g) 溶解于 20mL 二甲基亚砷中, 迅速加入 1mL 甲基碘,

在60℃下反应24h进行季铵化反应,将所得粘稠的黄色溶液逐滴加入乙醚中。过滤黄色固体,用乙醚洗涤,然后在60℃下真空干燥。

[0041] (3)与实施例1的步骤(3)相同,最后得到耐碱、耐氧化的氢氧根形式的交换膜。

[0042] 所制备的阴离子交换膜具有高的机械性能(拉伸强度:38.3 MPa,断裂伸长率:34%),具有较高的尺寸稳定性(溶胀度为7.14%)。在80℃下5M KOH中具有高的OH<sup>-</sup>电导率(~83.4mS/cm),浸泡在80℃的高浓度碱性水溶液(10 M NaOH)中,60天内没有明显化学降解,但电导率衰减14.66%。

### 实施例8

[0043] (1)将2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮(0.782g,5mmol)、2,4-二甲基-1-哌啶酮(0.705g,5mmol)和9,9-二甲基苻(1.943g,10mmol)加入盛有20mL二氯甲烷的100mL三颈烧瓶中,在0℃的冰水浴下,滴加0.5 mL TFA和10 mL TFSA,在该温度下继续反应24小时。将所得溶液缓慢倒入乙醇水溶液中。过滤得到固体,用水洗涤,并在室温下在1M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>中浸泡约10小时。然后将产品过滤,用水洗涤,并在60℃真空下完全干燥。

[0044] (2)(3)与实施例1的步骤(2)(3)相同,最后得到耐碱、耐氧化的氢氧根形式的交换膜。

[0045] 所制备的阴离子交换膜具有高的机械性能(拉伸强度:30.1 MPa,断裂伸长率:29%),溶胀度为7.8%,在80℃下5M KOH中OH<sup>-</sup>电导率为~79.4mS/cm。浸泡在80℃的高浓度碱性水溶液(10 M NaOH)中,60天内没有明显化学降解,电导率衰减14.35%。

### 实施例9

[0046] (1)将2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮(0.938g,6mmol)、2,4-二甲基-1-哌啶酮(0.564g,4mmol)和9,9-二甲基苻(5.828g,30mmol)加入盛有20mL二氯甲烷的100mL三颈烧瓶中,在0℃的冰水浴下,滴加0.8 mL TFA和10 mL TFSA,在该温度下继续反应24小时。将所得溶液缓慢倒入乙醇水溶液中。过滤得到固体,用水洗涤,并在室温下在1M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>中浸泡约10小时。然后将产品过滤,用水洗涤,并在60℃真空下完全干燥。

[0047] (2)(3)与实施例1的步骤(2)(3)相同,最后得到耐碱、耐氧化的氢氧根形式的交换膜。

[0048] 所制备的阴离子交换膜具有高的机械性能(拉伸强度:46.1 MPa,断裂伸长率:44%),具有较高的尺寸稳定性(溶胀度仅为4.66%),在80℃下5M KOH中具有高的OH<sup>-</sup>电导率(~131.4mS/cm)。浸泡在80℃的高浓度碱性水溶液(10 M NaOH)中,60天内没有明显化学降解,电导率衰减仅为10.23%。

### 实施例10

[0049] 将上述实施例4、6、7、9制备的耐碱、耐氧化阴离子交换膜作为电解质隔膜组装在水系液流电池中,正极电解液活性物质为TEMPO-氯化铵,负极电解液活性物质为1,1'-二甲基-4,4'-联吡啶鎓盐二氯化物,支持电解质为氯化钠,在18-28℃下对上述组装的液流电池进行充放电循环测试,电流密度为80mA/cm<sup>2</sup>,其中实施例9所制备的耐碱、耐氧化阴离子交换膜测试结果如下图1所示,可看出在充放电循环200圈内膜无明显衰减。

[0050] 实施例4、6、7、9所制得的耐碱、耐氧化阴离子交换膜电池性能对比如下表1所示，表1实施例4、6、7、9所制得的耐碱、耐氧化阴离子交换膜性能对比表

	电压效率/%	库伦效率/%	能量效率/%
实施例 4	81.1	99.74	81.93
实施例 6	82.21	99.71	81.92
实施例 7	76.21	96.84	75.48
实施例 9	82.19	99.84	82.05

### 实施例11

[0051] 将上述实施例6制备好的耐碱、耐氧化阴离子交换膜作为电解质隔膜组装在全钒液流电池中，正极电解液活性物质为 $\text{VO}_2^+$ ，负极电解液活性物质为 $\text{V}^{2+}$ ，硫酸作支持电解质，在 $25^\circ\text{C}$ 下对上述组装的全钒液流电池进行充放电循环测试，电流密度为 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ ，测试结果如下图2所示，库伦效率为 $99.66\%$ ，能量效率为 $72.40\%$ ，电压效率 $72.65\%$ ，在充放电循环50圈内膜无明显衰减。

[0052] 需要说明的是，以上内容仅仅说明了本发明的技术思想，不能以此限定本发明的保护范围，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰均落入本发明权利要求书的保护范围之内。

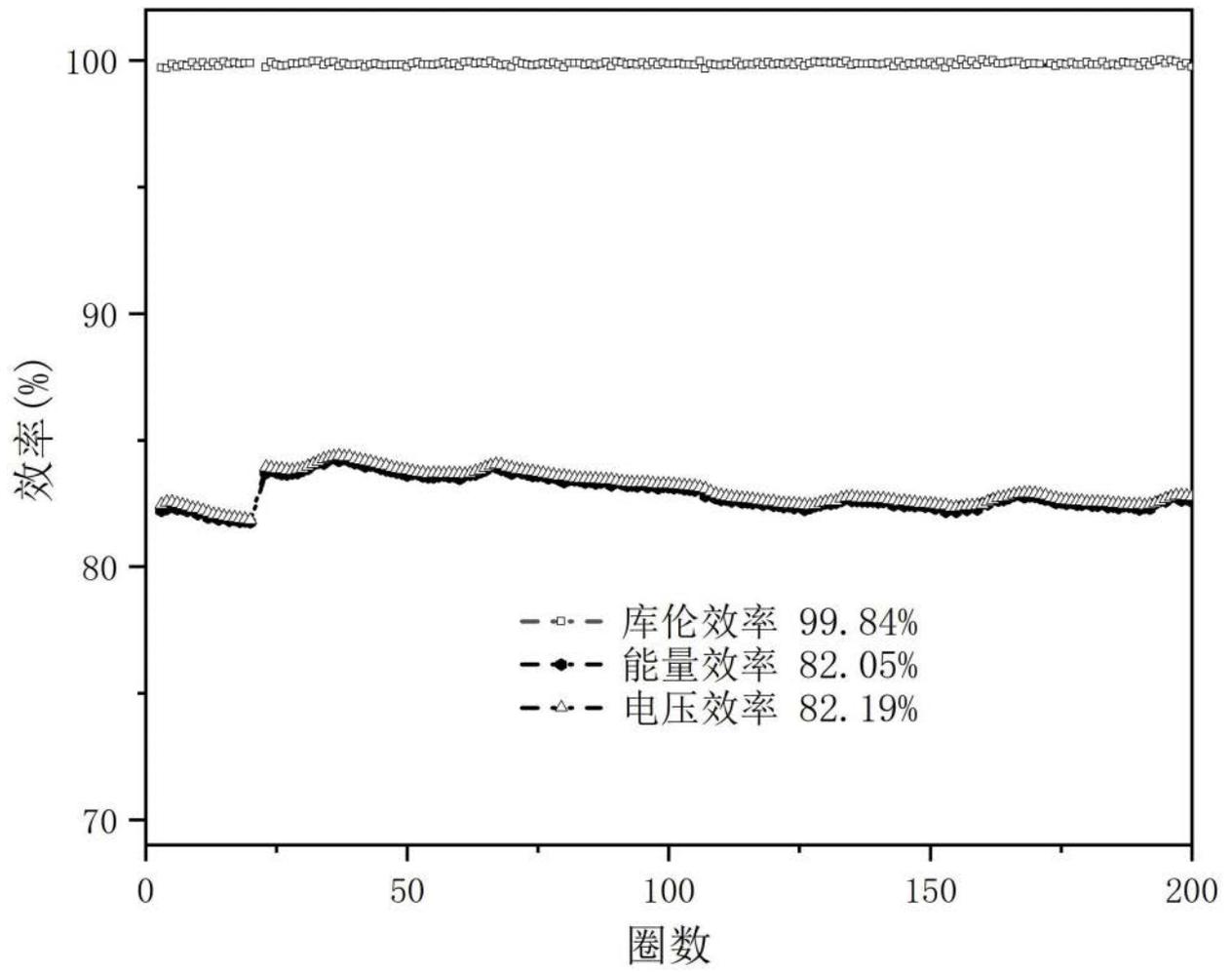


图 1

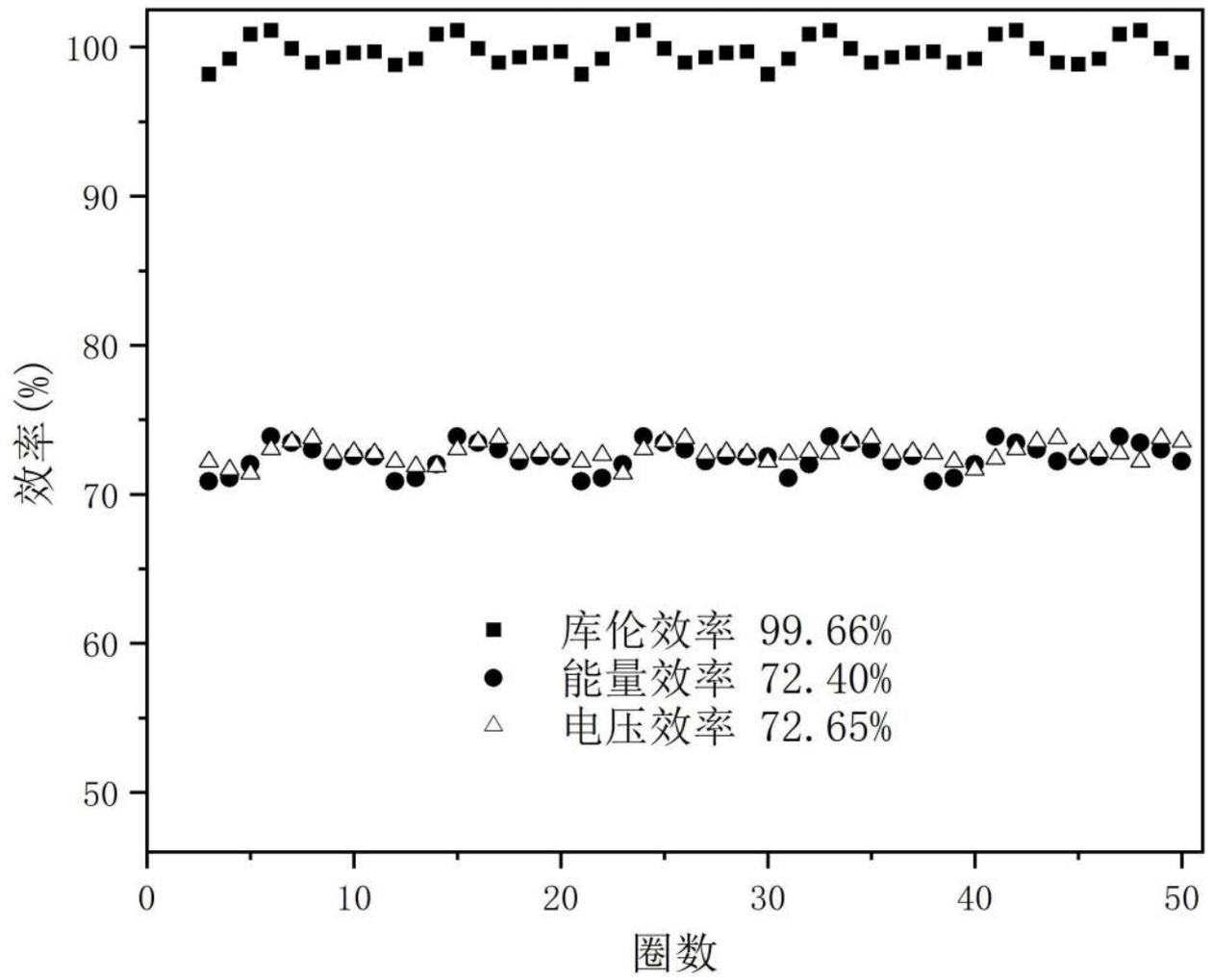


图 2