

含氟塑料薄膜在清洁能源电池中的应用

苑会林

(北京化工大学, 北京市高分子材料加工重点实验室, 北京 100029)

摘要 简述了含氟塑料薄膜在清洁能源电池中的应用。分别论述了用于锂电池的 PVDF 隔离膜, 以及用于燃料电池、风力发电蓄能电池钒电池的全氟磺酸离子膜的应用与制作方法。介绍了笔者在相关领域的最新研究成果。

关键词 隔离膜 氟塑料 离子交换膜 燃料电池 钒电池

可再生能源是指原材料可以再生的能源, 如水力、风力、太阳能等能源。可再生能源不存在能源耗竭的可能, 因此日益受到许多国家重视。

太阳能清洁能源是将太阳的光能转换成为其他形式的热能、电能、化学能, 能源转换过程中不产生其他有害的气体或固体废料, 是一种环保、安全、无污染的新型能源。太阳能光伏发电的能源来源于取之不尽, 用之不竭的太阳能, 是资源最丰富的可再生能源。光伏发电将在中国未来的电力供应中扮演着重要的角色, 预计 2020 年累计装机将达到 30 GW, 2050 年将达到 100 GW。根据电力科学院的预测, 到 2050 年中国可再生能源发电将占到全国总电力装机的 25%, 其中光伏发电占到 5%。

风能是地球表面大量空气流动所产生的动能。据估算, 全世界的风能总量约 1300 亿千瓦。在自然界中, 风是一种无污染而且储量巨大的能源。随着全球气候变暖和能源危机, 各国都在加紧对风力的开发和利用, 尽量减少二氧化碳等温室气体的排放, 保护我们赖以生存的地球。

氢是自然界存在最普遍的元素, 据估计它构成了宇宙质量的 75%, 除空气中含有氢气外, 它主要以化合物的形态贮存于水中, 而水是地球上最广泛的物质。据推算, 如把海水中的氢全部提取出来, 它所产生的总热量比地球上所有化石燃料放出的热量还大 9000 倍。氢本身无毒, 与其他燃料相比氢燃烧时最清洁, 除生成水和少量氮化氢外不会产生对环境有害的污染物质, 少量的氮化氢经过适当处理也不会污染环境, 而且燃烧生成的水还可继续制氢, 反复循环使用。

获得太阳能、风能、氢能这些能源, 将其转变成电能, 已经是被解决了的课题, 但是如何将这些能源储存、输送和利用是清洁能源使用的一个瓶颈, 由此产生的问题是电能储存。

电能储存需要电池或电瓶, 在摒弃铅酸蓄电池

的情况下, 现在发展较快的就是锂电池和钒电池, 以及燃氢电池。笔者介绍用于这些电池关键部件的氟塑料膜和全氟磺酸离子交换膜。

1 氟塑料膜的制备

1.1 聚偏氟乙烯(PVDF)微孔膜的制备

微孔膜的制备方法有以下几种:

(1) 凝胶沉淀法

凝胶沉淀法是人们采用最多的制备 PVDF 微孔膜的方法之一, 主要有干法(蒸发沉淀法)和湿法(浸没沉淀法)两种方式。对于干法制膜, 20 世纪 80 年代, 日本就研制出“溶胶流延滚筒法”的膜制备技术, 这种制膜过程为: 将物料置于流延机上方的 V 型流延槽内, 而后物料靠自重滚在滚筒上流延成膜, 当滚筒回转一半时, 将膜揭下即可, 制膜过程中, 为了很顺利地将所成的膜揭下来, 可以在辊的表面镀一层重金属, 但是这样的造价较高, 提高了制备成本, 却仅 50% 的利用率; “溶胶流延涂布法”制膜技术在我国已经被开发出来, 其制膜过程为: 先将混合好的胶溶液靠重力在刚带上流延, 并依靠刮板成膜, 这种制膜方法中, 混合原料的粘度和质量对成膜过程有很大的影响, 使薄膜的厚度不好调节, 因此使这种方法的广泛应用受到一定限制。

而湿法的主要制膜过程为: 在室温下, 将 PVDF 与一种或几种溶剂混合均匀配制成铸膜液, 其中溶剂应为极性的高沸点溶剂; 然后将铸膜液浸入凝固浴中, 凝固浴一般为水、酮或醇等非溶剂; 铸膜液浸入凝固浴之后会发生双扩散过程, 即凝固浴中的非溶剂向聚合物中扩散, 铸膜液中的溶剂向非溶剂中扩散; 经过两相间不断地彼此扩散, 该扩散体系就会形成液-液相分离; 最后, 经相转化之后便形成各种结构与形态的 PVDF 微孔膜; 而干法主要是通过溶剂的蒸发而使铸膜液固化成膜。

图1所示为湿法制备微孔膜过程中的相转化时的液-固相界面,采用湿法制备微孔膜时,先将铸膜液刮膜,然后再马上浸入到凝固浴中,此时,凝固浴中的非溶剂向聚合物内扩散,而溶剂则向凝固浴中扩散;当非溶剂与溶剂相互扩散到某种程度时,使得铸膜液成为热力学不稳定状态,随之溶液就会发生相分离行为;分相以后,聚合物富相固化而形成微孔膜的主要支撑部分,而贫相就会形成膜孔;该相转化法的制膜体系一般为聚合物/溶剂/非溶剂体系,而有时对于不同的制膜要求,往往会在铸膜液中加入添加剂,除了改变配方之外,有时还会相应地调整制膜工艺,以实现制备各种结构与性能要求的微孔膜的目的。

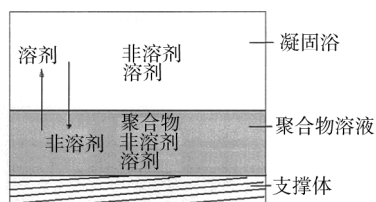


图1 固-液界面

(2) 热致相分离法(TIPS)制备微孔膜

TIPS为相分离法制膜开辟了新的途径,使膜材料的选择范围扩大了,制备出各种结构形态的微孔膜。TIPS制备微孔膜的过程一般包括以下步骤:首先将聚合物与稀释剂在较高的温度下混合至均匀的聚合物溶液,一般选用的稀释剂为低分子量且高熔点的试剂;将混合均匀的聚合物溶液在高温下浇铸为平板状、管状等所需要的微孔膜形状;之后再通过冷却使相分离发生,并且要控制一定的冷却速率;最后通过蒸发过程将萃取剂挥发掉,即得到最终的微孔膜制品。TIPS制备过程还可以实现连续化进行。

PVDF作为一种极性聚合物,在制备微孔膜时,与其相混合的稀释剂也应该是极性的,如DOP、DBP等酯类的增塑剂,这样会提高相容性,易在高温下混合均匀,还可以选择两种或两种以上的酯类增塑剂的混合稀释剂。

以DBP作为稀释剂制备PVDF微孔膜,在180℃的温度下,将PVDF与DBP混合均匀,然后在0℃的温度条件下进行淬冷,最后得到的微孔膜的球晶结构呈不规则形态:在球晶上形成不规则小孔,而在球晶之间形成较大孔洞。人们对应用TIPS制备复合膜也进行了研究与探讨,并进一步研究了影响

复合膜结构与性能的一些影响因素,主要包括制备方法、聚合物浓度和冷却方法等因素。

TIPS也存在一些缺陷,如由于聚合物溶液在高温下混合配制而使得能耗比较高,一般制得的微孔膜为球晶或蜂窝状结构,而网络状膜孔结构通常很难得到。

1.2 全氟磺酸离子交换膜的制备^[1-2]

全氟磺酸离子交换膜的成型方法主要有两种:熔融挤出法和流延法。

(1) 熔融挤出法

全氟磺酸离子交换膜的工业化制造技术主要为熔融挤出法(即美国杜邦公司Nafion膜和日本Asahi公司Flemion膜的工业制造技术)。借鉴一般热塑性树脂成膜工艺,可采用熔融平膜法挤塑工艺制造全氟磺酸离子交换膜,该工艺制得的薄膜不但厚度均匀、性能好,而且制备效率高,可大规模工业化生产,但目前仅被美国和日本少数几家公司掌握。

(2) 流延法

流延法制膜,其成膜机理是浓溶液挥发过程中大分子链段重排进入晶格并由无序变为有序的结晶过程。大分子重排运动需要一定的热运动能,而形成结晶结构又需要分子间有足够的内聚能。所以热运动能和内聚能有适当的比值是成膜所必需的热力学条件。流延法可分为挤出流延法和溶液钢带流延法两种。

挤出流延法制膜即凝胶挤出流延法成型全氟磺酸膜,是将配置好的一定配比的全氟磺酸树脂凝胶体系液加入挤出机,通过在挤出机螺杆的加热、塑化、熔融作用下完成膜的成型,同时除去溶剂。通过控制挤出机的操作参数来保证树脂成型过程中所需的温度、供料量等工艺条件,以生产不同厚度的离子交换膜。

溶液钢带流延法是在高温高压的条件下将全氟磺酸离子交换树脂溶解在高沸点溶剂或高沸点溶剂/辅助溶剂的混合物中制备出树脂的成膜溶液,然后采用钢带流延法将成膜溶液刮涂到流延钢带上去,通过干燥设备将溶剂除去后成膜。该方法操作简单,膜厚可控。

此外,日本Asahi Glass公司也研究全氟磺酸树脂的制备方法。1997年,该公司申请的日本专利中介绍到在偶氮聚合物作为引发剂的条件下,将各种原料放入除去空气的容器中,加入四氟乙烯,70℃下反应7h,洗涤干燥得到26.4g共聚物。其后经压

膜得到 140 μm 厚的薄膜。该公司还在 2005 年公开的世界专利 WO200537879 中,将全氟碳聚合物单体在聚合物引发剂和链转移剂的作用下进行聚合,单体还具有磺酸基团,以及乙烯基双键。

燃料电池业的巨头 Ballard 公司于 2002 年申请了全氟离子交换树脂的美国专利 S6841284, 将其不溶于水的全氟胺植入膜中,全氟胺可以是原胺,也可以是叔胺。将这种膜用于燃料电池可提高电化性能,且非毒、不易燃、惰性,易于处理。

对于全氟磺酸树脂成膜方式,德国 FuMA-Tech 公司研发了一种新方法,其述及可将以 DMSO 等为溶剂的溶液得到的全氟磺酸树脂制成燃料电池膜。首先在惰性氛围中,加热 5% 胶束的 Nafion 醇溶液,除去并连续替换醇溶剂,然后通过背面辊涂方法制成 26 μm 的膜。Dupont 公司的 Nafion 膜产品分为液体浇铸和挤出流延成膜两种,液体浇铸时,全氟磺酸树脂溶液刮涂在离型膜上,离型膜设备将膜传输至自动 MEA 设备处理,收卷时附上面膜保护其免受环境污染。

2 笔者在氟塑料隔离膜领域的最新研究进展

2.1 PVDF 微孔膜的研究

笔者采用钢带流延法(干法)、TIPS 和凝胶挤出流延法制备 PVDF 微孔膜,研究了不同体系浓度、溶剂或稀释剂以及加入第三组分对微孔膜结构和性能的影响。研究结果表明,干法相转化法制备 PVDF 膜,容易成膜,但是膜结构不易控制、重复性差且膜的强度较低,TIPS 制备的 PVDF 微孔膜的膜结构较均匀,但是也存在力学性能偏低的缺点,相对而言,凝胶挤出流延法制备的 PVDF 微孔膜综合性能较好,主要突出特点是力学性能的改善。

笔者还对环保型试剂进行了探索,采用 PVDF/大豆油体系通过挤出流延法制备出了综合性能较好的 PVDF 微孔膜,改善了传统的有毒性有机溶剂的使用而造成的环境污染。

2.2 全氟磺酸离子交换膜研究^[3-4]

笔者已申请两项关于全氟磺酸离子交换膜制备方法的国家发明专利:采用凝胶挤出流延薄膜制备全氟磺酸离子膜的方法(专利号 200510132529.X);采用熔融挤出压延薄膜制备全氟磺酸离子膜的方法

(专利号 200510132528.5)。

凝胶挤出流延法制备全氟磺酸离子膜是将全氟磺酸树脂与适当的溶剂按照一定配比如成混合凝胶后经挤出机熔融挤出流延成膜,再经热的流延辊和热烘道蒸发溶剂获得全氟磺酸离子膜。

熔融挤出压延薄膜法制备全氟磺酸离子膜是将全氟磺酸树脂直接加入到挤出机熔融挤出,通过薄片机头成型为片状薄膜,然后由三辊压光机压延成型,或在三辊压光机上直接与聚四氟乙烯网络布等基材复合,然后再经化学处理转型为离子型或酸型。

笔者对熔融挤出流延法和溶液钢带流延法制备全氟磺酸离子膜进行了相关的研究。熔融挤出流延法是将全氟磺酸树脂加入单螺杆挤出机熔融挤出,并通过流延机头挤出流延成膜。流延下来的薄膜立刻通过水平放置的三滚上光机压延牵引并定型冷却。薄膜的厚度可以通过控制三辊上光机的牵引速度方便地进行调节。该方法简化工艺过程,而且减少树脂在高温下氧化降解的问题,更有利于工业化生产。其工艺流程见图 2。

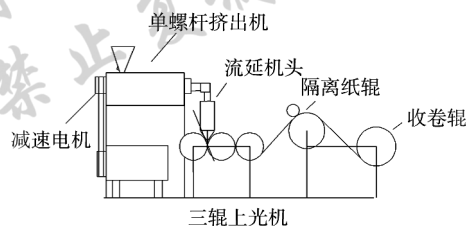


图2 熔融挤出法制备全氟磺酸离子膜工艺流程图

于此同时,本科研室还对全氟磺酸离子交换膜的转型处理以及复合技术做了相应的研究工作。目前全氟磺酸离子膜的部分项目已进入中试放大产业化阶段。

参考文献

- [1] 栾英豪,张恒,张永明等.全磺酸离子交换膜的制备与性能研究[J].功能高分子学报,2005,18(1):62-66.
- [2] 胡霞,何小瑜,李志永.全氟磺酸树脂的性能和应用[J].化工生产与技术,2004(4):12-13.
- [3] 苑会林,刘宁,王凤霞等.一种采用凝胶挤出流延薄膜制备全氟磺酸离子膜的方法:中国,200510132529.X[P].2007-07-04.
- [4] 苑会林,刘宁,王凤霞等.一种采用熔融挤出压延薄膜制备全氟磺酸离子膜的方法:中国,200510132528.5.X[P].2007-07-04.

ABSTRACT Fluoride plastic film in clean energy battery applications was briefly reviewed. The application and production method of PVDF membrane used in lithium battery, perfluorinated sulfonic acid ion-exchange membrane used in fuel cells and wind power storage vanadium batteries were introduced respectively. The status of author's latest research results in related fields was also introduced.

KEYWORDS separator, fluoroplastic, Ion-exchange membrane, fuel cell, vanadium battery

日本成功研发木质生物塑料

日本企业富士施乐公司近日宣布成功研发木质生物系列塑料,并取得了日本生物塑料协会的认定。

木质生物塑料以木质资源的纤维素为基础,植物成分占材料总质量约 40%,其不易燃型相当于 UL 规格的 V-2,属于世界领先材料技术。该材料不仅具有易成型的柔软性和流动性,还具有超过石油系列 ABS 树脂的强度。(工塑)

欢迎订阅《现代塑料加工应用》杂志

全国各地邮局均可订阅 邮发代号 28-209

《现代塑料加工应用》是经国家科委批准,由中国石化集团公司塑料加工应用情报中心站和中国石化扬子石油化工有限公司南京研究院出版、中国石化扬子石油化工有限公司和中国石化集团资产管理有限公司扬子石化分公司主办,在国内外公开发行的专业技术性期刊。《现代塑料加工应用》是全国中文核心期刊、中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)、美国化学文摘(CA)收录期刊、江苏省双十佳期刊。本刊重点报道塑料行业的新工艺、新技术、新设备、新产品和市场发展新动向,是全国塑料加工行业中具有影响力的杂志之一,多年来深受广大读者的欢迎!

●主要栏目:论坛、试验研究、工业技术、助剂、机械与模具、分析测试、综述、市场分析、国内外信息、最新专利等。

●读者对象:从事塑料加工行业的领导、专家、科技人员、营销人员、生产管理人员及高等院校的师生。

●《现代塑料加工应用》杂志为双月刊,双月 20 日出版,全年 6 期(10 元/期),全年总定价 60 元。

●电话:025-57783344 传真:025-57784305

●地址:江苏省南京市沿江工业开发区新华东路 中国石化扬子石油化工有限公司南京研究院内 邮编 210048

●E-mail: slbj.yzsh@sinopec.com http://www.plastappl.com

●广告经营许可证号:3201004970084

国内统一连续出版物号:CN 32-1326/TQ 邮发代号:28-209

国际标准连续出版物号:ISSN 1004-3055 国外发行代号:4716BM

2012 年《塑料》征订启事

《塑料》杂志创刊于 1972 年,是一本国内外公开发行的专业技术期刊,是《中文核心期刊要目总览》全国中文核心期刊,《中国科技论文统计源》核心期刊,《中国科学引文数据库》来源期刊,美国《化学文摘》(CA)收录期刊。

《塑料》杂志为读者和企业提供塑料发展趋势和使用化

技术的最新信息,多层次、多视角、全方位、及时、准确报道国内外研究热点、先进技术、学科前沿和市场动态,用科学发展观引导产业的健康发展,成为科学技术转化为生产力的桥梁和纽带。

涉及领域:化工、轻工、机械、农业、建材、包装、汽车、电子、医学、军工、环保、信息等产业。

《塑料》杂志为双月刊,逢双月 18 日出版,大 16 开本。订阅价格:28 元/本,全年订价(6 期) 168 元。国内订户请向全国各地邮局订阅,邮发代号 82-268。漏订的读者可与本编辑部联系补订。国外订户请与中国国际图书贸易总公司(中国国际书店)北京 399 信箱联系订阅,国外代号 BM909。地址:北京市西城区旧鼓楼大街 47 号,《塑料》编辑部

邮编:100009

电话:010-84022529, 84035979

传真:010-84022529, 64057552

E-mail: plasticsbj@yahoo.com.cn

网址:www.plasticsbj.com.cn

2012 年《塑料助剂》杂志征订启事

《塑料助剂》杂志是由南京市化学工业研究设计院有限公司主办的全国公开发行的科技刊物,是全国唯一报道塑料助剂从研制、生产到加工应用全过程的专业科技期刊。《塑料助剂》创办于 1997 年,2003 年 6 月经国家科委、国家新闻出版署批准公开发行,国内统一刊号为 CN32-1717/TQ,邮发代号为 28-309。

《塑料助剂》主要报导国内外塑料助剂的发展现状、最新动向、市场趋势以及与该领域有关的新产品、新技术、研究成果等。本刊设有“专论与综述”、“研究与应用”、“性能与检测”、“生产与环保”、“讲座”、“企业之窗”、“行业动态”、“题录”等栏目,适用于从事塑料加工及塑料助剂研究、生产、应用、销售等部门及相关领域的科技人员及高等院校的师生阅读。《塑料助剂》为双月刊,逢双月 20 日出版,每册定价 15.00 元,全年 90.00 元。

《塑料助剂》现开始办理 2012 年订阅手续,欢迎单位和个人订阅。从邮局订阅或直接向编辑部订阅均可。

《塑料助剂》常年承办广告业务。欢迎来人、来电、来函联系广告。

地址:南京市中华门钓鱼台 119 号

邮编:210006

电话:025-86626096 52262906

传真:025-86620386 网址:www.cepaia.cn

E-mail: paianj@sina.com njslzhj@21cn.com