



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1867614 B

(45) 授权公告日 2010.09.08

(21) 申请号 200480030264.6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2004.09.13

C08G 77/30 (2006.01)

C07F 7/18 (2006.01)

(30) 优先权数据

60/502,178 2003.09.11 US

60/511,836 2003.10.16 US

10/938,268 2004.09.10 US

(56) 对比文件

CN 1349269 A, 2002.05.15, 全文.

WO 03/041091 A1, 2003.05.15, 说明书第 31 页第 2 段, 第 34 页第 2 段, 第 37 页第 2-3 段, 表 1.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2006.04.14

审查员 严艳

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2004/029741 2004.09.13

(87) PCT 申请的公布数据

W02005/027240 EN 2005.03.24

(73) 专利权人 美国丰田技术中心公司

地址 美国密歇根州

专利权人 佐治亚技术研究公司

(72) 发明人 S·李 M·吕 K·长谷 M·中西

W·李 J·宇甘

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

公司 11245

代理人 赵蓉民 路小龙

权利要求书 4 页 说明书 18 页 附图 4 页

(54) 发明名称

磷酸接枝的杂化无机-有机质子电解质膜 (PEMs)

(57) 摘要

质子传导聚合物,是通过多个化合物的共聚合反应而形成的,其中所述多个化合物包括含有有机链的硅化合物和含有至少一个酸基的化合物。该聚合物包含杂化有机无机基体,其具有通过连接基连接的酸基。该连接基可以包含一个或多个吸电子基团。该吸电子基团可以为卤素。

1. 一种共聚物,其包括多个硅化合物的反应产物,所述每个硅化合物包含至少一个硅原子,这些硅化合物包括:

第一个硅化合物,其包含有机链,该有机链具有至少两个碳原子;和

第二个硅化合物,其包含至少一个酸基,该酸基通过连接基连接到所述第二个硅化合物的硅原子上,

其中所述连接基包含吸电子基团,以增强所述酸基的酸性。

2. 权利要求 1 所述的共聚物,其中所述酸基为膦酸基团。

3. 权利要求 2 所述的共聚物,其中所述连接基包含烷基链。

4. 权利要求 3 所述的共聚物,其中所述烷基链被至少部分地氟化。

5. 权利要求 1 所述的共聚物,所述有机链具有第一个末端和第二个末端,所述第一个末端被连接至第一个甲硅烷基基团上,所述第二个末端被连接至第二个甲硅烷基基团上。

6. 权利要求 5 所述的共聚物,其中所述有机链为聚环氧丙烷链。

7. 权利要求 5 所述的共聚物,其中所述有机链为包含至少两个碳原子的烃链。

8. 权利要求 1 所述的共聚物,其中所述多个硅化合物包含第三个硅化合物,所述第三个硅化合物为硅烷衍生物,该硅烷衍生物具有至少一个可水解基团。

9. 权利要求 8 所述的共聚物,其中所述第三个硅化合物为烷氧基硅烷。

10. 权利要求 8 所述的共聚物,其中所述第三个硅化合物为四乙氧基硅烷。

11. 聚合物电解质膜,其包含权利要求 1 所述的共聚物。

12. 燃料电池,其包含权利要求 11 所述的聚合物电解质膜。

13. 一种共聚物,包括:

三维的有机-无机杂化基体,其包含硅原子、氧原子以及有机链;和酸基,所述酸基由连接基化学地连接到所述有机-无机杂化基体上,其中所述连接基进一步包含吸电子基团。

14. 权利要求 13 所述的共聚物,其中所述吸电子基团包括卤素原子。

15. 权利要求 13 所述的共聚物,其中所述连接基包含两个或更多个碳原子。

16. 权利要求 15 所述的共聚物,其中在所述连接基内的至少一个碳原子被卤化。

17. 权利要求 15 所述的共聚物,其中在所述连接基内的至少一个碳原子被氟化。

18. 权利要求 13 所述的共聚物,

所述酸基为膦酸基团;

其中所述膦酸基团的磷原子被结合到所述连接基的一个碳原子上,所述连接基的该碳原子被氟化。

19. 权利要求 13 所述的共聚物,所述共聚物由多个前体形成,所述前体包括第一个前体,该第一个前体包含有机链。

20. 权利要求 19 所述的共聚物,其中所述第一个前体的所述有机链具有第一个末端和第二个末端,所述第一个末端被连接到第一个含硅基团上,所述第二个末端被连接到第二个含硅基团上。

21. 权利要求 20 所述的共聚物,其中所述第一个含硅基团和所述第二个含硅基团均为可水解的硅烷衍生物,所述共聚物是通过包括所述第一个含硅基团和所述第二个含硅基团两者的至少部分水解的过程形成的。

22. 权利要求 20 所述的共聚物,其中所述第一个含硅基团和所述第二个含硅基团均为烷氧基甲硅烷基基团。

23. 权利要求 20 所述的共聚物,其中所述有机链为聚(环氧丙烷)或者其衍生物。

24. 权利要求 20 所述的共聚物,其中所述多个前体包括第二个前体,该第二个前体包含酸基。

25. 权利要求 24 所述的共聚物,其中所述第二个前体包含第二个前体含硅基团、连接基和酸基,

所述共聚物是通过包括所述第二个前体含硅基团的至少部分水解的过程而形成的。

26. 权利要求 24 所述的共聚物,其中所述第二个前体包含酸基和第一个官能团,所述第一个官能团与第二个官能团反应,从而将酸基通过柔性连接基连接到杂化无机-有机基体上。

27. 权利要求 26 所述的共聚物,其中所述第二个官能团为第三个前体的组成部分,该第三个前体包含第三个前体含硅基团,

所述共聚物是通过包括所述第三个前体含硅基团的至少部分水解的过程而形成的。

28. 权利要求 26 所述的共聚物,其中所述第一个官能团和所述第二个官能团均为乙烯基。

29. 聚合物电解质膜,其包含权利要求 13 所述的共聚物。

30. 燃料电池,其包含权利要求 29 所述的聚合物电解质膜。

31. 一种制作聚合物电解质膜的方法,所述方法包括:

提供第一个前体,其包含具有至少两个碳原子的有机链,所述有机链具有第一个末端和第二个末端,所述第一个末端被连接到第一个可水解的含硅基团上,所述第二个末端被连接到第二个可水解的含硅基团上,所述有机链包括聚环氧丙烷链;

提供第二个前体,所述前体包含酸基和第一个官能团;

形成共聚物,是通过使至少所述第一个前体和第二个前体共聚合而形成的,所述共聚合包括所述第一个可水解含硅基团和第二个可水解含硅基团的水解,

以便生成包含硅原子和有机链的杂化无机-有机基体,所述酸基通过连接基被连接到该杂化无机-有机基体上,所述连接基包含吸电子基团;和

利用所述杂化无机-有机基体制作所述聚合物电解质膜。

32. 权利要求 31 所述的方法,其中所述酸基为含磷的酸基。

33. 权利要求 31 所述的方法,其中所述酸基为磷酸基团。

34. 权利要求 31 所述的方法,其中所述第二个前体包含连接基,所述第一个官能团为第三个可水解含硅基团,该第一个官能团通过所述连接基被连接至所述酸基上。

35. 权利要求 34 所述的方法,其中所述连接基为部分氟化的脂族烃链,其具有 2 到 18 个碳原子。

36. 权利要求 31 所述的方法,进一步包括提供第三个前体,

所述第三个前体包含第四个可水解含硅基团和第二个官能团,

共聚合反应包括所述第一个、第二个和第四个可水解含硅基团的水解,

共聚合反应进一步包括所述第一个和第二个官能团的反应,其中所述酸基被连接至所述杂化无机-有机基体上。

37. 权利要求 36 所述的方法,其中所述第一个和第二个官能团均为乙烯基基团。

38. 一种共聚物,由至少如下所述的共聚合反应形成:

第一个硅化合物,其包含有机链;

第二个硅化合物,其包含第一个官能团;和

第三个化合物,其包含第二个官能团和酸基,

所述共聚合反应包括所述第一个硅化合物和第二个硅化合物中的含硅基团的至少部分水解,以便形成无机-有机杂化基体,所述无机-有机杂化基体包含硅原子、氧原子和有机链,

所述共聚合反应进一步包括所述第一个官能团和第二个官能团的反应,以便使酸基连接到所述无机-有机杂化基体上,

其中所述酸基通过连接基被结合到无机-有机杂化基体上,所述连接基为具有 2 到 18 个碳的脂族烃基团,

所述连接基包含吸电子基团。

39. 权利要求 38 所述的共聚物,其中所述吸电子基团包括氟原子。

40. 一种聚合物,其包含杂化无机-有机基体,所述杂化无机-有机基体具有 $-O-Si(A, B)-R-Si(C, D)-$ 形式的至少一个主链单元,

其中 A、B、C、D 每个代表取代基, R 代表含有至少 2 个碳原子的有机链,

至少一个取代基包含连接基和膦酸基,所述连接基连接所述膦酸基至一个硅原子上,

所述连接基包含至少 2 个碳原子,

所述连接基包含吸电子基团。

41. 权利要求 40 所述的聚合物,其中所述吸电子基团是 C-F 基团。

42. 第一聚合物与基础聚合物的复合材料,

其中所述第一聚合物包含杂化无机-有机基体,所述杂化无机-有机基体具有 $-O-Si(A, B)-R-Si(C, D)-$ 形式的至少一个主链单元,

其中 A、B、C、D 每个代表取代基, R 代表含有至少 2 个碳原子的有机链,

至少一个取代基包含连接基和膦酸基,所述连接基连接所述膦酸基至一个硅原子上,

所述连接基包含至少 2 个碳原子,

所述连接基包含吸电子基团。

43. 权利要求 42 所述的复合材料,其中所述基础聚合物选自:聚苯并咪唑、聚(硅胺)、聚(乙烯亚胺)、聚(亚癸基酰胺)、聚(双(三氟乙氧基)膦腈)、聚氨基甲酸酯、聚丙烯酰胺以及它们的衍生物。

44. 权利要求 43 所述的复合材料,其中所述聚苯并咪唑是聚(2,5-苯并咪唑)。

45. 离子电解质,其包含权利要求 40 所述的聚合物。

46. 化合物,包括:

膦酸基;

官能团;

接合基团,接合基团连接所述膦酸基至所述官能团,所述接合基团包含至少两个碳原子,

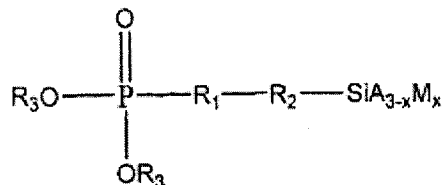
所述接合基团包含吸电子基团。

47. 权利要求 46 所述的化合物,其中所述官能团包含碳-碳双键。

48. 权利要求 46 所述的化合物,其中所述官能团是可水解的含硅基团。

49. 权利要求 46 所述的化合物,其中所述官能团是烷氧基硅烷,选自单烷氧基硅烷、二烷氧基硅烷和三烷氧基硅烷。

50. 权利要求 46 所述的化合物,其具有一般形式的结构



其中 R_1 为具有 1-20 个碳原子的、至少部分氟化的烃链, R_2 为具有 1-20 个碳原子的烃链, R_3 为烷基基团, A 为烷氧基基团, M 为烷基基团, $x = 0, 1$ 或 2, 并且 R_3 所表示的两个基团可以是相同的或者不同的烷基基团。

51. 权利要求 50 所述的化合物,其中所述 R_1 为 $-(\text{CHF})_n-$ 或者 $-(\text{CF}_2)_n-$, 其中 $n = 1-20$, 所述 R_3 为 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 或者 $-\text{C}_3\text{H}_7$, 所述 A 为 $-\text{OCH}_3$ 或 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 。

52. 权利要求 48 或 49 所述的化合物,其中所述接合基团至少部分地被卤化。

53. 权利要求 48 或 49 所述的化合物,其中所述接合基团包含碳原子,膦基连接到该碳原子上,至少一个氟原子被连接到相同的碳原子上。

54. 权利要求 48 或 49 所述的化合物,是硅烷衍生物和前体膦酸化化合物的反应产物,所述前体膦酸化化合物包含双键。

55. 聚合物,由权利要求 46 所述的化合物与至少一个第二个化合物的共聚合而形成,所述第二个化合物包含可水解含硅基团和有机链,

所述共聚合生成无机-有机杂化基体,无机-有机杂化基体包含硅原子、氧原子和有机链,且包含通过连接基而结合到无机-有机杂化基体上的酸基,所述连接基包含接合基团,以及所述连接基包含吸电子基团。

56. 一种燃料电池,包括阳极、阴极、燃料、以及质子电解质膜,所述质子电解质膜包含权利要求 1 所述的共聚物。

57. 一种燃料电池,包括阳极、阴极、燃料以及质子电解质膜,所述质子电解质膜包含权利要求 1-10、13-28 或 38-39 任一项所述的共聚物,或者权利要求 40-41 任一项所述的聚合物,或者通过权利要求 31-37 任一项所述的方法制造的聚合物电解质膜。

磷酸接枝的杂化无机-有机质子电解质膜 (PEMs)

[0001] 参考相关申请

[0002] 本申请从2003年9月11日提交的美国临时专利申请序列号60/502,178以及2003年10月16日提交的60/511,836要求优先权,在此引入二者完整内容作为参考。

发明领域

[0003] 本发明涉及聚合物,具体而言,涉及质子传导聚合物(protonconducting polymers),其可用在聚合物电解质膜(polymer electrolytemembranes)中,例如应用在燃料电池中。

[0004] 发明背景

[0005] 质子电解质膜(proton electrolyte membrane(PEMs))是燃料电池中的关键成分。尽管许多年来已经研究了多种电解质膜,现有的膜在许多应用中仍然性能不足。聚物质子导体(polymer protonconductors),包括全氟磺基聚合物(perfluorosulfonic polymer)(诸如Nafion®),具有良好的化学、电化学和机械稳定性,但它们具有严重的缺点,诸如高成本、遇水分尺寸变化、低亲水性以及大量的燃料透过(fuel crossover)。

[0006] 这些局限性刺激了对许多其它的质子传导膜(proton conductingmembrane)的开发,包括带有纳米尺寸的吸湿金属氧化物的聚物质子电解质,含有游离磷酸(H_3PO_4)的聚合物膜,以及掺杂有质子传导成分的杂化无机-有机质子传导膜(hybrid inorganic-organic protonconducting membrane)。参见M.Rikukawa等,Prog.Polym.Sci.,25,p1463(2000)。

[0007] 对于在燃料电池或者其它电化学设备中的实际应用而言,现存的杂化无机-有机共聚物并不具有令人满意的性能。例如,含有游离 H_3PO_4 的膜具有 H_3PO_4 浸出(leaching out)的严重问题,因而只能被应用在低相对湿度的环境中。磺化芳族聚合物膜(sulfonated aromaticpolymer membranes)和磺基接枝杂化无机-有机共聚物膜,在高相对湿度和低于100°C的条件下,表现出高质子传导率。然而,在高磺化水平下,它们经常是易碎的或者是可溶于水的。更进一步地,磺基接枝杂化无机-有机共聚物膜具有极为有限的热稳定性;因为磺酸基团的氧化,它们通常在高于100°C时发生分解(参见M.Popall等,Electrochim.Acta,40,p 2305(1995))。

[0008] 因此,具有高质子传导率、优良机械学性能和足够的热稳定性的新型质子传导膜(proton conducting membranes)是需要的。

[0009] 发明概述

[0010] 质子传导聚合物(proton conducting polymer),是通过多个化合物的共聚合而形成的,这些化合物包括:包含有机链的硅化合物,以及含有至少一个酸基的化合物。该聚合物包含杂化有机-无机基体(hybrid organic-inorganic matrix),其具有通过连接基连接的酸基。该连接基可以包含一个或者多个吸电子基团。该吸电子基团(electronwithdrawing group)可为卤素。

[0011] 附图简述

[0012] 图 1 显示了采用改良聚合物制造的膜的 TGA(热解重量分析法, thermogravimetric analysis) 曲线, 是在干燥空气中、加热速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 下进行测量的, 其中组成成分索引 (composition key) 采用 $M = \text{MDSPP0}$ 、 $\text{Be} = \text{BTESEB}$ 、 $\text{Oc} = \text{BTESO}$ 和 $G = \text{GPTS}$; 并且显示了 $1\text{GPTS}-1 \text{ PETHS}$ 的 DSC(示差扫描量热法, differential scanningcalorimetry) 曲线;

[0013] 图 2 显示磷酸基团 ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) 接枝膜在无水状态下的质子传导性;

[0014] 图 3 显示具有由 $1 \text{ G}-1 \text{ PETHS}$ 和 $2 \text{ MDSPP0}-2 \text{ BTESEB}-4\text{PETHS}$ 的组合情况的膜的 ^{31}P NMR 谱图;

[0015] 图 4 显示, 在 $\text{RH} = 70\%$ 下, 具有 $1\text{MDSPP0}-1 \text{ BTESO}-1\text{TPHS}$ 的组成情况的膜的质子传导率;

[0016] 图 5 显示, 在 80°C 和 100°C 下, 具有 $2 \text{ MDSPP0}-2 \text{ BTESO}-6\text{PETHS}$ 组成情况的样品的质子传导率的湿度依赖性;

[0017] 图 6 显示, 在相对湿度为 100% 下, 具有 $x \text{ MDSPP0}-y \text{ BTESEB}-z\text{PETHS}$ ($xM-y \text{ Be}-z \text{ P}$, 其中 $x = 2, y = 2$ 和 $4, z = 4$) 的组成情况的膜, 具有 $2 \text{ MDSPP0}-2 \text{ BTESO}-6 \text{ PETHS}$ ($2M-2 \text{ Oc}-6 \text{ P}$) 的组成情况的膜, 以及具有 $4 \text{ BTESO}-6 \text{ HDMSFP}$ ($4\text{Oc}-6\text{FP}$) 组成情况的膜的质子传导率; 和

[0018] 图 7 显示单电池 (single cell) 的电池电压及功率密度对电流密度的关系, 其中该单电池基于具有 $2 \text{ MDSPP0}-4 \text{ BTESO}-6 \text{ HDMSFP}$ 组成情况的膜, 是在 80°C 下、在环境压力 (ambient pressure) 之下进行测量的 (在 80°C 下, H_2/O_2 与水蒸气鼓泡)。

[0019] 发明详述

[0020] 改良型质子传导聚合物包含含有硅原子、氧原子和有机链的三维杂化有机-无机基体。酸基通过连接基连接到基体上。该连接基可以包含一个或多个吸电子基团, 以增强酸基的酸性。

[0021] 一种示例性的聚合物包括多个硅化合物 (每个包含至少一个硅原子) 的反应产物。例如, 这些硅化合物可以包含具有一个有机链的第一个硅化合物, 该有机链具有至少两个碳原子; 以及包含至少一个酸基的第二个硅化合物, 该酸基通过连接基被连接到第二个硅化合物的硅原子上。

[0022] 多个硅化合物可以进一步包含第三个硅化合物, 例如具有至少一个可水解基团的硅烷衍生物, 诸如四烷氧基硅烷 (tetraalkoxysilane) (诸如四乙氧基硅烷) 或者三烷氧基硅烷 (trialkoxysilane)。

[0023] 其它示例性的聚合物包括: 由含有有机链的第一个硅化合物、含有第一个官能团的第二个硅化合物、以及含有第二个官能团和酸基的第三个硅化合物制成的反应产物。在共聚物形成过程中, 含硅的基团被水解以形成含有硅原子、氧原子和有机链的无机-有机杂化基体。另外, 第一个官能团和第二个官能团相互作用, 以便将酸基结合到基体上。

[0024] 杂化基体中的有机链

[0025] 硅化合物可以被提供为含有一个或多个有机链。在共聚合之后, 形成了无机-有机杂化复合基体, 其包含有机链、硅原子和氧原子。

[0026] 例如, 硅化合物可以被提供为拥有一个有机链, 该有机链具有第一个末端和第二个末端, 第一末端被连接至第一个含硅基团上 (诸如第一个甲硅烷基), 第二末端被连接至

第二个含硅基团（诸如第二个甲硅烷基）。

[0027] 含有有机链的硅化合物的例子包括双（烷氧基甲硅烷基）-封端聚合物、低聚物和/或短链有机物，诸如 $\text{Si}(\text{A}_{3-x}\text{B}_x)-\text{R}-\text{Si}(\text{A}_{3-x}\text{B}_x)$ 形式的化合物，其中 A 可以是烷氧基、羟基或其它可水解的取代基，B 可以是烷基或者氢，并且其中 R 是有机链。其它例子也在本文予以讨论。

[0028] 在其它例子中，有机链的第一个末端被连接至甲硅烷基上，第二个末端被连接至另一个官能团上。官能团包括乙烯基、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧、氨基甲酸乙酯、苯乙烯，以及其它可聚合基团，或者包括通过例如加成反应而进行相互作用的基团。官能团的其它例子包括羟基（ $-\text{OH}$ ）、卤素（ $-\text{X}$ ）、硫醇（ $-\text{SH}$ ）、胺（诸如 $-\text{NH}_2$ ），以及其它在化学领域中已知的官能团。官能团包括相互之间可聚合的基团，或者可与其它成分共聚合的基团，诸如位于其它前体上的官能团，例如其它有机硅前体。

[0029] 有机链的例子包括聚环氧丙烷、聚氧化四甘醇（polytetraethylene oxide）、聚（1-丁烯）、聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯、聚氯乙烯和聚乙烯醇。其它例子包括，具有 2-20 个碳原子的直链烷基，包含碳、氢以及可选地包含氧的其它链，包括环状基团的链，支链，以及在化学技术领域已知的其它链。有机链也可以包括被 N、O 或 S 所取代的碳氢化合物（或者其它有机链）。也可以使用其它链，诸如聚硅氧烷链。

[0030] 因此，一种示例性的共聚物包含一个有机-无机杂化基体，其包括硅原子、氧原子和有机链，以及包含由连接基化学地连接到该有机-无机基体上的酸基。该有机-无机复合基体可以有有机修饰的二氧化硅化合物（硅石化合物（silica compound））的形式存在。

[0031] 在其它例子中，额外的有机硅烷，诸如两个或多个柔性地相互连接的硅烷基团，例如通过具有 2-20 个碳原子的烷基链相互连接的两个硅烷基团，可以被用在膜的制备中，例如，以便改良机械性能。酸基

[0032] 在下面描述的例子中，举例说明的酸基经常为膦酸基。然而，也可以使用其它酸基，诸如其它含磷的酸基（诸如膦酸衍生物）、含硫的酸基、含硼的酸基、其它无机酸基、或者其它有机酸基。

[0033] 例如，质子传导膜可以包括杂化无机-有机基体，其含有一个或多个结合到基体之上的酸基种类。酸基可以为无机酸基，诸如含磷的酸基（诸如膦酸基， $-\text{PO}_3\text{H}$ ，或者等价地，磷酰基）、含硫的酸基（诸如磺酸基， $-\text{SO}_3\text{H}$ ）、含硼的酸基（诸如硼酸基， $-\text{B}(\text{OH})_2$ ）以及相似物。酸基也可以为有机酸基，诸如羧基（ $-\text{COOH}$ ）。可以提供两个或多个不同酸基，其通过例如第一个和第二个连接基被连接到杂化无机-有机基体上，这些连接基本身可以是相同的或者不同的。在其它例子中，一种或多种酸基，以及一种或多种质子溶剂基团（proton solvent group）（诸如含氮杂环），都可以与无机-有机基体结合。

[0034] 在某些环境中，酸基的可离解的质子可以被另一个离子替换，诸如碱金属离子、其它金属离子、铵离子或者相似物。

[0035] 含酸基的硅化合物（诸如硅烷衍生物）可以被用在与本文所述的其它化合物进行的共聚合反应中。含酸基的硅化合物包括 PETHS、磷酰基乙基三羟基硅烷（phosphoryl ethyl trihydroxyl silane）（以及烷氧基类似物）、酸取代苯基取代三烷氧基硅烷（acid-substituted phenylsubstituted trialkoxysilanes）（诸如 SPS（ $\text{Si}(\text{EtO})_3-\text{Ph}-\text{SO}_2\text{OH}$ ）、在本文讨论的其它化合物以及相似物。

[0036] 含酸基的硅化合物可以进一步包含官能团,诸如可聚合的官能团,和/或允许接枝到有机聚合物链上的基团。

[0037] 将酸基连接于基体上的连接基

[0038] 将酸基连接至无机-有机杂化基体上的连接基团可以是有机连接基,诸如烃链,诸如烷基链。连接基团也可以含有吸电子基团,以便增强酸基的酸性。吸电子基团可为卤素原子,诸如氯原子或者氟原子。

[0039] 例如,如果酸基被添加在连接基的一个具体碳原子上,该具体碳原子和/或邻近的碳原子(一个或多个)也可以被添附在吸电子基团上。因此,连接基中的一个或者多个碳原子可以被卤化(例如氯化 and / 或氟化)。

[0040] 例如,如果连接基为烷基链,该烷基链可以被至少部分地卤化,或者完全卤化。例如,该酸基可以被附加到氟化或者氯化的碳原子上。

[0041] 例如,连接基可为一个具有2到20个碳原子的脂族烃基(aliphatic hydrocarbon group)(诸如烷基或者烯),一个苯基或衍生物,或者一个含脂族基的甲基丙烯酰基(或丙烯酸基)。连接基可以被例如O、N、S或者卤素(F、Cl、Br、I)原子之一或多个所取代,或者另外地包含例如一个或多个上述原子。

[0042] 在另一例子中,酸基为含磷的酸,诸如膦酸基,膦酸基的磷原子与连接基的碳原子结合,并且该连接基的这个碳原子被氟化。

[0043] 在其它的例子中,邻近羧酸的碳可被连接到吸电子基团上,例如 $-\text{CF}_2\text{COOH}$ 。

[0044] 酸基可以通过连接基被连接至杂化基体上,该连接基为有机链、并且由第一个官能团与第二个官能团的反应而产生,官能团包含双键,诸如乙烯基、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯以及苯乙烯。在这些例子中,第一个前体包含一个可水解的含硅基团以及第一个官能团。第二个前体包含一个酸基以及第二个官能团。可水解的含硅基团被水解,并且其中的硅原子变成杂化有机-无机基体的组成部分。而且,第一个官能团和第二个官能团(例如双键)进行反应,以便通过聚合将酸基连接到无机-有机杂化基体上。连接基的其它例子在本文中予以讨论。

[0045] 共聚合

[0046] 共聚物可以通过多个前体的共聚合作用而形成。例如,前体可以包括多个硅化合物。第一个硅化合物可以包含一个或者多个可水解的含硅基团,诸如烷氧基甲硅烷基(或者其它甲硅烷基),因而在聚合中,烷氧基甲硅烷基至少部分被水解。第二个硅化合物也可以被提供一个或者多个可水解的含硅基团和有机链,因而在水解发生之后,有机链被合并到杂化有机-无机基体中。

[0047] 一个或多个前体包含酸基。该含酸基的前体可以包含通过连接基连接到可水解含硅基团上的酸基。二者择一地,该含酸基的前体可以包含与官能团连接的酸基,该官能团与另一个前体的官能团反应,所述另一个前体含有可水解的含硅基团。在任意一个途径中,酸基变为附加到杂化无机-有机基体上的状态。

[0048] 因此,一种制造用在聚合物电解质膜中的共聚物的方法包括:提供包含一个有机链的第一个硅化合物,该有机链具有至少两个碳原子,所述第一个硅化合物进一步包含一个甲硅烷基基团和一个官能团,该甲硅烷基基团和官能团通过有机链连接。进一步地,提供第二个硅化合物,其包含至少一个酸基,该酸基由连接基连接到第二个硅化合物的甲硅烷

基基团上。然后第一个硅化合物和第二个硅化合物发生共聚合,所述共聚合反应过程包括第一个硅化合物的甲硅烷基的至少部分水解,以及第二个硅化合物的甲硅烷基的至少部分水解。共聚物得以形成,提供了无机-有机杂化基体,其包含由第一个硅化合物甲硅烷基提供的硅原子、由第二个硅化合物甲硅烷基提供的硅原子、以及由第一个硅化合物提供的有机链。酸基通过连接基被连接到由第二个硅化合物的甲硅烷基基团所提供的硅原子上。

[0049] 因此,一个示例性的共聚物最少包含一个第一个单体单元(monomer unit)和一个第二个单体单元,它们处于随机顺序中,其中所述第一个单体单元包含一个具有 2-20 个碳原子的有机链,以及至少一个硅原子;所述第二个单体单元包含由一个连接基连接到另一个硅原子上面的一个酸基。

[0050] 其它前体

[0051] 可以被使用的其它前体包括苯基三烷氧基硅烷,含有可水解含硅基团的其它化合物(诸如 TEOS),以及含有官能团的其它化合物。

[0052] 应用

[0053] 在本文所述的聚合物(共聚物)可被用于改良的聚合物电解质膜(PEMs)中,或者在其它的应用中。在本文所述的聚合物的应用包括燃料电池、氢分离、氢纯化、烃类燃料的转化(reforming)或部分氧化、污染物去除、气体感测(gas sensing)以及与能量贮存和转化有关的其它过程。

[0054] 因此,根据本发明的燃料电池包括正极、负极和由在此描述的聚合物所形成的质子传导膜(proton-conducting membrane)。膜的尺寸可由燃料电池的构造确定,如本领域所熟知的。质子传导材料(protonconducting materials)可被制成不需进一步加工而适合用作膜的形式,或者被成形为可被切割成期望形状的带(tape)或片(sheet),或者被进一步加工。

[0055] 其它的应用包括离子交换膜(ion-exchange membrane)、从流体中提取预定的流体组分(诸如离子)、化学加工系统中的酸催化剂、其它离子传导应用或者选择性离子透射膜(selective ion-transmitting membrane)。

[0056] 因此,通过将例如在此所述的共聚物制成具有期望尺寸的膜,提供了改良型 PEM。通过进一步将改良型 PEM 包括到燃料电池构造中,例如在本领域中已知的燃料电池构造,可提供改良的燃料电池。

[0057] 下面的化学缩写用于下面的例子中,为了方便在此列出:

[0058] BTESO——双(三乙氧基甲硅烷基)辛烷

[0059] BTESEB——双(三乙氧基甲硅烷基乙基)苯

[0060] DMSFP——[4-(二乙氧基甲基甲硅烷基)-1,1-二氟-丁基]-膦酸二乙酯

[0061] DSFP——二乙基-4-(三乙氧基甲硅烷基)-1,1-二氟丁基膦酸脂

[0062] GPTS——(3-环氧丙氧基丙基)三乙氧基硅烷

[0063] MAPOS——甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷

[0064] MDSPPO——双(3-甲基二甲氧基甲硅烷基)丙基聚环氧丙烷

[0065] HDMSFP——[4-(二羟基甲基甲硅烷基)-1,1-二氟-丁基]-膦酸二乙酯

[0066] OTMOS——7-辛烯基三甲氧基硅烷

[0067] PBI——聚苯并咪唑

- [0068] PETHS——二羟基磷酰基乙基三羟基硅烷
 [0069] PPTHS——对-二羟基磷酰基苯基三羟基硅烷
 [0070] TEOS——四乙氧基硅烷
 [0071] TPES——三(二甲氧基磷酰基乙基)乙氧基硅烷
 [0072] TPHS——三(二羟基磷酰基乙基)羟基硅烷
 [0073] VPA——对-乙烯基苄基膦酸
 [0074] VPMS——(3-(4-乙烯基苄基硫代)丙基)二乙氧基(甲基)硅烷
 [0075] 使用了术语聚合物 (polymer), 以便包括共聚物 (copolymers), 诸如根据本发明的共聚物。

[0076] 烷氧基磷酰基接枝的烷氧基硅烷

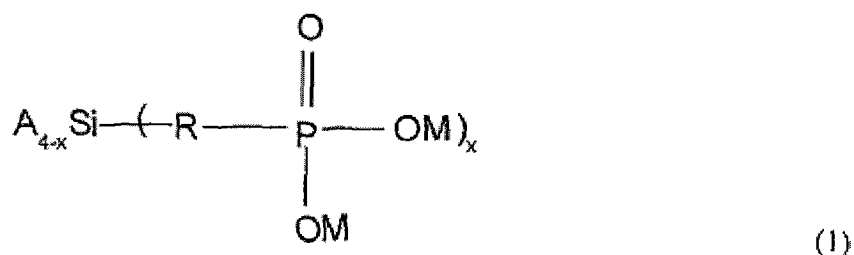
[0077] 烷氧基磷酰基基团被接枝到烷氧基硅烷上。示例性的烷氧基硅烷的分子结构示于图式 1 和 2 中。通过对应的烷氧基磷酰基接枝的烷氧基硅烷的水解合成二羟基磷酰基接枝的羟基硅烷, 将此化合物连同其它烷氧基硅烷诸如四乙氧基硅烷 (TEOS) 以及诸如有机链形成物 (organic chain former) 的其它前体, 一同溶解在溶剂 (诸如甲醇、乙醇或者四氢呋喃 (THF)) 中, 并且使用盐酸作催化剂, 用水进行水解。

[0078] 根据溶胶的组成, 在溶胶被搅拌 1 至 48 小时的一段时间后, 在培替氏培养皿 (Petri dish) 中浇注 (cast) 所述溶胶。对于热固化过程, 将溶胶于烘干炉中、在高温 (elevated temperature) 下加热进行固化。小心地控制溶剂蒸发速度, 因为膜的机械性能在很大程度上取决于蒸发速度。对于 UV 固化过程, 在减压下蒸发溶剂, 然后将所得到的树脂进行 UV 固化。

[0079] 在另一个膜制作过程中, 将含有双键的膦酸接枝的前体, 含有双键的烷氧基甲硅烷接枝的前体, 和 / 或烷氧基甲硅烷基为末端的有机聚合物, 和引发剂 (0.5% 到 5%) 的混合物注入模具 (mold) 中, 然后通过光 / 热引发的自由基聚合反应, 使混合物聚合。

[0080] 二烷氧基磷酰基接枝的烷氧基硅烷

[0081]



[0082] 上面的图式 1 显示二烷氧基磷酰基接枝的烷氧基硅烷的一般结构。在代表性实例中, R 为连接基, 例如具有 2 到 18 个 (或者 2 到 20 个) 碳的脂族烃基团, 苯基或衍生物, 或者含有脂族基团的甲基丙烯酰基 (或丙烯酰基), 或者如在本文中所述的其它连接基。A 代表烷氧基基团, 诸如 C₂H₅O- 或 CH₃O-, 并且 X 可为 1、2 或者 3。M 可为甲基、乙基、丙基或者其它烷基或者有机基团。其它的代表性实例包括具有连结到硅原子上的烷基和烷氧基基团的化合物。在其它例子中, 硅原子被一个或者多个其它的有机基团取代。

[0083] 可以被用于本发明的实例中的示例性的二烷氧基磷酰基接枝的烷氧基硅烷 (见图式 1) 包括: 二乙氧基磷酰基乙基三乙氧基硅烷、对-二乙氧基磷酰基苯基-三乙氧基硅烷、二甲氧基磷酰基苯基甲基二甲氧基硅烷、对-二乙氧基磷酰基苯基-三乙氧基硅烷、二

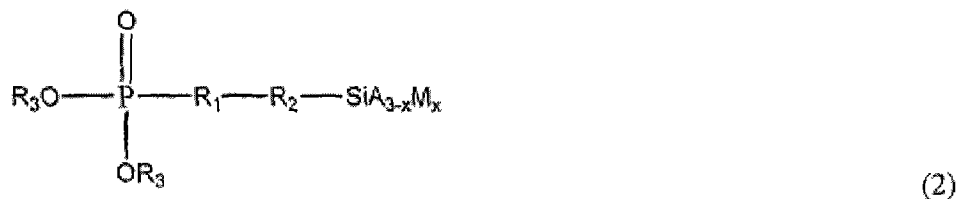
乙氧基磷酰基辛基甲基二乙氧基硅烷、二乙氧基磷酰基三乙氧基硅烷酮、二甲氧基磷酰基丁基三甲氧基硅烷、三(二甲氧基磷酰基乙基)乙氧基硅烷、双(二甲氧基磷酰基乙基)-二乙氧基硅烷以及类似物。

[0084] 杂化无机-有机共聚物的含氟化磷酰基的前体

[0085] 氟化的磷酸基团, 诸如 $-(\text{CF}_2)_n-\text{PO}_3\text{H}_2$ 或者 $-(\text{CHF})_n-\text{PO}_3\text{H}_2$, 具有比 $-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基团更强的酸性, 这是因为直接连接在 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基团上的 C-F 基团具有大的吸电子效应。因此, 含有接枝的氟化磷酸基团的膜具有高质子传导率。

[0086] 杂化无机-有机共聚物的前体可以以图式 2 中所示写为:

[0087]



[0088] 上面的图式 2 显示示例性的含有氟化磷酰基的前体的一般结构。在代表性实施例中, R_1 可以是 $-(\text{CHF})_n-$ 或者 $-(\text{CF}_2)_n-$ 基团, 其中 $n = 1 \sim 20$; R_2 可为具有 C_1 到 C_{20} 的碳-氢链 (或者其它链); R_3 为 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 或者 $-\text{C}_3\text{H}_7$; A 可为 $-\text{OCH}_3$ 或者 $-\text{OC}_2\text{H}_5$; M 为烷基, 和 $x = 0, 1$ 或 2 。

[0089] 在其它例子中, A 可以是任何烷氧基基团或者其它可水解基团, 诸如羟基, M 可为有机基团, 诸如烷基。在这些例子中, 连接基包含 $-\text{R}_1-\text{R}_2-$ 。在其它例子中, R_1 可为卤素取代的烃, 诸如 $-\text{CF}_2\text{CHF}-$ 、 $-\text{CCl}_2-$ 以及类似物, 并且 R_1 可包含一个或多个其它吸电子基团。

[0090] 具有双键的磷酸接枝的前体

[0091]

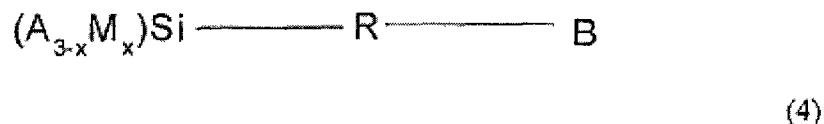


[0092] 上面的图式 3 显示具有官能团 B 的磷酸接枝前体的代表性实例的一般结构。实例包括: 前体, 其中 R_1 可以为 $-(\text{CHF})_n-$ 或者 $-(\text{CF}_2)_n-$ 基团, 其中 $n = 1 \sim 20$; 其它 (至少部分地) 卤化 (例如氟化的) 烷、烯或者烃; 其它取代的基团 (例如, 含有另一个或多个吸电子基团); 或者具有 C_1 到 C_{20} 的烃链。B 可以是用于聚合的官能团 (诸如 $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 例如通过与具有可与 B 反应的第二个官能团的含硅化合物发生共聚合, 将酸基连结到杂化无机-有机基体上。

[0093] 这样的前体的具体例子包括: 对-乙烯基苄基磷酸、3-三氟氧乙烯基六氟丙基磷酸、乙烯磷酸以及类似物。

[0094] 有机链形成物 (organic chain formers)

[0095]



[0096] 上面的图式 4 显示具有官能团的烷氧基硅烷,其作为有机链形成物。R 代表有机链,诸如脂族链,如具有 1 到 20 个碳原子的烷基链;A 代表烷氧基,诸如 C_2H_5O- 或者 CH_3O- ;M 代表烷基基团,诸如 C_2H_5- 或者 CH_3- ;X 为 1 或 2。B 为官能团,诸如 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-CH=CH_2$ 、 $-NH_2$ 、环氧环(epoxy ring)、诸如第二个甲硅烷基的第二个含硅基团、或者其它官能团。

[0097] 可作为有机链形成物使用于本发明实例中的示例性前体,被概括地图解在图式 4 中。在膜制作工艺中,它们可以经热或化学地形成有机聚合物链或网络。这些烷氧基硅烷的具体例子包括:(3-环氧丙氧基丙基)甲基二乙氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)三乙氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、n-(2-氨基乙基)-11-氨基十一基三甲氧基硅烷、n-(6-氨基己基)氨基丙基三甲氧基硅烷、(3-丙烯酰氧基丙基)二甲基甲氧基硅烷、(3-丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、(3-丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷、3-(N-烯丙基氨基)丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、丁烯基三乙氧基硅烷、二十二烯基三乙氧基硅烷、(甲基丙烯酰氧基甲基)二甲基乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基二甲基乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、7-辛烯基三甲氧基硅烷、苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷以及类似物。

[0098] 二烷氧基甲硅烷基封端的链

[0099] 在本发明的实例中,二烷氧基甲硅烷基封端的聚合物或者二烷氧基甲硅烷基封端的短有机链也可以被用作有机链形成物(例如在下面的图式 5 中所示)。

[0100] 具体的例子包括:双(3-甲基二甲氧基甲硅烷基)(丙基)聚环氧丙烷、双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷、双(三乙氧基甲硅烷基)辛烷、双(三乙氧基甲硅烷基乙基)苯以及类似物。

[0101] $(A_{3-x}M_x)Si-R-Si(A_{3-x}M_x)$ (5)

[0102] 上面的图式 5 表示二烷氧基甲硅烷基封端的聚合物(bisalkoxysilyl terminated polymers)或者二烷氧基甲硅烷基末端的短有机链(bisalkoxysilyl ended short organic chains)的示例性通式。在代表性实例中,R 可为有机链。A 可为 C_2H_5O- 、 CH_3O- 、其它烷氧基、其它可水解基团或者其它有机基团;M 可为 C_2H_5- 、 CH_3- 、其它烷基或者其它烃类或者有机基团,并且 x 可为 1 或 2。

[0103] 前体的合成

[0104] 实施例 1 到 3 阐明了可以被用于制备膜的新前体的合成。

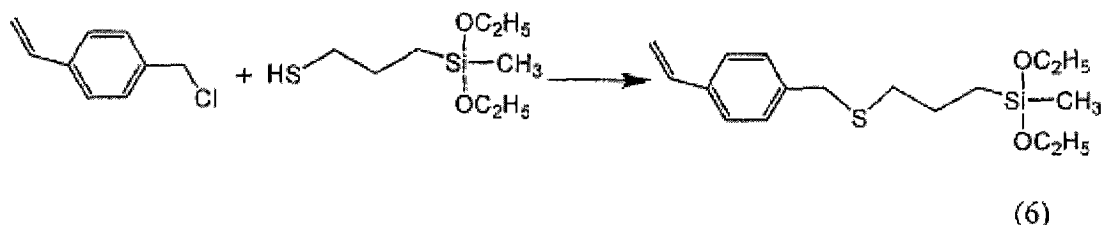
[0105] 实施例 1

[0106] 前体(3-(4-乙烯基苄基硫代)丙基)二乙氧基(甲基)硅烷的合成:以如下面图解方案 6 中所示的过程,合成前体(3-(4-乙烯基苄基硫代)丙基)二乙氧基(甲基)硅烷。将 10 毫摩尔乙醇钾(3.507g, 24%乙醇溶液)加入溶在 20ml 乙醇中的 10 毫摩尔 3-(二乙氧基(甲基)甲硅烷基)丙烷-1-硫代溶液中。

[0107] 将混合物搅拌 5 分钟,然后将 10 毫摩尔的对-乙烯基苄基氯(p-vinylbenzyl

chloride) 逐滴加入, 并且搅拌 12 小时。通过过滤, 除去白色沉淀物 KI。通过用乙酸乙酯和己烷 (体积比 1/3) 进行洗脱的硅胶柱色谱法, 从滤液中分离出大约 2.6g 的无色粘性液体 (收率 80.2%)。¹H NMR 数据: 7.33 (4H, m), 6.70 (1H, m), 5.72 (1H, d, $J_{H-H} = 17.58$), 3.77 (6H, m), 2.43 (2H, t, $J_{H-H} = 7.30$), 1.63 (2H, m), 1.23 (6H, m), 0.67 (2H, m), 0.09 (3H, s)。

[0108]



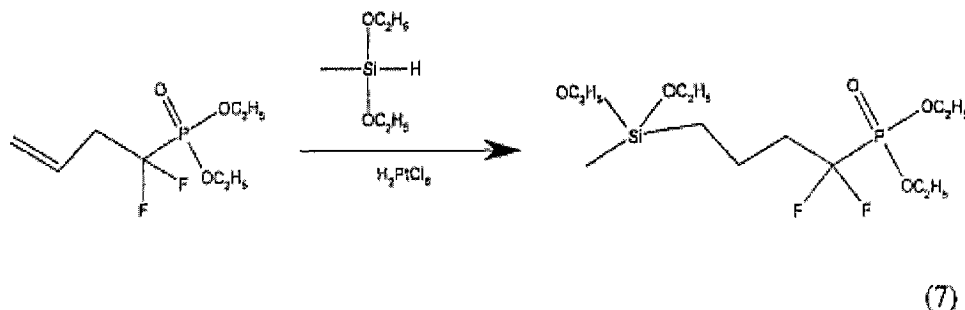
[0109] 图解方案 6: (3-(4-乙烯基苄基硫代)丙基)二乙氧基(甲基)硅烷

[0110] 的合成

[0111] 实施例 2

[0112] [4-(二乙氧基甲基甲硅烷基)-1,1-二氟-丁基]-膦酸二乙酯 (DMSFP) 的合成。将 5g (23.4mmol) 二乙基-1,1-二氟丁-3-烯基膦酸酯与 7.5g (56mmol) 二乙氧基甲基硅烷以及几滴氯铂酸 (铂氯氢酸) (IV) 溶液 (溶解在异丙醇中的 5% 溶液) 混合。在 60°C 搅拌过夜之后, 在减压下蒸发溶液, 以除去反应试剂, 并提供产物 [4-(二乙氧基甲基甲硅烷基)-1,1-二氟-丁基]-膦酸二乙酯 (DMSFP, 6g, 16.6mmol, 收率 71%)。见图解方案 7。¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) 0.12 (3H, s), 0.65 (2H, m), 1.21 (6H, t, $J_{H-H} = 6.98$), 1.35 (6H, 6, $J_{H-H} = 7.06$), 1.65 (2H, m), 2.15 (2H, m), 3.75 (4H, q, $J_{H-H} = 6.98$), 4.26 (4H, q, $J_{H-H} = 7.06$)。

[0113]



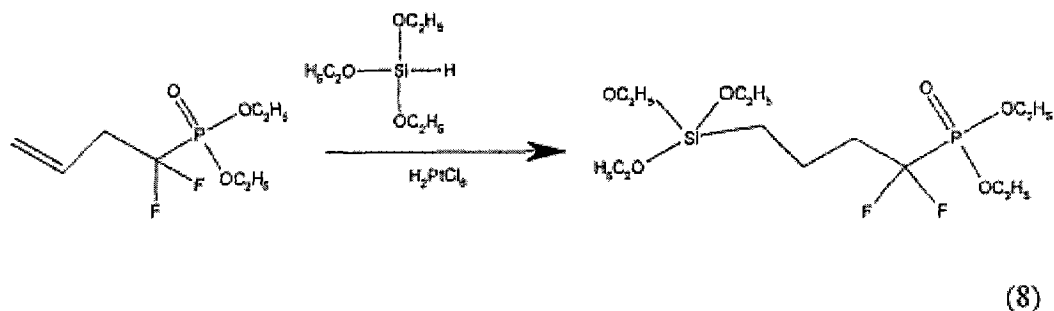
[0114] 图解方案 7: [4-(二乙氧基甲基甲硅烷基)-1,1-二氟-丁基]-膦酸二乙酯

[0115] 的合成

[0116] 实施例 3

[0117] [4-(三乙氧基甲硅烷基)-1,1-二氟-丁基]-膦酸二乙基酯 (DSFP) 的合成: 将 5g (23.4mmol) 二乙基-1,1-二氟丁-3-烯基膦酸酯与 56mmol 三乙氧基甲基硅烷和几滴氯铂酸 (IV) 溶液 (溶解在异丙醇中的 5% 溶液) 混合。在 60°C 下搅拌过夜以后, 在减压下蒸发溶液, 以除去反应试剂体, 并提供产物 [4-(三乙氧基甲硅烷基)-1,1-二氟-丁基]-膦酸二乙基酯 (DSFP, 收率 50%)。¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) 0.67 (2H, m), 1.21 (9H, t, $J_{H-H} = 6.98$), 1.35 (6H, 6, $J_{H-H} = 7.06$), 1.70 (2H, m), 2.08 (2H, m), 3.85 (6H, q, $J_{H-H} = 6.98$), 4.26 (4H, q, $J_{H-H} = 7.06$)。

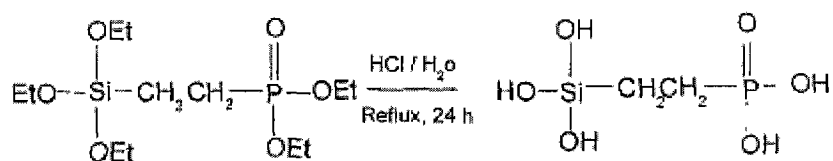
[0118]



[0119] 图解方案 8 : [4-(三乙氧基甲硅烷基)-1,1-二氟-丁基]-磷酸二乙基酯
 [0120] 的合成
 [0121] 实施例 4

[0122] 描述了将含烷氧基甲硅烷基-基团的前体中的二乙氧基磷酸基-转化成二羟基磷酸基-的方法。如下面的图解方案 9 所示,以二乙氧基磷酸基-乙基三乙氧基硅烷为例的方法可被描述如下:在带有冷凝器和氩气管的三颈烧瓶中,将 3.28g 二乙氧基磷酸基-乙基三乙氧基硅烷通过搅拌,溶解在 50ml 浓缩的盐酸水溶液中。将烧瓶放入油浴中,在氩气的保护下,在 90℃ 保持大约 24 小时。在冷却到 50℃ 以后,在减压下蒸发盐酸水溶液,得到透明的粘性固体。所得固体的 FTIR 光谱显示,-POH 基团的特征峰出现在 2320cm^{-1} 处。将该固体再次溶解在乙醇中,用于制作膜。

[0123]



(9)

[0124] 上面的图解方案 9 表示二乙氧基磷酸基-乙基三乙氧基硅烷水解生成二羟基磷酸基-乙基三羟基硅烷 (PETHS)。

[0125] 膜的制作

[0126] 下面的实施例阐明膜的制备方法

[0127] 实施例 5

[0128] 使用双(3-甲基二甲氧基甲硅烷基)丙基聚环氧丙烷 (MDSPP0) 和双(三乙氧基甲硅烷基)辛烷 (BTES0) 作为聚合物网络形成物 (polymer network former), 制作质子传导膜。将这些前体同 PETHS 一起溶解在乙醇中。搅拌 20 分钟以后, 将 0.5N HCl 水溶液 (或者纯水) 逐滴加入该前体溶液中, 并搅拌 12 小时以形成溶胶。

[0129] 膜的组成可以被标记为 (x M-y Oc-z P), 其代表 (x MDSPP0-y BTES0-z PETHS), 其中 x、y 和 z 分别代表来自 MDSPP0、BTES0 和 PETHS 的硅 (Si) 的摩尔数。在这些实施例中, x 为 1-2, y 为 2-4, z 为 3-6。加入的水量为全部硅摩尔数的四倍。

[0130] 为了制出自支撑膜 (self-standing membrane), 溶胶被浇注入培替氏培养皿中。在盖子上开一个小孔, 以便在大约 6 天内缓慢地蒸发有机溶剂和水。然后将盖子移开, 将膜在 60℃ 下干燥三天, 80℃ 下干燥 12 小时, 以及 100℃ 下干燥 3 小时。

[0131] TGA-DSC 曲线显示, 膜在高达 220℃ 下是热稳定的 (见图 1), 并且在相对湿度接近 100% 的环境中、在 100℃ 时, 质子传导率可达 $6.8 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ (见图 5), 以及在 RH 约 20% 下、

在 100℃ 时为 $2.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ (见图 6)。

[0132] 各个图使用组成索引: M = MDSPP0 (本实施例), Be = BTESEB, Oc = BTESO (本实施例), G = GPTS, P = PETHS, FP = HDMSFP。

[0133] 实施例 6 (MDSPP0/BTESEB/PETHS)

[0134] 用双(3-甲基二甲氧基甲硅烷基)丙基聚环氧丙烷(MDSPP0)和双(三乙氧基甲硅烷基乙基)苯(BTESEB)作为有机链网络形成物,制作质子传导膜。将上述前体与 PETHS 一起溶解在乙醇中,搅拌 20 分钟以后,将 0.5N HCl 水溶液逐滴加入前体溶液中,并搅拌 12 小时以形成溶胶。

[0135] 膜的组成可以被标记为 x MDSPP0-y BTESEB-z PETHS,其中 x、y 和 z 分别代表来自 MDSPP0、BTESEB 和 PETHS 的硅的摩尔数。在代表性实施例中, x 为 1-2, y 为 2-4, z 为 3-8。加入的水量为全部硅摩尔数的 4 倍。

[0136] 为了制备自支撑膜,将溶胶倒入培替氏培养皿中。在盖子上开一个小孔,以便在大约 6 天内缓慢蒸发有机溶剂和水。然后将盖子移开,将膜在 60℃ 下干燥三天, 80℃ 下干燥 12 小时,以及 100℃ 下干燥 3 小时。膜是柔性的,其厚度为 0.1mm 或者更薄。

[0137] 也可以根据期望应用的要求,将膜制成其它尺寸,例如 1mm 或者更薄, 0.2 mm 或者更薄,不均匀厚度,或者其它形状。如果需要的话,可以将膜堆叠成多层结构,以便得到更厚的尺寸。

[0138] 图 1 图解说明了 TGA-DSC 曲线,该曲线显示:膜在高达 220℃ 下是热稳定的。图 6 显示,在相对湿度接近 100% 的环境中,质子传导率在 100℃ 下可达 0.02 S/cm 。

[0139] 实施例 7

[0140] 用双(3-甲基二甲氧基甲硅烷基)丙基-聚环氧丙烷(MDSPP0)和双(三乙氧基甲硅烷基)辛烷(BTESO)作为聚合物网络形成物,制作质子传导膜。将这些前体和 HDMSFP([4-(二羟基甲基甲硅烷基)-1,1-二氟-丁基]-磷酸二乙基酯)一起溶解在乙醇中。搅拌 20 分钟以后,将 0.5 N HCl 水溶液(或纯水)逐滴加入该前体溶液中,并搅拌 48 小时以形成溶胶。

[0141] 膜的组成可标记为 x MDSPP0-y BTESO-z HDMSFP,其中 K、y 和 z 分别代表来自 MDSPP0、BTESO 和 HDMSFP 的硅的摩尔数。在代表性实施例中, x 为 0-2, y 为 2-4, z 为 3-6。加入的水量为总计的硅的摩尔数的 4 倍。

[0142] 为制作自支撑膜,在培替氏培养皿中铸塑溶胶。在盖子上开一个小孔,以便在大约 6 天内缓慢蒸发有机溶剂和水。然后将盖子移开,将膜在 60℃ 下干燥 3 天, 80℃ 下干燥 12 小时,以及 100℃ 下干燥 3 小时。在相对湿度接近 100% 的环境中,在 100℃ 时,质子传导率可达 $5.4 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ (见图 6)。

[0143] 实施例 8

[0144] 用(3-环氧丙氧基丙基)三乙氧基硅烷(GPTS)作为聚合物网络形成物,制作质子传导膜。

[0145] 通过将 GPST、四乙氧基硅烷(TEOS)和二羟基磷酸基乙基三羟基硅烷($\text{P}(\text{OH})_2\text{HS}$)溶解在乙醇中,制备前体溶液。搅拌 20 分钟以后,将 0.5 N HCl 水溶液(或纯水)逐滴加入前体溶液中,并搅拌 12 小时以形成溶胶。膜的组成可被标记为 x GPTS-y TEOS-z PETHS,其中 x 按摩尔数为 20% 到 50%, y 按摩尔数为 0-50%, z 按摩尔数为 30-50%。加入的水量为全

部硅摩尔数的四倍。为制作自支撑膜,溶胶浇入培养皿中。在该培养皿被加盖并且在烘干炉内于60℃下保持3天以后,在盖子上开一个小孔,以便在大约6天内缓慢蒸发有机溶剂和水。然后将盖子移开,将膜在60℃下干燥3天,80℃下干燥12小时,以及100℃下干燥3小时。TGA-DSC曲线(图1)显示,膜在高达300℃下是热稳定的,并且在相对湿度接近100%的环境中,在50℃时,质子传导率可达 $4 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 。

[0146]

实施例9

[0147] 按照与在实施例4中所述的方法相似的方法,将对-二乙氧基磷酰基苯基三乙氧基硅烷水解,得到对-二羟基磷酰基苯基三羟基硅烷(PPTHS)。将PPTHS与7-辛烯基三甲氧基硅烷(OTMOS)以及TEOS一起溶解在乙醇中。搅拌20分钟以后,将0.5N HCl水溶液(或纯水)逐滴加入该前体溶液中,并搅拌12小时以形成溶胶。最后,将过氧化苯甲酰(以OTMOS重量的0.2-1.0%)作为催化剂加入溶胶中,并进一步搅拌30分钟。膜的组成可以被标记为 $x \text{ OTMOS}-y \text{ TEOS}-z \text{ PPTHS}$,其中 x 、 y 和 z 分别代表来自OTMOS、TEOS和PPTHS的硅的摩尔数。

[0148] 在代表性实例中, x 为1-2, y 为2-4, z 为3-6。加入的水量为全部硅摩尔数的4倍。为制备自支撑膜,在减压下蒸发溶胶的溶剂。将剩余的树脂注入模子中,并且在60℃下加热大约3天,80℃下加热12小时,以及100℃下加热3小时。在相对湿度接近100%的环境中,100℃时,质子传导率可达 10^{-2}S/cm 。

[0149]

实施例10

[0150] 使用含有第一个官能团(第一个双键)的羟基甲硅烷基接枝的前体、含有第二个官能团(第二个双键)的磷酸接枝的前体以及羟基甲硅烷基末端塑性聚合物(在链的每个末端上都具有可水解含硅基团的有机链),制作质子传导膜。

[0151] 通过将(3-(4-乙烯基苄基硫代)丙基)二乙氧基(甲基)硅烷(VPMS,见实施例1)、对-乙烯基苯甲基磷酸(VPA)以及MDSPP0在搅拌下溶解在少量乙醇中,制备前体溶液。将水(以摩尔比 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 4/1$)逐滴加入前体溶液中,并且搅拌30分钟,然后将过氧化苯甲酰(BPO)作为引发剂加入(为VPMS、VPA和MDSPP0的总重量的0.5%)。

[0152] 膜的组成可以被标记为 $x \text{ MDSPP0}-y \text{ VPMS}-z \text{ VPA}$,其中 x 以摩尔数计为0到20%, y 以摩尔数计为0-50%, z 以摩尔数计为30-60%。

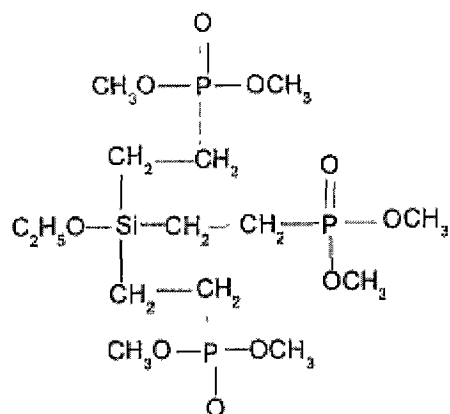
[0153] 为制备自支撑膜,液体混合物被注入陪替氏培养皿。在将陪替氏培养皿加盖以后,将其在烘干炉内于80℃下保持3天,100℃下保持3小时。在相对湿度接近100%的环境中,在100℃时,质子传导率可达 10^{-2}S/cm 。

[0154]

实施例11

[0155] 制作了含有三(磷酰基乙基)羟基硅烷(TPHS)的杂化无机-有机质子传导膜。在第一步中,由三乙氧基乙氧基硅烷和二甲基亚磷酸酯合成三(二甲氧基磷酰基乙基)乙氧基硅烷(TPES,见图式10),如在美国专利号3,122,581中所述。将3.30g的二甲基亚磷酸酯(30毫摩尔)置于带有冷凝器和氩气管的三颈烧瓶中。将烧瓶放入油浴中,并加热到145℃。将0.08g的过氧化苯甲酰在1.543g三乙氧基乙氧基硅烷(10毫摩尔)中的混合物逐滴加入。继续加热2小时,然后冷却到室温。

[0156]



(10)

[0157] 图式 10 :三(二甲氧基磷酰基乙基)乙氧基硅烷 (TPES)

[0158] 在第二步中,使用与在上述实施例 1 中所述的类似的方法,将得到的 TPES 水解。得到的 TPHS 为粘性无色液体,并且可溶于水。

[0159] 最后,通过无溶剂的方法制作含有 TPHS 的杂化无机-有机膜,以双(3-甲基二甲氧基甲硅烷基)(丙基)聚环氧丙烷(MDSPPO)和双(三乙氧基甲硅烷基)辛烷(BTESO)作为聚合物网络形成物。将 MDSPPO 和 BTESO 小心地混合在一起。将一定量的水(约为 MDSPPO 和 BTESO 中全部硅摩尔数的三倍)加入到 TPHS 中,然后将此混合物逐滴加入 MDSPPO 和 BTESO 的混合物中,并伴随快速搅拌。在培替氏培养皿中浇注成形所得到的粘性无色液体,将其在 60℃ 的烘干炉中放置几天,以使水和小有机物分子从膜中蒸发出去,然后在 100℃ 下干燥 6 小时。

[0160] 膜的组成可被标记为 x MDSPPO- y BTESO- z TPHS, 其中 x 、 y 和 z 分别代表来自 MDSPPO、BTESO 和 TPHS 的硅的摩尔数。在代表性实例中, x 为 1-2, y 为 2-4, z 为 3-6。所获得的膜具有高挠性(flexibility)以及良好的机械强度。 ^{31}P NMR 光谱证实,在膜中,以游离 H_3PO_4 分子的形式存在的磷小于全部 P 的 3%。TGA-DSC 曲线显示,膜在高达 250℃ 下是热稳定的。组成为 1 MDSPPO-1 BTESO-1TPHS 的膜,在 RH 为 70% 下、在 100℃ 时的质子传导率为 $2.6 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ (见图 4)。

[0161] 膜的热稳定性

[0162] 图 1 显示,在干燥空气中,从室温到 500℃ 下,组成为 2 MDSPPO-2 BTESO-6 PETHS(实施例 5)、2 MDSPPO-4 BTESEB-4 PETHS(实施例 6)和 1 GPTS-1 PETHS(实施例 8)的样品的 TGA 曲线,以及 1 GPTS-1 PETHS 的 DSC 曲线。在 TGA 曲线中主要有两个质量损失阶段。低于分解温度(decomposition temperature)时的少量质量损失对应于膜中的水和小有机分子的蒸发。对于膜:2 MDSPPO-2BTESO-6 PETHS、2 MDSPPO-4 BTESEB-4 PETHS 和 1 GPTS-1PETHS 而言,共聚物的有机部分的分解分别从 220℃、240℃、280℃ 开始。相应地,在 DSC 曲线上的分解温度附近出现放热峰。因此在干燥空气中,该杂化无机-有机膜在高达 220℃ 时是稳定的。

[0163] 膜中的 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基团的状态

[0164] 获得膜 1 GPTS-1 PETHS 和 2 MDSPPO-2 BTESEB-3PETHS 的 ^{31}P NMR 谱图,以便进一步检查膜中的磷酸基团的状态(见图 3)。

[0165] 分别在 $\delta = -0.1 \text{ppm}$ 和 $+31 \text{ppm}$ 处观察到两个 ^{31}P 共振峰。在 $\delta = 31 \text{ppm}$ 处的极

强峰可归因于通过 C-P 键接枝到脂族链上的 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基团。弱峰在 $\delta = -0.11\text{ppm}$ 处。对于组成为 1 GPTS-1 PETHS 和 2MDSPP0-2 BTESEB-3 PETHS 的样品,观察到的弱峰的积分为总 ^{31}P 共振峰的约 0.3%和 4.3%。应当注意,在膜中超过 95%的磷酸基团 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 没有与新型杂化无机-有机膜中的 SiO 网络反应,从而以 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基团保留下来。这些基团可以作为质子给体和受体,并且可有助于质子传导。

[0166] 无水状态下的质子传导性

[0167] 图 2 显示三个样品在无水状态下的质子传导性。HDMSFP 是水解的 DMSFP。组成为 2 MDSPP0(M)-2 BTES0(0c)-6 PETHS 的样品在 140°C 下的质子传导率为 $4.3 \times 10^{-5}\text{S/cm}$ 。

[0168] 质子传导率的湿度依赖性

[0169] 图 5 显示在 80°C 和 100°C 时,组成为 2 MDSPP0-2 BTES0-6PETHS 的膜的质子传导率的湿度依赖性。在 80°C 到 100°C 的温度范围内,无水状态下,质子传导率位于 $10^{-6} \sim 10^{-5}\text{S/cm}$ 的量级级别,但其随着相对湿度的增加而显著地增加。 80°C 下,质子传导率在 $\text{RH} \sim 20\%$ 时可达 $2.3 \times 10^{-3}\text{S/cm}$;在 $\text{RH} \sim 100\%$ 时可达 $1.76 \times 10^{-2}\text{S/cm}$ 。在湿气氛中,这些膜的质子传导率显著增加可归因于作为质子载体 (proton vehicle) 的 H_3O^+ 的快速传输。

[0170] 通过干燥样品 (70°C 下,在干燥氩气中约 12 小时) 与水饱和的样品 (室温下,在密闭水室中 24 小时) 之间的重量改变,来计算在 100%相对湿度下的吸水率 (water uptake rate)。发现:吸水率随着样品 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基团含量的增加而增加。样品 2 MDSPP0-4 BTESEB-4 PETHS、2 MDSPP0-2 BTESEB-4 PETHS 和 2 MDSPP0-2 BTESEB-6 PETHS 的吸水率分别为 10.8wt%、15.0wt%和 26.5wt%,这意味着在这些膜中一摩尔 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基团分别吸收了 2.6 摩尔、3.1 摩尔和 4.4 摩尔水。

[0171] 组成为 2 MDSPP0-2 BTES0-6 PETHS (接枝 $-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2$) 和 2MDSPP0-2 BTES0-6 HSMSFP (接枝 $-\text{CF}_2-\text{PO}_3\text{H}_2$) 的膜具有相似的水摄入,其中一摩尔 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 分别吸附 5.1 和 5.4 摩尔的水。与接枝磷基团的聚(乙烯基丙烯酸酯磷酸) (poly(vinyl acrylate phosphoric acid)-grafted phosphorus groups) 聚合物相比,其中的一摩尔酸基一般可以吸附至少 12 摩尔水,那么,带有 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基团的新型杂化无机-有机膜吸附的更小量的水。

[0172] 据报道,接枝酸基的聚合物材料的水摄入由该材料的分子结构所控制。例如,在 S-PPBP (磺化的聚(4-苯氧基苯甲酰基-1,4-亚苯基)) (sulfonated poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene))) 和 S-PEEK (磺化的聚(氧-1,4-亚苯基羰基-1,4-亚苯基)) (sulfonated poly(oxy-1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylene))) 中,在室温下、相对湿度 100%时,一摩尔 $-\text{SO}_3\text{H}$ 分别可以吸附 9 摩尔水和 3 摩尔水,这是由于 S-PPBP 的柔性侧链所致。新型杂化无机-有机共聚物膜具有较低的水摄入可归因于紧密的无机 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ 网络。

[0173] 在 100%相对湿度下的膜的质子传导率

[0174] 在 $\text{RH} \sim 100\%$ 下,从室温到 100°C ,测量所有得到的膜的质子传导率。

[0175] 图 6 显示了基于 MDSPP0 的膜以及用于比较的 Nafion[®] 115 的质子传导率的温度依赖性。质子传导率随着 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 的含量而增加。当膜中的 $-\text{PO}_3\text{H}_2/\text{Si}$ 的摩尔比大于 1/2 时, 100°C 下质子传导率可以达到 10^{-2}S/cm 。新型杂化无机-有机膜的质子传导率与 Nafion[®] 以及磺化芳族聚合物膜的质子传导率相当。

[0176] 4 BTES0-6 HDMSFP 的质子传导率高于 2 MDSPP0-2BTES0-6 PETHS 和 2 MDSPP0-2

BTESEB-6 PETHS 的质子传导率 (所有样品的 P/Si 比均为 6/10), 这是由于 $-\text{CF}_2-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基团比 $-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基团的酸性强。值得注意的是, 当含有相同含量的 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基团时, 含有 BTESEB 的膜比含有 BTESEB 的膜具有更高的质子传导率。在含有 BTESEB 的膜中, 一摩尔 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基团可以比在含有 BTESEB 的膜中多吸收一点 H_2O 。同时, 含有 BTESEB 的膜具有较高质子传导率可能与这样的事实有关: 由 BTESEB 引入的脂族链比由 BTESEB 引入的含芳环的链更加有弹性。

[0177] 膜的弹性结构对质子传输 (proton transport) 有利。对于所有样品, 质子传导率随温度增加, 温度可高达 100°C , 显示了阿伦尼乌斯型的行为 (Arrhenius-type behavior)。从室温到 100°C , 平均活化能随着 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基团含量的增加具有下降的趋势。膜 2 MDSPPO-4 BTESEB-4PETHS (以摩尔计, $-\text{PO}_3\text{H}_2/\text{Si} = 4/10$) 的平均活化能为 0.71eV , 具有更高 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基团含量的膜的平均活化能为 0.27eV 。后者的值与 Nafion[®] 膜的值相当, 这表明新型膜具有类似的涉及水合氢离子的传导机理。

[0178] 用膜 (2 MDSPPO-4 BTESEB-6 HSMSFP) 作为电解质的燃料电池试验结果

[0179] 对于燃料电池试验, 膜-电极组件 (membrane-electrodes assembly, MEA) 使用新型聚合物膜作为电解质, 使用通过商业途径可得的载铂碳纸 (Pt-loaded carbon paper) ($1\text{mg}/\text{cm}^2$) 作为电极 (阳极和阴极)。在 100°C 、大约 100 巴下, 通过热压电极之间的聚合物膜 2 分钟而得到 MEA。

[0180] 将新型杂化无机-有机共聚物膜在燃料电池中进行试验, 燃料电池使用 H_2 作为燃料, 以 O_2 作为氧化剂, 用处于与燃料电池运行时的相同温度下的水蒸汽予以饱和。膜的厚度为约 $200\text{ }\mu\text{m}$ 。在大气压下运行燃料电池。

[0181] 图 7 显示: 在 80°C 下, 用膜 2 MDSPPO-4 BTESEB-6 HSMSFP 作为电解质的电压-电流和功率密度-电流的曲线。 80°C 下的开路电压为约 0.8V , 功率密度为 $12.2\text{mW}/\text{cm}^2$ 。通过最优化膜-电极组合 (MEA) 和运行条件, 预期具有更高的性能。在 80°C 、环境压力下, 得到 2MDSPPO-4 BTESEB-6 HSMSFP 的电池电压以及功率密度对电流密度的关系 (在 80°C 的温度下, H_2/O_2 与水蒸气鼓泡)。

[0182] 可以使用本说明书中描述的其它改良的膜, 采用不同的 MEA 构造, 以及如在本领域中已知的不同的燃料 (诸如甲醇、乙醇、其它醇、水、其它来源的氢, 或者其它化合物或混合物), 制备燃料电池。有机硅聚合物和基础聚合物 (basic polymer) 的复合膜

[0183] PBI- H_3PO_4 系统, 是一种基于酸的聚合物膜, 可提供高质子传导率以及优良的机械性能。PBI- H_3PO_4 系统在燃料电池应用中非常有前途。然而, 因为流动的 H_3PO_4 可能泄漏, 并且也可引起电极的水淹现象 (flooding) 和腐蚀, 这些类型的膜的长期稳定性和可靠性是值得怀疑的。

[0184] 含有通过连接基而连接到甲硅烷基基团上的磷酸基的含硅化合物 (硅化合物), 例如此处在本发明书中所述的, 可被用于形成在侧链内具有磷酸基的有机硅聚合物。侧链包含连接基和酸基, 并且被附加到包含硅原子和有机链的杂化有机-无机基体上。

[0185] 通过将水解的前体以不同比例加入到溶液中的其它聚合物中, 可以提供多种不同组成的基于酸的聚合物膜。在这些类型的膜中, 磷酸基团是固定化的。同时, 柔性聚硅氧烷主链为所附加的磷酸基团提供良好的局部活动性 (local mobility)。因此, 这些种类的膜提供良好的质子传导率, 并且也解决了与流动的 H_3PO_4 分子相关的问题。

[0186] 因此, 可以形成聚合物膜, 其包含含有酸基的聚合物体系, 其与基础聚合物 (basic

polymer) 相结合,例如作为复合材料。

[0187] 基础聚合物 (basic polymer) 包括但不限于聚苯并咪唑 (PBI)、聚(硅胺)(PSA)、聚(乙烯亚胺)(PEI)、聚(2,5-苯并咪唑)、聚(亚癸基酰胺)(poly(decamethylene carboxamide))(Nylon)、聚(二(三氟乙氧基)磷腈)、聚氨基甲酸酯、聚丙烯酰胺 (PAAM) 以及其它聚合物。与杂化无机-有机基体结合的其它的基团

[0188] 如同时在审的申请中所述的,通过在杂化有机-无机基体上由柔性支链 (flexible branch) 添附质子溶剂基团 (proton solvent groups),诸如提供至少一对孤对电子的基团,也可以提高质子传导率。柔性支链可为有机链,诸如烃链,例如烷基基团。示例性的基团包括含氮杂环。含氮杂环包括芳族杂环,例如咪唑基团及其衍生物。这样的含氮杂环或者其它孤对电子提供基团 (lone-pair providing group) 连同在此所讨论的酸基,可以被包含在根据本发明的聚合物中。

[0189] 因此,无机-有机杂化基体可以包含结合的酸基以及结合的含氮杂环(诸如咪唑)。酸基可以充当质子源,杂环(或者其它提供孤对电子基团)增强质子传导率。

[0190] 其它的基团可以被连接到杂化基体上,诸如酰胺(诸如二磺酰胺基 (bissulfonylamide groups))。

[0191] 如我们在审申请中的另一个所讨论的,聚合物也可以包含卤代杂环,例如氟化咪唑。氟化咪唑的例子在美国临时申请序列号 60/539,641 中得到描述,在此引入其完整内容作为参考。

[0192] 另外的组分

[0193] 可以制作离子传导膜,其包括共聚物,诸如在此所述的那些共聚物,以及另外的组分,另外的组分被提供以便改进膜的一个或多个特性。例如,另外的组分可以被包括以改进机械性能,离子传导性 (ionconductivity),或者一些其它的性能(一个或多个)。

[0194] 可以被包含以改进传导性的另外的组分可以包括游离酸分子(诸如 H_3PO_4),质子传导性的无机化合物 (proton-conductive inorganic compound) (诸如 $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 和硅钨酸 ($SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 26H_2O$)),其它固体酸,全氟磺酸聚合物,诸如 Nafion[®],和/或导电粒子 (conducting particle) (诸如金属纳米粒子 (metal nanoparticle))。

[0195] 为改进膜的传导性和防水性,可以包括不溶性的金属盐。示例性盐包括磷酸盐(诸如 CsH_2PO_4)、其它碱金属磷酸盐、其它金属磷酸盐(诸如 $Zr(HPO_4)_2$)、硫酸盐(诸如 $CsHSO_4$)、其它碱金属盐(诸如 $CsHSO_4$)、其它无机盐、其它酸式盐以及相似物。

[0196] 除了结合于前体的任何酸基以外,通过包含一种或多种游离酸分子也可以改善膜的传导性。示例性酸包括磷酸 H_3PO_4 ;硫酸;固体无机酸,诸如钨磷酸或者磷钼酸;有机酸,诸如羧酸;一个或多个酸基取代的有机分子(诸如苯基磷酸 (phenylphosphoric acid) 及其衍生物、烷基磷酸 (alkylphosphoric),以及它们的类似物);卤代酸分子;超酸;以及类似物。膜也可以包含添加的水。术语酸基 (acid group) 包括可以容易地转化为酸基的酸式盐,以及酸基的离子化形式。

[0197] 可以包括其它聚合物,例如以纤维 (fiber)、网 (web)、片 (sheet) 以及类似物的形式存在的聚合物,用于改善机械性能,以及其它目的。可以将热稳定的材料引入基体,以使材料脆性减小,热稳定材料诸如聚合物、玻璃、陶瓷或者其它材料,其以网格 (grid)、片、纤维、网、环 (ring)、支化结构 (branching structure)、螺旋 (spiral)、波浪状形态

(undulating form) 或者其它形状,以及类似物的形式被引入。

[0198] 可以被加入以降低脆度,以及可能增加传导率的聚合物包括氟磺化离子交联聚合物 (fluorosulfonate ionomers),诸如上面讨论的 Nafion™;其它离子交联聚合物;其它聚电解质 (polyelectrolyte);其它含氟聚合物 (fluoropolymer),诸如聚(偏 1,1-二氟乙烯)或者 Teflon™;其它热聚物;和/或具有含氮杂环的聚合物(诸如聚苯并咪唑, PBI)。也可以包含增塑剂。

[0199] 质子传导材料可以包含或被安置在一个或多个加固层 (reinforcing sheet) 上,诸如网状材料。例如,可将热稳定的材料,例如以网或网格的形式,包含在膜内,或者放在在其表面上,以改善膜的机械性能。例如,可提供 Nafion® 网格或片,以降低膜的脆度,改善质子传导率,或者作为衬底 (substrate)。

[0200] 根据本发明所形成的材料可以进一步包含粒子,诸如含金属的粒子(诸如纳米级吸湿性金属氧化物);如上面讨论的分散于膜的各处以改善机械性能的聚合物;在主链中具有可提供孤对电子 (electron lonepair) 的原子的主链聚合物;其它含酸基聚合物;掺杂剂,诸如质子传导无机化合物;包含一个或多个酸基(诸如 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$) 的其它非聚合化合物;和/或具有卤代含酸基团(诸如 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 和 $-\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{CF}_3$ 以及相似物)的其它化合物。也可包含其它的质子源 (proton source) 和质子溶剂 (proton solvent) 作为另外的组分。

[0201] 因此,根据本发明实施例的改良的聚合物包括共聚物,其包含多个硅化合物的反应产物,每个硅化合物包含至少一个硅原子,其包括含有有机链的第一个硅化合物,该有机链具有至少两个碳原子;以及含有至少一个酸基的第二个硅化合物,该酸基通过连接基被连接到第二个硅化合物的硅原子上,所述连接基包含吸电子基团,以增强酸基的酸性。例如,连接基可以包含至少部分被卤化的烷基链。

[0202] 示例性的聚合物也包括共聚物,其含有三维有机-无机杂化基体,所述基体包括包含硅原子、氧原子,以及有机链;以及通过连接基化学地连接于在有机-无机杂化基体上的酸基。

[0203] 一种制作用在聚合物电解质膜中的改良型聚合物的方法,包括:共聚物的形成,所述共聚物是如此形成:通过提供第一个前体,其包含具有至少两个碳原子的有机链,该有机链具有第一个末端和第二个末端,第一个末端与第一个可水解的含硅基团连接,第二个末端与第二个可水解含硅基团连接;提供第二个前体,该前体包含酸基和第一个官能团;通过将至少第一前体和第二个前体进行共聚合,形成共聚物,该共聚合反应包括第一个和第二个可水解含硅基团的水解,以生成包含硅原子和有机链的杂化无机-有机基体,酸基通过连接基被连接到杂化无机-有机基体上。第二个前体可以包含连接基,第一个官能团;所述官能团为第三个可水解含硅基团,其通过连接基与酸基连接。连接基可以是具有 2 到 18 个碳原子的部分氟化的脂族烃链。

[0204] 该方法可以进一步包括提供第三个前体,第三个前体包含第四个可水解含硅基团以及第二个官能团,共聚合包括第一个、第二个和第四个可水解含硅基团的水解,共聚合进一步包括第一个和第二个官能团的反应,由此酸基被连接到杂化无机-有机基体上。第一个和第二个官能团可以均为乙烯基基团,或者其它含双键基团。

[0205] 一种示例性聚合物可以通过至少第一个硅化合物、第二个硅化合物以及第三个

硅化合物的共聚合而形成,其中第一个硅化合物包含有机链,第二个硅化合物包含第一个官能团,第三个硅化合物包含第二个官能团和酸基,所述共聚合包括在第一个和第二个硅化合物中的含硅基团的至少部分水解,以形成含硅原子、氧原子和有机链的杂化无机-有机基体,所述共聚合进一步包括第一个和第二个官能团的反应,以使酸基连接到杂化无机-有机基体上。

[0206] 示例性聚合物也包含具有 $[-O-Si(A,B)-O-R-O-Si(C,D)-]$ 形式的至少一个主链单元 (backbone unit) 的杂化无机-有机基体,其中 A、B、C、D 每个代表取代基;并且 R 代表有机链,其包含至少 2 个碳原子;至少一个取代基包含连接基和磷酸基团,所述连接基连接磷酸基团与硅原子,连接基包含至少 2 个碳原子。该连接基可以包含至少一个 C-F 基团,以便增加离子(诸如质子)电解质的传导率。

[0207] 改良的膜也可以作为在此所述的含酸基聚合物与基础聚合物的复合材料 (composite) 得以形成,所述基础聚合物如聚苯并咪唑、聚(硅胶)、聚(乙烯亚胺)、聚(2,5-苯并咪唑)、聚(亚癸基酰胺)、聚(二(三氟乙氧基)磷腈)、聚氨基甲酸酯、聚丙烯酰胺、其它聚酰胺、其它的聚酰亚胺、衍生物或者上述聚合物的组合物,或其它基础聚合物。

[0208] 化合物(例如,对通过共聚合过程制备 PEMs 有帮助的)包含磷酸基、官能团以及将磷酸基与官能团接合的接合基团(joining group),该接合基团包含至少两个碳原子。官能团可以包含碳碳双键或者在本文中所述的其它官能团。官能团可为可水解的含硅基团,诸如选自单烷氧基硅烷、二烷氧基硅烷和三烷氧基硅烷的烷氧基硅烷。接合基团可以是至少部分被卤化,例如附着有磷酸基团的碳原子可以被氟化。通过化合物与至少一个第二个化合物进行共聚合,可以形成聚合物,所述第二个化合物包含可水解的含硅基团以及有机链,因此共聚合反应可生成无机-有机杂化基体,其包含硅原子、氧原子、有机链,并且通过连接基使酸基结合到无机-有机杂化基体上的,其中连接基包含接合基团。

[0209] 本发明并不局限于上面描述的阐明性例子。实施例并不意图理解为作为对本发明范围的限制。本文所述的方法、设备、组成以及类似方面是示范性的,并且并非意图理解为对本发明范围的限制。其中的改变和其它用途会被本领域普通技术人员想到。本发明的范围由权利要求的范围所定义。

[0210] 专利、专利申请、出版物或者在本说明书中提及的其它文件在此被引入作为参考,其引用程度如同每个单独文件被具体和单独表明引入作为参考文献一样。特别地,于 2003 年 9 月 11 提出的美国临时专利申请序列号 60/502,178,于 2003 年 10 月 16 提出的序列号 60/511,836,在此以它们的全部被引入。

[0211] 在描述我们的发明之后,我们要求保护。

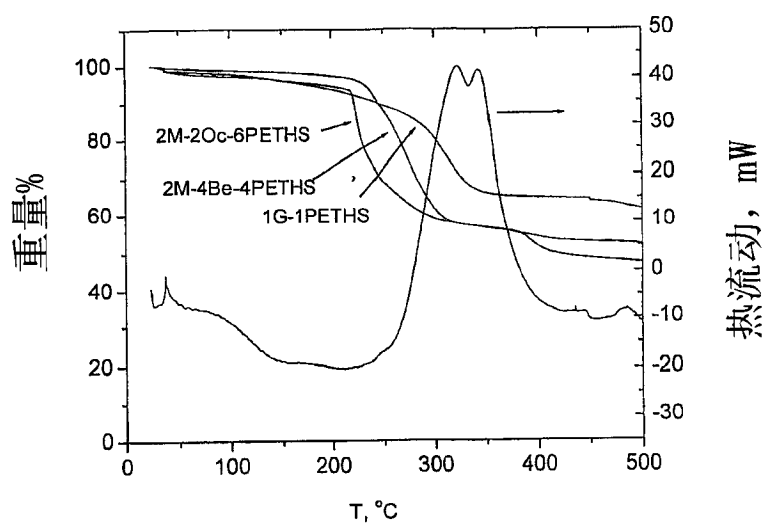


图 1

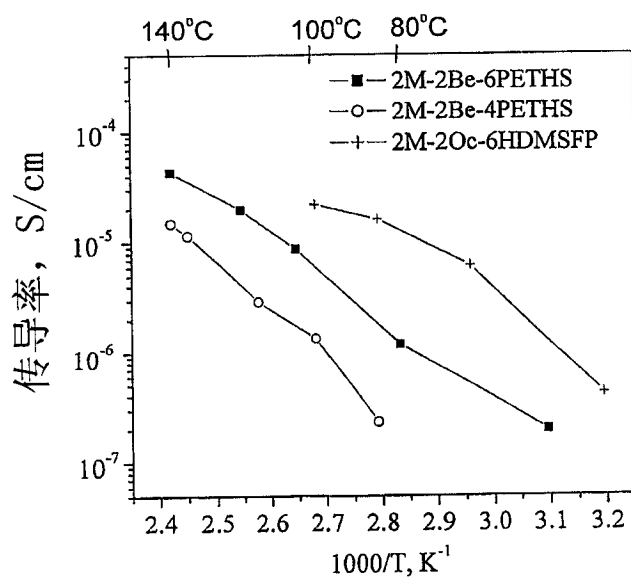


图 2

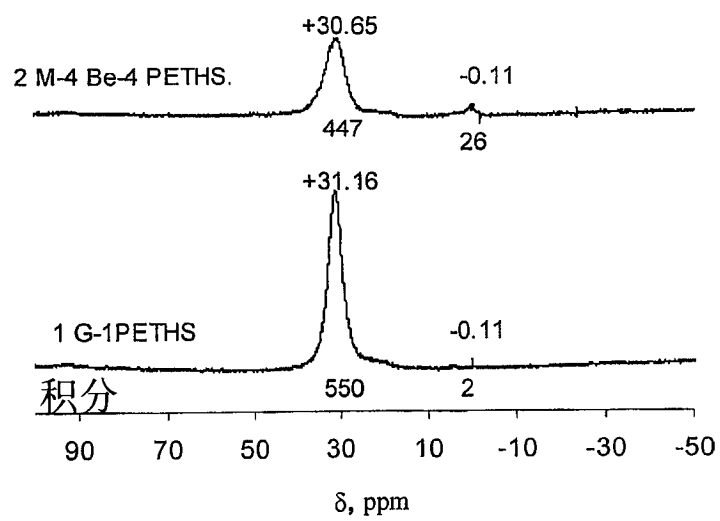


图 3

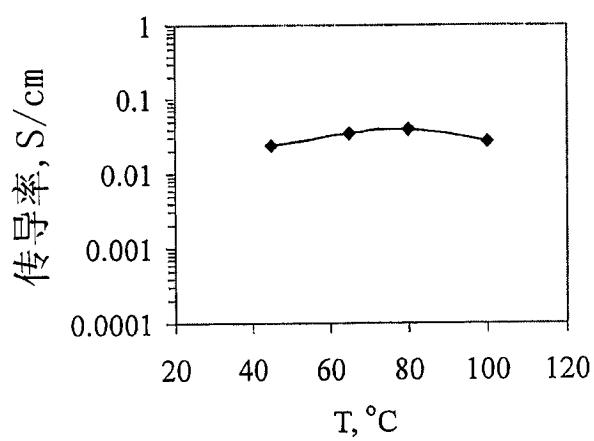


图 4

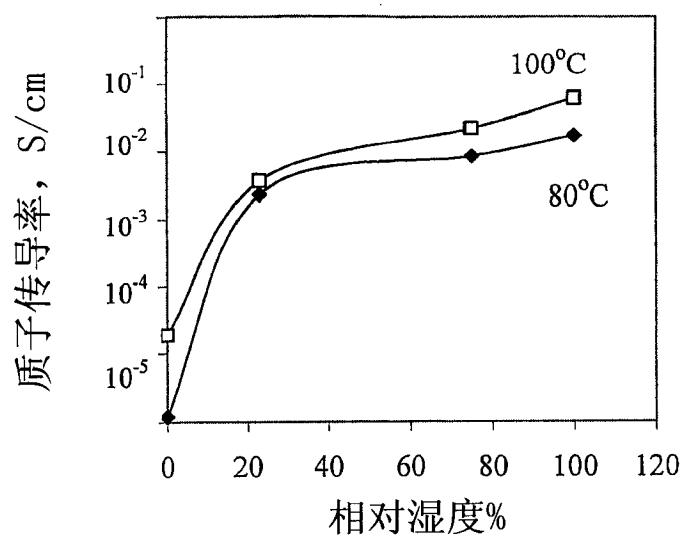


图 5

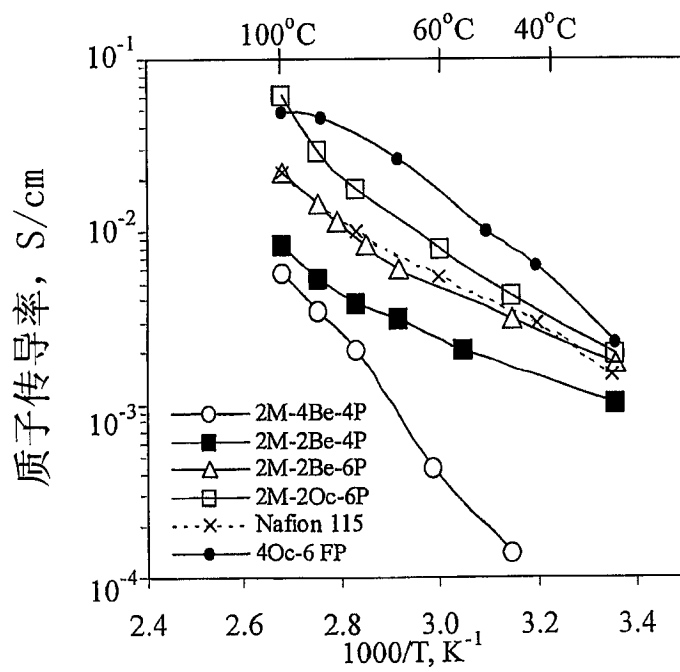


图 6

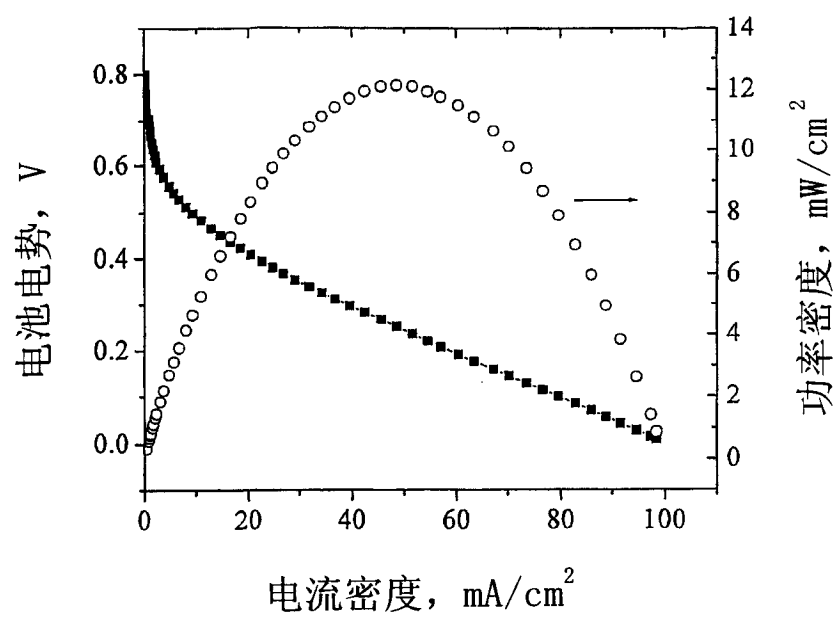


图 7