



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117305902 A

(43) 申请公布日 2023.12.29

(21) 申请号 202311262608.7

H01M 8/1067 (2016.01)

(22) 申请日 2023.09.27

H01M 8/1081 (2016.01)

G02F 1/469 (2023.01)

(71) 申请人 固碳新能源科技(苏州)有限公司

地址 215009 江苏省苏州市高新区滨河路
337号F9-905-A77

(72) 发明人 陈安琪

(74) 专利代理机构 苏州三英知识产权代理有限
公司 32412

专利代理师 朱如松

(51) Int. Cl.

G25B 13/02 (2006.01)

G25B 13/04 (2021.01)

G25B 1/04 (2021.01)

G03C 17/00 (2006.01)

H01M 8/1053 (2016.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

碱性电解水复合隔膜及制备方法、装置及应用

(57) 摘要

本发明公开了碱性电解水复合隔膜及制备方法、装置及应用,其中隔膜至少包括多孔支撑层和至少部分形成到所述多孔支撑层上的多孔亲水层,其中多孔支撑层的材料选自多孔织物、多孔非织物,多孔亲水层的原材料至少包括无机亲水性颗粒、无机导热颗粒和粘结剂,其中粘结剂至少为环氧树脂与固化剂的混合物,所述环氧树脂和固化剂的比例为:1:n或1:m。本发明通过优化复合隔膜的组成和制备技术,从而提供了一种涂层不易脱落的隔膜材料,该隔膜对应用环境具有良好的耐受性,且具有良好的电化学性能,使用寿命长且性能稳定性好。

1. 一种碱性电解水复合隔膜,至少包括多孔支撑层和至少部分形成到所述多孔支撑层上的多孔亲水层,其中多孔支撑层的材料选自多孔织物、多孔非织物,所述多孔亲水层的原材料至少包括无机亲水性颗粒、无机导热颗粒和粘结剂,其中粘结剂至少为环氧树脂与固化剂的混合物,所述环氧树脂和固化剂的比例为:1:n或1:m,其中n为(100g固化剂中酸酐的摩尔数或活泼胺氢的摩尔数)/环氧树脂的环氧值,m为(100g咪唑类固化剂中活泼胺氢的摩尔数+不含活泼氢的氮摩尔数)/环氧树脂的环氧值。

2. 如权利要求1所述的碱性电解水复合隔膜,其特征在于,所述环氧树脂选自:缩水甘油型环氧树脂、环氧化烯烃树脂、海因树脂、溴化树脂、磷化环氧树脂。

3. 如权利要求2所述的碱性电解水复合隔膜,其特征在于,所述环氧树脂选自缩水甘油醚类环氧树脂、氨基环氧树脂、环氧化聚丁二烯、脂环族环氧树脂、海因树脂、磷化环氧树脂。

4. 如权利要求2所述的碱性电解水复合隔膜,其特征在于,所述环氧树脂选自:双酚A型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、N,N,N',N'-四环氧丙基-4,4'-二氨基二苯甲烷、P-(2,3-环氧丙氧基)-N,N-二(2,3-环氧丙基)苯胺、1,3,5-三缩水甘油-S-三嗪三酮、4-乙烯基-1-环己烯二环氧化物。

5. 如权利要求1所述的碱性电解水复合隔膜,其特征在于,所述多孔亲水层的原材料至少包括wt.%:高分子聚合物10-30%、无机亲水颗粒60-90%、无机导热颗粒0-10%以及余量的粘结剂。

6. 如权利要求1所述的碱性电解水复合隔膜,其特征在于,所述固化剂选自:胺类固化剂、酸酐固化剂、延迟固化剂、有机酸酐肼、聚硫醇和丁胺的复合固化剂、聚酰胺。

7. 如权利要求6所述的碱性电解水复合隔膜,其特征在于,所述固化剂选自聚硫醇和丁胺的复合固化剂、脂肪胺、脂环胺、芳香胺、咪唑类固化剂。

8. 如权利要求1-7任一所述的碱性电解水复合隔膜的制备方法,包括如下步骤:

A、准备粘结剂溶液,其中粘结剂溶液的浓度为10-80wt.%;

B、至少将粘结剂溶液、高分子聚合物、无机亲水颗粒、导热颗粒,有机溶剂和造孔剂先搅拌均匀,然后在60℃的条件下,搅拌反应0-20h得到浆料;

C、所述浆料经脱泡后成膜,再经凝固浴、水洗、固化即可。

9. 装置,包括如权利要求1-7任一所述的碱性电解水复合隔膜。

10. 如权利要求1-7任一所述的碱性电解水复合隔膜或如权利要求9所述的装置在电解、电渗析或燃料电池中的应用。

碱性电解水复合隔膜及制备方法、装置及应用

技术领域

[0001] 本发明是关于复合膜技术,特别是关于一种碱性电解水复合隔膜及制备方法、装置及应用。

背景技术

[0002] 随着清洁能源的利用规模逐步扩大,其间歇性的特点驱动了氢气作为储能介质的应用。碱性电解水是当前电解水制氢领域最为成熟的技术。隔膜在碱性电解槽中起到了离子导通以及隔绝阴极和阳极分别产生的氢气和氧气的重要作用。传统的磺化PPS隔膜是一体化的编织结构,但是往往面临着气体通量高和离子导率低的问题。而现有的新型复合隔膜则往往由于无机颗粒,高分子聚合物和支撑层之间物理结合力弱的原因而导致在使用过程中出现脱落的现象,严重影响了使用寿命和使用安全性。

[0003] 公开于该背景技术部分的信息仅仅旨在增加对本发明的总体背景的理解,而不应当被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已为本领域一般技术人员所公知的现有技术。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种碱性电解水复合隔膜及制备方法、装置及应用,通过优化复合隔膜的组成和制备技术,从而提供了一种涂层不易脱落的隔膜材料,该隔膜对应用环境具有良好的耐受性,且具有良好的电化学性能,使用寿命长且性能稳定性好。

[0005] 为实现上述目的,本发明的实施例提供了碱性电解水复合隔膜,至少包括多孔支撑层和至少部分形成到多孔支撑层上的多孔亲水层,其中多孔支撑层的材料选自多孔织物(包括而但不限于线纺织或者编织得到的布等)、多孔非织物(非织造物,包括而但不限于无纺布、泡棉等),多孔亲水层的原材料至少包括无机亲水性颗粒、无机导热颗粒和粘结剂,其中粘结剂至少为环氧树脂与固化剂的混合物,环氧树脂和固化剂的比例为:1:n或1:m,其中n为(100g固化剂中酸酐的摩尔数或活泼胺氢的摩尔数)/环氧树脂的环氧值;当选用咪唑类固化剂等时,咪唑结构上的没有活泼胺氢的氮也会参与反应,此时比例修正为:环氧树脂和固化剂的比例为:1:m,其中m为(100g固化剂中活泼胺氢的摩尔数+不含活泼氢的氮摩尔数)/环氧树脂的环氧值。对于其他的不含胺氢的氮的参与反应的固化剂比例也可以同样如此修正。

[0006] 优选的,多孔支撑层的目数为10-200目,更优选为30-150目。

[0007] 在本发明的一个或多个实施方式中,多孔支撑层的材料其原料选自:聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚砜(PS)、聚苯硫醚(PPS)、聚酰胺/尼龙(PA)、聚醚砜(PES)、聚苯砜(PPS)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚醚醚酮(PEEK)、磺化聚醚醚酮(s-PEEK)、三氟氯乙烯(CTFE)、乙烯与四氟乙烯(ETFE)的共聚物、乙烯与三氟氯乙烯(ECTFE)的共聚物、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺和间芳族聚酰胺(m-aramide)。优选多孔支撑体由聚苯硫醚(PPS)制备。

[0008] 在本发明的一个或多个实施方式中,多孔亲水层其原料包括高分子聚合物、无机亲水性颗粒、无机导热颗粒、偶联剂和粘结剂。

[0009] 在本发明的一个或多个实施方式中,无机亲水颗粒选自氧化锆、硫酸钡、水滑石、二氧化钛、氢氧化镁、氢氧化镍、碳酸钙中的一种或几种。优选的,无机物选自氧化锆和硫酸钡。

[0010] 在本发明的一个或多个实施方式中,无机亲水颗粒尺寸大小在1nm-1 μ m之间。进一步优选为,无机亲水颗粒尺寸大小在5nm-500nm之间。进一步优选为,无机亲水颗粒尺寸大小在5nm-200nm之间。起到提升隔膜的亲水性,促进离子迁移的作用。

[0011] 在本发明的一个或多个实施方式中,无机亲水颗粒的质量占比为60-90%。

[0012] 在本发明的一个或多个实施方式中,无机导热颗粒选自石墨烯、氧化石墨烯、碳纳米管、氮化硼、二硼化钛、氮化硅、氮化铝、碳化硅、氧化镁、碳化硼中的一种或几种。

[0013] 在本发明的一个或多个实施方式中,无机导热颗粒尺寸大小在1nm-1 μ m之间。进一步优选为,无机物颗粒尺寸大小在5nm-500nm之间。起到提升隔膜的导热性,避免局部热点存在的作用,

[0014] 在本发明的一个或多个实施方式中,无机导热颗粒的质量占比为0-10%。

[0015] 在本发明的一个或多个实施方式中,高分子聚合物选自聚砜(PSU)、聚醚砜(PES)、聚苯砜(PPS)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈(PAN)、聚环氧乙烷(PEO)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)及其共聚物中的一种或几种。优选为聚砜、聚醚砜和聚苯砜。

[0016] 在本发明的一个或多个实施方式中,聚合物的分子量(Mw)优选介于10000和500000之间,更优选介于20000和250000之间。

[0017] 在本发明的一个或多个实施方式中,高分子聚合物的质量占比10%-40%。

[0018] 在本发明的一个或多个实施方式中,偶联剂包括硅烷偶联剂,钛酸酯偶联剂等。偶联剂上键合的有机官能团是氨基、硫醇基、乙烯基、环氧基、脲基等,优选为KH560硅烷偶联剂。偶联剂的作用为促进无机亲水颗粒和高分子聚合物以及粘结剂的结合。

[0019] 在本发明的一个或多个实施方式中,偶联剂的量为多孔亲水层的0-20wt.%,优选为0-10wt.%。

[0020] 在本发明的一个或多个实施方式中,粘结剂至少由环氧树脂和固化剂制备而成。其中粘结剂的质量为多孔亲水层量的0-20wt.%,优选为0-10wt.%。

[0021] 在本发明的一个或多个实施方式中,粘结剂还包括稀释剂,稀释剂选自惰性稀释剂和活性稀释剂。优选的,惰性稀释剂选自苯二甲酸酯类、脂肪酸酯类、磷酸酯类、聚酯类、环氧酯类、二氯甲烷、氯仿、丙酮、甲苯、二甲苯、苯乙烯、醋酸酯、二甲基甲酰胺、多元醇、苯甲醇。活性稀释剂选自:环氧基化合物或低黏度的环氧树脂。进一步地,活性稀释剂选自:丁基缩水甘油醚、甘油环氧树脂、间苯二酚双缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、甲酚类缩水甘油醚等。优选为间苯二酚双缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚。在制备粘结剂溶液中,可以加入部分的活性稀释剂,稀释粘结剂溶液的浓度,活性稀释剂会和环氧树脂反应,可能会对最后的性能有部分的影响。

[0022] 在本发明的一个或多个实施方式中,环氧树脂选自:缩水甘油型环氧树脂、环氧化烯烃树脂、海因树脂、溴化树脂、磷化环氧树脂。

[0023] 在本发明的一个或多个实施方式中,环氧树脂选自缩水甘油醚类环氧树脂、氨基环氧树脂、环氧化聚丁二烯、脂环族环氧树脂、海因树脂、磷化环氧树脂。

[0024] 在本发明的一个或多个实施方式中,缩水甘油型环氧树脂选自:双酚A型环氧树

脂、双酚S型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、环氧线型酚醛树脂、1,1,2,2-四(对羟基苯基)乙烷四缩水甘油醚环氧树脂、间苯二酚双缩水甘油醚型环氧树脂、N,N,N',N'-四环氧丙基-4,4'-二氨基二苯甲烷、P-(2,3-环氧丙氧基)-N,N-二(2,3-环氧丙基)苯胺、四氢化邻苯二甲酸双缩水甘油酯环氧树脂、4,5-环氧环己烷1,2二甲酸二缩水甘油酯、邻苯二甲酸二缩水甘油酯、间苯二甲酸二缩水甘油酯、均苯三甲酸三缩水甘油酯、对苯二甲酸二缩水甘油酯、六氢化邻苯二甲酸二缩水甘油酯、对羟基苯甲酸缩水甘油酯、内次甲基四氢化邻苯二甲酸二缩水甘油酯。

[0025] 在本发明的一个或多个实施方式中,环氧树脂选自:双酚A型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、N,N,N',N'-四环氧丙基-4,4'-二氨基二苯甲烷、P-(2,3-环氧丙氧基)-N,N-二(2,3-环氧丙基)苯胺、1,3,5-三缩水甘油-S-三嗪三酮、4-乙烯基-1-环己烯二环氧化物。

[0026] 在本发明的一个或多个实施方式中,固化剂选自:胺类固化剂、酸酐固化剂、延迟固化剂、有机酸酐肼、聚硫醇和丁胺的复合固化剂、聚酰胺。优选的,固化剂选自聚硫醇和丁胺的复合固化剂、脂肪胺、脂环胺、芳香胺、咪唑类固化剂。进一步的优选为芳香胺、咪唑、脂环胺类固化剂,这类固化剂和环氧树脂形成的交联结构在耐热性上表现较好。进一步优选为:4,4'-二氨基苯砜、二氨基二苯甲烷、甲基环己二胺、2-甲基咪唑中的一种或几种。

[0027] 在本发明的一个或多个实施方式中,碱性电解水复合隔膜的制备方法,包括如下步骤:A、准备粘结剂溶液,其中粘结剂溶液的浓度为10-80wt.%;B、至少将粘结剂溶液、高分子聚合物、无机亲水颗粒、导热颗粒,有机溶剂和造孔剂先搅拌均匀,然后在60°C的条件下,搅拌反应0-20h得到浆料;C、浆料经脱泡后成膜,再经凝固浴、水洗、固化即可。

[0028] 在本发明的一个或多个实施方式中,制备方法具体包括:

[0029] 首先将环氧树脂和固化剂按照一定比例混合,环氧树脂和固化剂的比例为:1:n或1:m,其中n为(100g固化剂中酸酐的摩尔数或活泼胺氢的摩尔数)/环氧树脂的环氧值,m为(100g咪唑类固化剂中活泼胺氢的摩尔数+不含活泼氢的氮摩尔数)/环氧树脂的环氧值,在0-200度的温度范围内反应0-20h。得到粘结剂溶液。

[0030] 将无机亲水颗粒、导热颗粒、有机溶剂、粘结剂(高分子聚合物、偶联剂和造孔剂等可以视产品需求而额外添加)先搅拌均匀,然后在60度的条件下,搅拌反应0-20h。有机溶剂选自DMF、DMAc, DMSO、NMP、NBP、NEP其中的一种或它们的组合。

[0031] 加入造孔剂,造孔剂选自聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯(PVAc)、聚环氧乙烷,聚乙烯亚胺,聚乙二醇,甲基纤维素,乙基纤维素,聚环氧乙烷,聚丙二醇、乙二醇、三丙二醇、甘油、多元醇、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二十烷基酯、异壬酸或新癸酸、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯酸、葡聚糖等,造孔剂用量选自0-10%。

[0032] 上述得到的固形物含量为30-70%的浆料作为铸膜液。进一步将得到的铸膜液真空脱除气泡。通过浸涂或者挤出涂布或者流延涂布的方式制备得到膜。将得到的膜快速的浸入凝固浴中,进行相转化。凝固浴可以是水或者DMF、DMAc, DMSO、NMP、NBP、NEP其中的一种或它们的组合和水的混合溶液将膜从凝固浴中取出后浸泡入水中以完全除去残留的溶剂。然后将膜泡入含有固化剂,偶联剂和稀释剂的溶液中,常温或者升温一段时间后将膜取出后泡入水中以完全除去残留溶剂。

[0033] 在本发明的一个或多个实施方式中,装置,包括如前述的碱性电解水复合隔膜。

[0034] 在本发明的一个或多个实施方式中,如前述的碱性电解水复合隔膜或如前述的装置在电解、电渗析或燃料电池中的应用。

[0035] 与现有技术相比,根据本发明实施方式的碱性电解水复合隔膜及制备方法、装置及应用,通过粘结剂的添加,一方面环氧树脂和PPS基体作用使得固化的浆料和多种支撑层有良好的相互作用。另一方面无机亲水材料表面的含有大量的活性基团可以和粘接剂有较好的化学成键作用,从而将无机亲水材料固定住避免脱落。因此最终可以制备出一种涂层不易脱落的隔膜材料。

具体实施方式

[0036] 下面对本发明的具体实施方式进行详细描述,但应当理解本发明的保护范围并不受具体实施方式的限制。

[0037] 除非另有其它明确表示,否则在整个说明书和权利要求书中,术语“包括”或其变换如“包含”或“包括有”等等将被理解为包括所陈述的元件或组成部分,而并未排除其它元件或其它组成部分。

[0038] 包括而不限于本发明的技术方案中,对产品的性能测试,均采用如下测试方法:

[0039] 面电阻测试:将膜裁成面积为 1cm^2 的圆,在30wt%的氢氧化钾溶液中浸泡过夜,通过辰华电化学工作站以交流阻抗谱(EIS)的方法进行测试得到。

[0040] 泡点压力:通过贝士德气体渗透率仪进行测试。将隔膜样品用乙醇清洗并在乙醇体系中浸泡过夜。测试5bar下的气体通量。

[0041] 氧中氢测试方法如下:用零间隙的电解池进行电化学测试。隔膜样品在30%氢氧化钾碱液中浸泡过夜。阴极电极和阳极电极分别使用泡沫镍基底的活性镍材料,电解质为30wt%的氢氧化钾溶液,以20sccm的流速分别通入阴阳极两侧。使用Autolab PGSTAT128N电化学工作站进行测试,在电流密度 $300\text{mA}/\text{cm}^2$ 下收集阳极产生的氧气,通过岛津的GC2014来进行氧中氢测试。

[0042] 表面剥落强度测试:通过百格测试来进行,参照GBT9286-1998。

[0043] 实施例1:

[0044] 将1,3,5-三缩水甘油-S-三嗪三酮和4,4'-二氨基二苯基砜固化剂以4:3的摩尔比混合,1,3,5-三缩水甘油-S-三嗪三酮质量为14.8g,4,4'-二氨基二苯基砜的质量为23.6g,溶解在40ml的NMP中,140度反应2h得到粘结剂溶液。

[0045] 将10gPSU粉末颗粒(分子量(Mw) 20000)与40gZrO₂粉末和50ml的NMP溶液搅拌均匀,然后加入粘结剂溶液2g,搅拌(60°C的条件下,搅拌反应4h)均匀制成一定黏度的可涂布的浆料,然后常温下真空干燥脱泡。先使用迈耶棒或刮刀涂膜器将铸膜液均匀的涂敷玻璃基底上,再附上一层PPS多孔支撑层(60目,下同),最后再涂布一层浆料,使多孔层处于浆料的中间。然后快速的浸入纯水体系构建的凝固浴中,进行相转化。制得膜的厚度 $500 \pm 50\mu\text{m}$,将膜从凝固浴中取出后浸泡蒸馏水中清洗干净,然后擦干表面的溶液。

[0046] 实施例2:

[0047] 将E51双酚A型环氧树脂和二乙烯三胺固化剂以3.2:1的摩尔比混合,E51双酚A型环氧树脂的质量为16g,4,4'-二氨基二苯基砜的质量为5g,溶解在30ml的NMP中,140度反应2h得到粘结剂溶液。

[0048] 将10gPSU粉末颗粒(分子量(Mw) 50000), 39gZrO₂粉末, 1g氮化硼粉末和50ml的NMP溶液搅拌均匀, 然后加入粘结剂溶液2.4g, 搅拌(60°C的条件下, 搅拌反应4h)均匀制成一定黏度的可涂布的浆料, 然后常温下真空干燥脱泡。先使用迈耶棒或刮刀涂膜器将铸膜液均匀的涂敷玻璃基底上, 再附上一层PPS多孔支撑层, 最后再涂布一层浆料, 使多孔层处于浆料的中间。然后快速的浸入纯水体系构建的凝固浴中, 进行相转化。制得膜的厚度500±50μm, 将膜从凝固浴中取出后浸泡蒸馏水中清洗干净, 然后擦干表面的溶液。

[0049] 实施例3:

[0050] 将双酚S型环氧树脂(环氧当量200)和二氨基二苯甲烷固化剂以3.2:1的质量比混合, 双酚S型环氧树脂质量为16g, 二氨基二苯甲烷固化剂的质量为5g, 溶解在40ml的NMP中, 140度反应2h得到粘结剂溶液。

[0051] 将10gPSU粉末颗粒(分子量(Mw) 50000), 40gZrO₂粉末, 1g的聚乙二醇造孔剂和50ml的NMP溶液搅拌均匀, 然后加入粘结剂溶液2.9g, 搅拌(60°C的条件下, 搅拌反应4h)均匀制成一定黏度的可涂布的浆料, 然后常温下真空干燥脱泡。先使用迈耶棒或刮刀涂膜器将铸膜液均匀的涂敷玻璃基底上, 再附上一层PPS多孔支撑层, 最后再涂布一层浆料, 使多孔层处于浆料的中间。然后快速的浸入纯水体系构建的凝固浴中, 进行相转化。制得膜的厚度500±50μm, 将膜从凝固浴中取出后浸泡蒸馏水中清洗干净, 然后擦干表面的溶液。

[0052] 实施例4:

[0053] 将N,N,N',N'-四环氧丙基-4,4'-二氨基二苯甲烷和2-甲基咪唑固化剂以1:2的摩尔比混合, N,N,N',N'-四环氧丙基-4,4'-二氨基二苯甲烷质量为12.7g, 2-甲基咪唑的质量为4.9g, 溶解在20ml的NMP中, 160度反应4h得到粘结剂溶液。

[0054] 将10gPSU粉末颗粒(分子量(Mw) 50000), 40gZrO₂粉末, 1g的聚乙烯吡咯烷酮造孔剂和50ml的NMP溶液搅拌均匀, 然后加入粘结剂溶液2.13g, 搅拌(60°C的条件下, 搅拌反应4h)均匀制成一定黏度的可涂布的浆料, 然后常温下真空干燥脱泡。先使用迈耶棒或刮刀涂膜器将铸膜液均匀的涂敷玻璃基底上, 再附上一层PPS多孔支撑层, 最后再涂布一层浆料, 使多孔层处于浆料的中间。然后快速的浸入纯水体系构建的凝固浴中, 进行相转化。制得膜的厚度500±50μm, 将膜从凝固浴中取出后浸泡蒸馏水中清洗干净, 然后擦干表面的溶液。

[0055] 实施例5:

[0056] 将P-(2,3-环氧丙氧基)-N,N-二(2,3-环氧丙基)苯胺和甲基环己二胺固化剂以4:3的摩尔比混合, P-(2,3-环氧丙氧基)-N,N-二(2,3-环氧丙基)苯胺质量为11.1g, 甲基环己二胺的质量为3.8g, 溶解在20ml的NMP中, 140度反应4h得到粘结剂溶液。

[0057] 将10gPSU粉末颗粒(分子量(Mw) 50000), 40gZrO₂粉末, 4g的KH560偶联剂和50ml的NMP溶液搅拌均匀, 然后80度反应12h, 加入粘结剂溶液2.34g, 搅拌(60°C的条件下, 搅拌反应4h)均匀制成一定黏度的可涂布的浆料, 然后常温下真空干燥脱泡。先使用迈耶棒或刮刀涂膜器将铸膜液均匀的涂敷玻璃基底上, 再附上一层PPS多孔支撑层, 最后再涂布一层浆料, 使多孔层处于浆料的中间。然后快速的浸入纯水体系构建的凝固浴中, 进行相转化。制得膜的厚度500±50μm, 将膜从凝固浴中取出后浸泡蒸馏水中清洗干净, 然后擦干表面的溶液。

[0058] 实施例6:

[0059] 将1,3,5-三缩水甘油-S-三嗪三酮和4,4'-二氨基二苯基砜固化剂以4:3的摩尔比

混合,1,3,5-三缩水甘油-S-三嗪三酮质量为14.8g,4,4'-二氨基二苯基砒的质量为12.4g,溶解在27ml的NMP中,120度反应10h得到粘结剂溶液。

[0060] 将10gPSU粉末颗粒(分子量(Mw) 50000)与40gZrO₂粉末和50ml的NMP溶液搅拌均匀,然后加入粘结剂溶液2g,搅拌均匀(60℃的条件下,搅拌反应4h)制成一定黏度的可涂布的浆料,然后常温下真空干燥脱泡。先使用迈耶棒或刮刀涂膜器将铸膜液均匀的涂敷玻璃基底上,再附上一层PPS多孔支撑层,最后再涂布一层浆料,使多孔层处于浆料的中间。然后快速的浸入纯水体系构建的凝固浴中,进行相转化。制得膜的厚度500±50μm,将膜从凝固浴中取出后浸泡蒸馏水中清洗干净,然后擦干表面的溶液。

[0061] 实施例7:

[0062] 将4-乙烯基-1-环己烯二环氧化物和4,4'-二氨基二苯基砒固化剂以2:

[0063] 1的摩尔比混合,4-乙烯基-1-环己烯二环氧化物质量为14.2g,4,4'-二氨基二苯基砒的质量为23.6g,溶解在40ml的NMP中,140度反应2h得到粘结剂溶液。

[0064] 将10gPSU粉末颗粒(分子量(Mw) 100000)与40gZrO₂粉末和50ml的NMP溶液搅拌均匀,然后加入粘结剂溶液5.08g,搅拌均匀(60℃的条件下,搅拌反应4h)制成一定黏度的可涂布的浆料,然后常温下真空干燥脱泡。先使用迈耶棒或刮刀涂膜器将铸膜液均匀的涂敷玻璃基底上,再附上一层PPS多孔支撑层,最后再涂布一层浆料,使多孔层处于浆料的中间。然后快速的浸入纯水体系构建的凝固浴中,进行相转化。制得膜的厚度500±50μm,将膜从凝固浴中取出后浸泡蒸馏水中清洗干净,然后擦干表面的溶液。

[0065] 实施例8:

[0066] 将1,3,5-三缩水甘油-S-三嗪三酮和4,4'-二氨基二苯基砒固化剂以4:3的摩尔比混合,1,3,5-三缩水甘油-S-三嗪三酮质量为14.8g,4,4'-二氨基二苯基砒的质量为23.6g,溶解在40ml的NMP中,140度反应2h得到粘结剂溶液。

[0067] 将10gPSU粉末颗粒(分子量(Mw) 50000)与40gZrO₂粉末和50ml的NMP溶液搅拌均匀,然后加入粘结剂溶液16.2g,搅拌均匀(60℃的条件下,搅拌反应4h)制成一定黏度的可涂布的浆料,然后常温下真空干燥脱泡。先使用迈耶棒或刮刀涂膜器将铸膜液均匀的涂敷玻璃基底上,再附上一层PPS多孔支撑层,最后再涂布一层浆料,使多孔层处于浆料的中间。然后快速的浸入纯水体系构建的凝固浴中,进行相转化。制得膜的厚度500±50μm,将膜从凝固浴中取出后浸泡蒸馏水中清洗干净,然后擦干表面的溶液。

[0068] 实施例9:

[0069] 将1,3,5-三缩水甘油-S-三嗪三酮和4,4'-二氨基二苯基砒固化剂以4:3的摩尔比混合,1,3,5-三缩水甘油-S-三嗪三酮质量为14.8g,4,4'-二氨基二苯基砒的质量为12.4g,溶解在27ml的NMP中,50度反应20h得到粘结剂溶液。

[0070] 将15gPES粉末颗粒(分子量(Mw) 50000)与35gZrO₂粉末和50ml的NMP溶液搅拌均匀,然后加入粘结剂溶液2g,搅拌均匀(60℃的条件下,搅拌反应15h)制成一定黏度的可涂布的浆料,然后常温下真空干燥脱泡。先使用迈耶棒或刮刀涂膜器将铸膜液均匀的涂敷玻璃基底上,再附上一层PPS多孔支撑层,最后再涂布一层浆料,使多孔层处于浆料的中间。然后快速的浸入纯水体系构建的凝固浴中,进行相转化。制得膜的厚度500±50μm,将膜从凝固浴中取出后浸泡蒸馏水中清洗干净,然后擦干表面的溶液。

[0071] 实施例10:

[0072] 与实施例6的差别在于把氧化锆变成了硫酸钡。

[0073] 对比例1

[0074] 将10gPSU粉末颗粒与40gZrO₂粉末 (PSU占比20%) 和1g的聚乙烯吡咯烷酮制成一定黏度的可涂布的浆料,然后常温下真空干燥脱泡。先使用迈耶棒或刮刀涂膜器将铸膜液均匀的涂敷玻璃基底上,再附上一层PPS多孔支撑层,最后再涂布一层浆料,使多孔层处于浆料的中间。然后快速的浸入纯水体系构建的凝固浴中,进行相转化。制得膜的厚度500±50μm,将膜从凝固浴中取出后浸泡蒸馏水中清洗干净,然后擦干表面的液面。

[0075] 对比例2

[0076] 将10gPSU粉末颗粒与40gZrO₂粉末 (PSU占比20%), 1g的聚偏二氟乙烯 (PVDF) 和1g聚乙烯吡咯烷酮制成一定黏度的可涂布的浆料,然后常温下真空干燥脱泡。先使用迈耶棒或刮刀涂膜器将铸膜液均匀的涂敷玻璃基底上,再附上一层PPS多孔支撑层,最后再涂布一层浆料,使多孔层处于浆料的中间。然后快速的浸入纯水体系构建的凝固浴中,进行相转化。制得膜的厚度500±50μm,将膜从凝固浴中取出后浸泡蒸馏水中清洗干净,然后擦干表面的液面。

[0077]

	面电阻 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	泡点压力 力 bar	氧中 氢%	百格测试 等级
实施例 1	0.19	2.67	0.77	4B
实施例 2	0.21	2.78	0.58	4B
实施例 3	0.19	2.42	0.87	4B
实施例 4	0.21	2.27	0.46	4B
实施例 5	0.20	3.13	0.41	4B
实施例 6	0.18	3.68	0.35	4B
实施例 7	0.26	3.91	0.30	4B
实施例 8	0.45	4.88	0.21	5B
实施例 9	0.25	3.12	0.47	4B
实施例 10	0.19	3.55	0.38	4B
对比例 1	0.20	2.01	0.98	3B
对比例 2	0.23	2.03	0.92	3B

[0078] 前述对本发明的具体示例性实施方案的描述是为了说明和例证的目的。这些描述并非想将本发明限定为所公开的精确形式,并且很显然,根据上述教导,可以进行很多改变和变化。对示例性实施例进行选择 and 描述的目的在于解释本发明的特定原理及其实际应用,从而使得本领域的技术人员能够实现并利用本发明的各种不同的示例性实施方案以及各种不同的选择和改变。本发明的范围意在由权利要求书及其等同形式所限定。