



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114292425 A

(43) 申请公布日 2022. 04. 08

(21) 申请号 202111570599.9

C08G 83/00 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.21

H01M 8/083 (2016.01)

(71) 申请人 盐城工学院

地址 224051 江苏省盐城市亭湖区希望大道中路1号

(72) 发明人 李子银 周永南 刘世文 葛元宇
胡小赛

(74) 专利代理机构 南京禹为知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 32272

代理人 王晓东

(51) Int. Cl.

C08J 5/22 (2006.01)

C08L 29/04 (2006.01)

C08L 87/00 (2006.01)

C08K 5/3445 (2006.01)

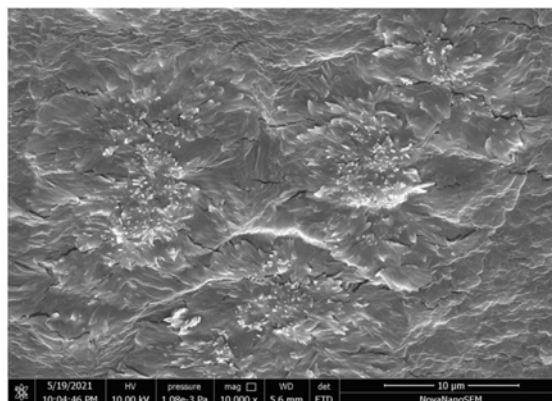
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种聚合物@金属-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种聚合物@金属-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜及其制备方法,从结构设计的角度,综合聚合物的力学优势和MOFs的结构优势,多种材料共同作用,以高耐碱的多孔MOF作为容器,向其孔洞中引入OH⁻传导载体,实现高OH⁻传导;引入高分子聚合物单体作为成膜基底,调控膜的力学性质,弥补MOF晶状材料的成膜性差的缺点,获得最高OH⁻传导率达0.122S/cm的高OH⁻导电率。且该材料可以通过简单的铜离子浸泡法实现OH⁻传导性能的快速恢复,突破碱性阴离子交换膜性能随时间衰减,“一次性”使用的命运,有望提高燃料电池的使用寿命。



1. 一种聚合物@金属-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜,其特征在于:包括,
以高耐碱的多孔MOF作为容器,向其孔洞中引入 OH^- 传导载体,实现高 OH^- 传导,并以高分子聚合物作为成膜基底,协同构建可碱性燃料电池用的阴离子交换膜。
2. 如权利要求1所述聚合物@金属-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜,其特征在于:
所述多孔MOF,由2,6-双(4-1H-吡唑基)-1,3,5,7-均苯四甲酸二酐亚胺、间苯三甲酸和金属离子溶液构成,金属离子溶液包括但不限于 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;所述 OH^- 传导载体,包括但不限于1-甲基-3-乙烯基咪唑氢氧化物;所述高分子聚合物包括但不限于醇解度为80%~88%的PVA。
3. 一种聚合物@金属-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜的制备方法,其特征在于:包括,
将2,6-双(4-1H-吡唑基)-1,3,5,7-均苯四甲酸二酐亚胺和间苯三甲酸溶于DMF,搅拌至溶液澄清,制得溶液1;将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于DMF后搅拌至溶液变为澄清,制得溶液2;
将溶液1和溶液2混合后加入甲醇和盐酸的混合溶剂,制成混合溶液,搅拌均匀后反应,得到Cu-MOF晶体;
将1-甲基-3-乙烯基咪唑氢氧化物溶于乙醇中,配置成离子液体溶液;取Cu-MOF晶体分散于离子液体溶液中,离心分离得到Cu-MOF@离子液体;
取PVA溶于90℃的蒸馏水后,向其中加入Cu-MOF@离子液体,并通过恒温恒湿箱控制水分挥发,得到PVA@Cu-MOF@离子液体复合阴离子交换膜。
4. 如权利要求3所述聚合物@金属-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜的制备方法,其特征在于:所述2,6-双(4-1H-吡唑基)-1,3,5,7-均苯四甲酸二酐亚胺、间苯三甲酸与 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为5:12:10。
5. 如权利要求3所述聚合物@金属-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜的制备方法,其特征在于:所述混合溶剂中甲醇1mol/L的盐酸溶液的体积比为10:1,每添加0.1mol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 需添加1.1ml的混合溶剂。
6. 如权利要求3所述聚合物@金属-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜的制备方法,其特征在于:所述反应温度为150℃,反应时间为3天。
7. 如权利要求3所述聚合物@金属-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜的制备方法,其特征在于:所述离子液体溶液浓度为1mol/L;所述Cu-MOF@离子液体中Cu-MOF的质量百分数为1%~5%。
8. 如权利要求3所述聚合物@金属-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜的制备方法,其特征在于:所述离心分离,为10000转/min搅拌10分钟。
9. 如权利要求3所述聚合物@金属-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜的制备方法,其特征在于:所述每2g PVA需添加10mlCu-MOF@离子液体。
10. 如权利要求3~9所述聚合物@金属-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜的制备方法所制备所得的产品,其特征在于:所述产品PVA@Cu-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜,其在燃料电池器件连续在85℃下工作一周后,再浸泡至离子液体的乙醇溶液可恢复其 OH^- 传导性能至原状。

一种聚合物@金属-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于碱性燃料电池技术领域,具体涉及一种聚合物@金属-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜的制备方法。

背景技术

[0002] 燃料电池比能量密度高,能够将燃料和氧化剂中的化学能直接、连续地转化成电能,被公认为21世纪最有前途的清洁能源,将肩负起新一代能源创新与突破的重大责任。其中,碱性燃料电池作为燃料电池的一种,在碱性条件下工作时,阴极氧的还原动力学变得更加快速,活化极化损失大大降低,使非贵金属催化剂如:Ag、Ni、Co等的使用变成可能,从而受到更为广泛的研究。碱性阴离子交换膜作为碱性燃料电池的核心部件,为离子传导提供有效的传导电荷载流子和连续的OH⁻传输通道,决定了燃料电池的输出功率和效率。

[0003] 碱性阴离子交换膜的传导性能由离子交换容量和离子迁移率共同决定。OH⁻的离子迁移率仅为H⁺的1/3~1/4,若要获得与H⁺同等的电导率,OH⁻的浓度必须远远高于H⁺。但是较高温度(>60℃)下,高浓度的OH⁻会进攻材料中的阳离子基团或缺陷位点导致碱性阴离子交换膜的化学稳定性降低、材料降解,从而使得碱性阴离子交换膜随着使用次数的增加,性能逐渐降低。因此,为了大力推动碱性燃料电池的发展,亟待开发高性能、性能可重复的碱性阴离子交换膜。

[0004] 聚乙烯醇(PVA)的耐热性好、机械性能优异,是一类十分常见、易得的高分子聚合物基底。金属有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)具有独特的优势:1)高比表面积为OH⁻传导载体及水媒介提供足够的空间;2)框架和孔结构的有序性和可调性,将实现孔道中OH⁻传导载体的有序排列,同时通过对节点和连接体的设计和选择,为实现孔道中传导载体的不同排布和载流子浓度的系统调节提供了巨大的可能性;3)MOFs的良好结晶性,能够清楚地解析出材料内部结构,为OH⁻传导的构效关系和相关机理研究奠定了基础。

发明内容

[0005] 本部分的目的在于概述本发明的实施例的一些方面以及简要介绍一些较佳实施例。在本部分以及本申请的说明书摘要和发明名称中可能会做些简化或省略以避免使本部分、说明书摘要和发明名称的目的模糊,而这种简化或省略不能用于限制本发明的范围。

[0006] 鉴于上述及现有技术中存在的问题,提出了本发明。

[0007] 因此,本发明的目的在于提供一种聚合物@金属-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜的制备方法。

[0008] 为解决上述技术问题,根据本发明的一个方面,本发明提供了如下技术方案:一种聚合物@金属-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜,其特征在于:包括,

[0009] 以高耐碱的多孔MOF作为容器,向其孔洞中引入OH⁻传导载体,实现高OH⁻传导,并以高分子聚合物作为成膜基底,协同构建可碱性燃料电池用的阴离子交换膜。

[0010] 作为本发明所述聚合物@金属-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜的一种优选方案,其中:所述多孔MOF,由2,6-双(4-1H-吡唑基)-1,3,5,7-均苯四甲酸二酐亚胺、间苯三甲酸和金属离子溶液构成,金属离子溶液包括但不限于 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;所述 OH^- 传导载体,包括但不限于1-甲基-3-乙基咪唑氢氧化物;所述高分子聚合物包括但不限于醇解度为80%~88%的PVA。

[0011] 作为本发明所述聚合物@金属-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜的制备方法,其特征在于:包括,

[0012] 将2,6-双(4-1H-吡唑基)-1,3,5,7-均苯四甲酸二酐亚胺和间苯三甲酸溶于DMF,搅拌至溶液澄清,制得溶液1;将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于DMF后搅拌至溶液变为澄清,制得溶液2;

[0013] 将溶液1和溶液2混合后加入甲醇和盐酸的混合溶剂,制成混合溶液,搅拌均匀后反应,得到Cu-MOF晶体;

[0014] 将1-甲基-3-乙基咪唑氢氧化物溶于乙醇中,配置成离子液体溶液;取Cu-MOF晶体分散于离子液体溶液中,离心分离得到Cu-MOF@离子液体;

[0015] 取PVA溶于90℃的蒸馏水后,向其中加入Cu-MOF@离子液体,并通过恒温恒湿箱控制水分挥发,得到PVA@Cu-MOF@离子液体复合阴离子交换膜。

[0016] 作为本发明所述聚合物@金属-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜的制备方法的一种优选方案,其中:所述2,6-双(4-1H-吡唑基)-1,3,5,7-均苯四甲酸二酐亚胺、间苯三甲酸与 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为5:12:10。

[0017] 作为本发明所述聚合物@金属-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜的制备方法的一种优选方案,其中:所述混合溶剂中甲醇1mol/L的盐酸溶液的体积比为10:1,每添加0.1mol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 需添加1.1ml的混合溶剂。

[0018] 作为本发明所述聚合物@金属-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜的制备方法的一种优选方案,其中:所述反应温度为150℃,反应时间为3天。

[0019] 作为本发明所述聚合物@金属-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜的制备方法的一种优选方案,其中:所述离子液体溶液浓度为1mol/L;所述Cu-MOF@离子液体中Cu-MOF的质量百分数为1%~5%。

[0020] 作为本发明所述聚合物@金属-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜的制备方法的一种优选方案,其中:所述离心分离,为10000转/min搅拌10分钟。

[0021] 作为本发明所述聚合物@金属-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜的制备方法的一种优选方案,其中:所述每2g PVA需添加10ml Cu-MOF@离子液体。

[0022] 作为本发明所述聚合物@金属-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜的制备方法所制备所得的产品,其特征在于:所述产品PVA@Cu-MOF@离子液体复合碱性阴离子交换膜,其在燃料电池器件连续在85℃下工作一周后,再浸泡至离子液体的乙醇溶液可恢复其 OH^- 传导性能至原状。

[0023] 本发明的有益效果:

[0024] 本发明中,从结构设计的角度,综合聚合物的力学优势和MOFs的结构优势,多种材料共同作用,以高耐碱的多孔MOF作为容器,向其孔洞中引入 OH^- 传导载体,实现高 OH^- 传导;引入高分子聚合物单体作为成膜基底,调控膜的力学性质,弥补MOF晶状材料的成膜性差的

缺点,获得最高 OH^- 传导率达 0.122S/cm 的高 OH^- 导电率。且该材料可以通过简单的铜离子浸泡法实现 OH^- 传导性能的快速恢复,突破碱性阴离子交换膜性能随时间衰减,“一次性”使用的命运,有望提高燃料电池的使用寿命。

附图说明

[0025] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动性的前提下,还可以根据这些附图获得其它的附图。其中:

[0026] 图1中1~5分别为Cu-MOF@离子液体质量百分数为1%、2%、3%、4%、5%的PVA@Cu-MOF@离子液体复合膜在 80°C 98%RH湿度下的的导电率对比图;

[0027] 图2为PVA的扫描电镜图;

[0028] 图3为Cu-MOF@离子液体质量百分数为4%的PVA@Cu-MOF@离子液体复合膜的扫描电镜图;

[0029] 图4为Cu-MOF@离子液体质量百分数为4%的PVA@Cu-MOF@离子液体复合膜在工作一周后及浸泡离子液体乙醇溶液不同时间后的导电率对比图。

具体实施方式

[0030] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面结合具体实施例对本发明的具体实施方式做详细的说明。

[0031] 在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明,但是本发明还可以采用其他不同于在此描述的其它方式来实施,本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似推广,因此本发明不受下面公开的具体实施例的限制。

[0032] 其次,此处所称的“一个实施例”或“实施例”是指可包含于本发明至少一个实现方式中的特定特征、结构或特性。在本说明书中不同地方出现的“在一个实施例中”并非均指同一个实施例,也不是单独的或选择性的与其他实施例互相排斥的实施例。

[0033] 本发明实施例所使用2,6-双(4-1H-吡唑基)-1,3,5,7-均苯四甲酸二酰亚胺(H_2MPDI)为实验室自制,制备过程如下:

[0034] 称取4-氨基-3,5-二甲基-1H-吡唑(0.75g , 6.8mmol)和均苯四甲酸酐(0.70g , 3.2mmol)于 100mL 的三颈圆底烧瓶中,并向反应装置中注入 50mL 的无水DMF溶液,保持整个反应体系在动态氮气氛围下搅拌 15min 后,三充三放使反应体系封闭在惰性气体氛围下进行 12 个小时。反应结束后冷却至室温后将亮黄色溶液倒入 150mL 无水乙醚中得到黄色固体。过滤后用 N,N -二甲基乙酰胺,乙醚和水的混合溶液($10\text{mL}:15\text{mL}:5\text{mL}$)重结晶得到黄色透亮晶体,过滤后放入 70°C 下真空干燥过夜,得到 H_2MPDI ,产率为 94% 。 $\text{IR}(\text{KBr}, \text{cm}^{-1})$: $3389(\text{s})$, $1779(\text{s})$, $1726(\text{s})$, $1622(\text{s})$, $1599(\text{s})$, $1442(\text{s})$, $1380(\text{s})$, $1248(\text{s})$, $1163(\text{m})$, $1059(\text{w})$, $979(\text{m})$, $834(\text{s})$, $776(\text{m})$, $742(\text{w})$, $596(\text{w})$ 。

[0035] 本发明实施例中膜的离子交换容量(IEC)通过莫尔滴定获得,具体步骤如下:将氯化物形式的膜浸入 1M 的 Na_2SO_4 中 48 小时。使用 K_2CrO_4 作为指示剂,用 0.01M 的 AgNO_3 滴定从膜中释放的氯离子。IEC由下式计算

[0036] $IEC = (C_{AgNO_3} * V_{AgNO_3}) / W_{dry}$

[0037] 其中 C_{AgNO_3} 和 V_{AgNO_3} 分别为滴定消耗的 $AgNO_3$ 质量和体积, W_{dry} 为干膜的质量。

[0038] 本发明实施例所用PVA聚合度为1700~1800,醇解度为80%~88%。

[0039] 实施例1:

[0040] 将2,6-双(4-1H-吡唑基)-1,3,5,7-均苯四甲酸二酐亚胺(H_2MPDI) (0.0191g, 0.05mmol) 和间苯三甲酸(0.025g, 0.12mmol) 溶于2mL的DMF,搅拌5分钟后溶液变为澄清。

[0041] 将 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0.0242g, 0.1mmol) 溶于2mL的DMF后搅拌5分钟溶液变为澄清。

[0042] 将上述两种混合溶液混合均匀后继续加入1mL甲醇和0.1mL 1mol/L的盐酸溶液,搅拌均匀后150℃反应3天,得到红色晶体Cu-MOF。

[0043] 将离子液体1-甲基-3-乙基咪唑氢氧化物溶于乙醇中,配置成1mol/L的离子液体溶液。

[0044] 取红色晶体分散于10mL上述离子液体溶液,配置成质量百分数为4%的离子液体,以10000转/min离心分离10分钟得到Cu-MOF@离子液体。

[0045] 取2g PVA溶于90℃的蒸馏水后,并向其中分别加入质量百分数为4%的Cu-MOF@离子液体,并通过恒温恒湿箱控制水分挥发得到PVA@Cu-MOF@离子液体复合阴离子交换膜。

[0046] 实施例2:

[0047] 将2,6-双(4-1H-吡唑基)-1,3,5,7-均苯四甲酸二酐亚胺(H_2MPDI) 和间苯三甲酸溶于2mL的DMF,其配比如表1所示。搅拌5分钟后溶液变为澄清。

[0048] 将 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0.0242g, 0.1mmol) 溶于2mL的DMF后搅拌5分钟溶液变为澄清。

[0049] 将上述两种混合溶液混合均匀后继续加入1mL甲醇和0.1mL 1mol/L的盐酸溶液,搅拌均匀后150℃反应3天,得到红色晶体Cu-MOF。

[0050] 将离子液体1-甲基-3-乙基咪唑氢氧化物溶于乙醇中,配置成1mol/L的离子液体溶液。

[0051] 取红色晶体分散于10mL上述离子液体溶液,配置成质量百分数为4%的离子液体,以10000转/min离心分离10分钟得到Cu-MOF@离子液体。

[0052] 取2g PVA溶于90℃的蒸馏水后,并向其中分别加入质量百分数为4%的Cu-MOF@离子液体,并通过恒温恒湿箱控制水分挥发得到PVA@Cu-MOF@离子液体复合阴离子交换膜。

[0053] 表1

	H ₂ MPDI (mmol)	间苯三甲酸 (mmol)	离子交换容量 (mmol/g)	pH 稳定 最高浓度
[0054]	0.005	1.2	0.34	pH=10
	0.01	0.6	1.02	pH=14
	0.05	0.12	1.68	10M NaOH
	0.10	0.06	1.24	1M NaOH
	0.15	0.04	0.51	pH=13

[0055] 由实施例2及表1可知,不同配比添加下的H₂MPDI与间苯三甲酸对产品PVA@Cu-MOF@离子液体复合阴离子交换膜的离子交换容量和pH稳定性具有较大影响。这可能是由于金属离子与配体的比例不同导致金属的配位数及配位模式发生变化,而配位模式的改变直接关系到MOF的维度及结构稳定性。对比发现,当H₂MPDI与间苯三甲酸的摩尔比为0.05:0.12时,H₂MPDI与间苯三甲酸协同增效,达到最佳的pH稳定性和最高的离子交换容量。

[0056] 实施例3:

[0057] 将2,6-双(4-1H-吡唑基)-1,3,5,7-均苯四甲酸二酰亚胺(H₂MPDI)(0.0191g,0.05mmol)和间苯三甲酸(0.025g,0.12mmol)溶于2mL的DMF,搅拌5分钟后溶液变为澄清。

[0058] 取不同质量的Cu(NO₃)₂·3H₂O溶于2mL的DMF,其配比如表2所示。搅拌5分钟溶液变为澄清。

[0059] 将上述两种混合溶液混合均匀后继续加入1mL甲醇和0.1mL 1mol/L的盐酸溶液,搅拌均匀后150℃反应3天,得到红色晶体Cu-MOF。

[0060] 将离子液体1-甲基-3-乙烯基咪唑氢氧化物溶于乙醇中,配置成1mol/L的离子液体溶液。

[0061] 取红色晶体分散于10mL上述离子液体溶液,配置成质量百分数为4%的离子液体,以10000转/min离心分离10分钟得到Cu-MOF@离子液体。

[0062] 取2g PVA溶于90℃的蒸馏水后,并向其中分别加入质量百分数为4%的Cu-MOF@离子液体,并通过恒温恒湿箱控制水分挥发得到PVA@Cu-MOF@离子液体复合阴离子交换膜。

[0063] 表2

	离子溶液	添加量 (mol)	离子交换容量 (mmol/g)
[0064]	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.1	1.68
	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	0.1	1.22
	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0.1	1.34
	NaNO_3	0.1	0.73

[0065] 由实施例3及表2可知,不同金属盐对复合阴离子交换膜离子交换容量有较大影响。这可能是由于不同的金属离子与 H_2MPDI 和间苯三甲酸的配位模式不同,且不同的金属离子具有不同的配位数。当 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 H_2MPDI 与间苯三甲酸的摩尔比为0.1:0.05:0.12时,离子交换容量可达1.68mmol/g。

[0066] 实施例4:

[0067] 将2,6-双(4-1H-吡唑基)-1,3,5,7-均苯四甲酸二酰亚胺(H_2MPDI) (0.0191g, 0.05mmol) 和间苯三甲酸(0.025g, 0.12mmol) 溶于2mL的DMF,搅拌5分钟后溶液变为澄清。

[0068] 将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.0242g, 0.1mmol) 溶于2mL的DMF后搅拌5分钟溶液变为澄清。

[0069] 将上述两种混合溶液混合均匀后继续加入1mL甲醇和0.1mL 1mol/L的盐酸溶液,搅拌均匀后150℃反应3天,得到红色晶体Cu-MOF。

[0070] 将离子液体1-甲基-3-乙基咪唑氢氧化物溶于乙醇中,配置成1mol/L的离子液体溶液。

[0071] 取红色晶体分散于10mL上述离子液体溶液,配置成不同质量百分数的离子液体,以10000转/min离心分离10分钟得到Cu-MOF@离子液体。

[0072] 取PVA溶于90℃的蒸馏水后,并向其中分别加入Cu-MOF@离子液体,并通过恒温恒湿箱控制水分挥发得到离子液体复合阴离子交换膜。具体数据如表3所示。

[0073] 表3

	聚合物	聚合物质量 (g)	Cu-MOF@离子液 体 (wt %)	离子交换容量 (mmol/g)
[0074]	PVA	2	1	0.34
	PVA	2	2	0.56
	PVA	2	3	1.03
	PVA	2	4	1.68
	PVA	2	5	1.20

[0075] 以高耐碱的多孔MOF作为容器,向其孔洞中引入 OH^- 传导载体,实现高 OH^- 传导,引入高分子聚合物单体作为成膜基底,可弥补MOF晶状材料的成膜性差调控膜的力学性质;综上2,6-双(4-1H-吡唑基)-1,3,5,7-均苯四甲酸二酰亚胺、间苯三甲酸、PVA可协同构建可碱性燃料电池用的阴离子交换膜,并且离子液体的醇溶液浸泡可回复其 OH^- 传导性能。

[0076] 实施例5:

[0077] 将2,6-双(4-1H-吡唑基)-1,3,5,7-均苯四甲酸二酐亚胺(H_2MPDI) (0.0191g, 0.05mmol) 和间苯三甲酸(0.025g, 0.12mmol) 溶于2mL的DMF, 搅拌5分钟后溶液变为澄清。

[0078] 将 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0.0242g, 0.1mmol) 溶于2mL的DMF后搅拌5分钟溶液变为澄清。

[0079] 将上述两种混合溶液混合均匀后继续加入1mL甲醇和0.1mL 1mol/L的盐酸溶液, 搅拌均匀后150℃反应3天, 得到红色晶体Cu-MOF。

[0080] 将离子液体1-甲基-3-乙烯基咪唑氢氧化物溶于乙醇中, 配置成1mol/L的离子液体溶液。

[0081] 取红色晶体分散于10mL上述离子液体溶液, 配置成质量百分数为4%的离子液体, 以10000转/min离心分离10分钟得到Cu-MOF@离子液体。

[0082] 取2g PVA溶于90℃的蒸馏水后, 并向其中分别加入质量百分数为4%的Cu-MOF@离子液体, 并通过恒温恒湿箱控制水分挥发得到PVA@Cu-MOF@离子液体复合阴离子交换膜。将PVA@Cu-MOF@离子液体复合阴离子交换膜组装到燃料电池器件连续在85℃下工作一周后, 将其浸泡在浓度为1mol/L 1-甲基-3-乙烯基咪唑氢氧化物乙醇溶液中, 测试离子交换膜的导电率。具体数据如表4所示。

[0083] 表4

	原始	使用一周 后	浸泡 2h	浸泡 5h	浸泡 10h
[0084] 导电率 ($10^{-2}S/cm$)	12.21	8.32	9.53	10.89	12.20

[0085] 由实施例及表4可知, 本发明所制备得到的PVA@Cu-MOF@离子液体复合阴离子交换膜具有较高的重复使用性。其在使用一周后通过在离子液体中的浸泡, 导电率基本可回复至原始状态。通过简单的浸泡法实现 OH^- 传导性能的快速恢复, 突破碱性阴离子交换膜性能随时间衰减, “一次性”使用的命运, 有望提高燃料电池的使用寿命。

[0086] 本发明中, 从结构设计的角度, 综合聚合物的力学优势和MOFs的结构优势, 多种材料共同作用, 以高耐碱的多孔MOF作为容器, 向其孔洞中引入 OH^- 传导载体, 实现高 OH^- 传导; 引入高分子聚合物单体作为成膜基底, 调控膜的力学性质, 弥补MOF晶状材料的成膜性差的缺点, 获得最高 OH^- 传导率达0.122S/cm的高 OH^- 导电率。且该材料可以通过简单的铜离子浸泡法实现 OH^- 传导性能的快速恢复, 突破碱性阴离子交换膜性能随时间衰减, “一次性”使用的命运, 有望提高燃料电池的使用寿命。

[0087] 应说明的是, 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制, 尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明, 本领域的普通技术人员应当理解, 可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换, 而不脱离本发明技术方案的精神和范围, 其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

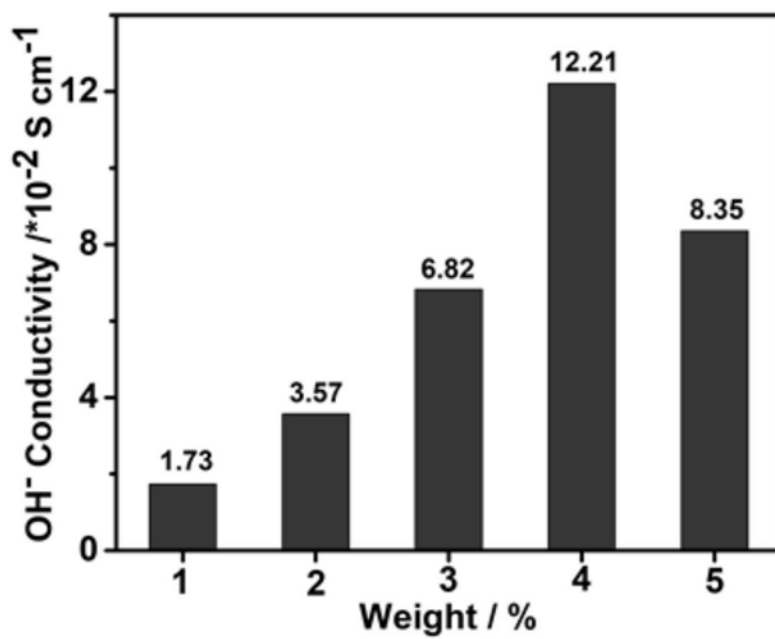


图1

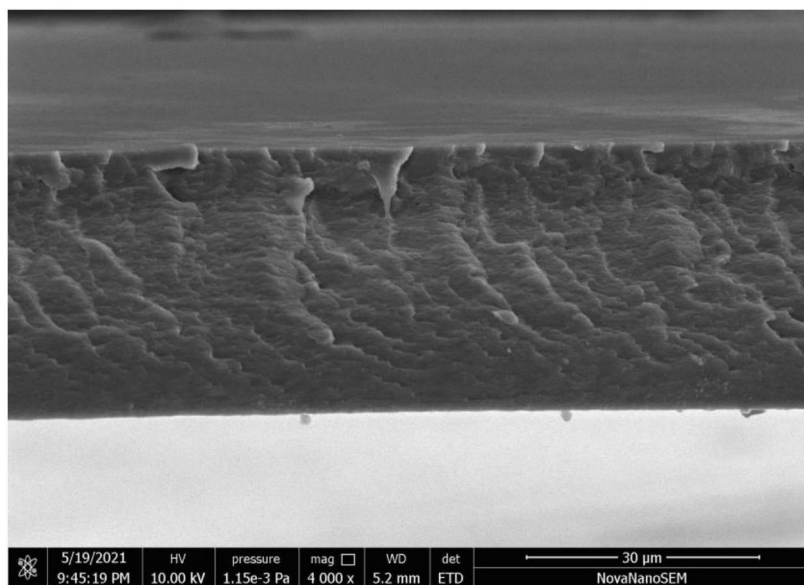


图2

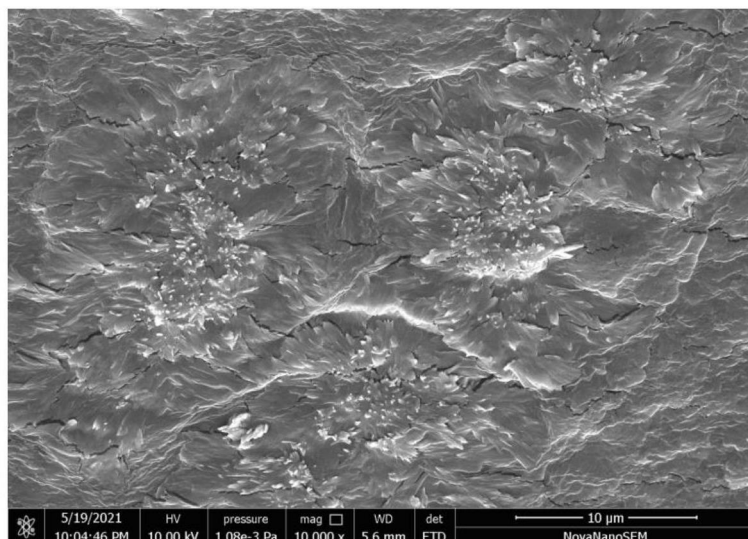


图3

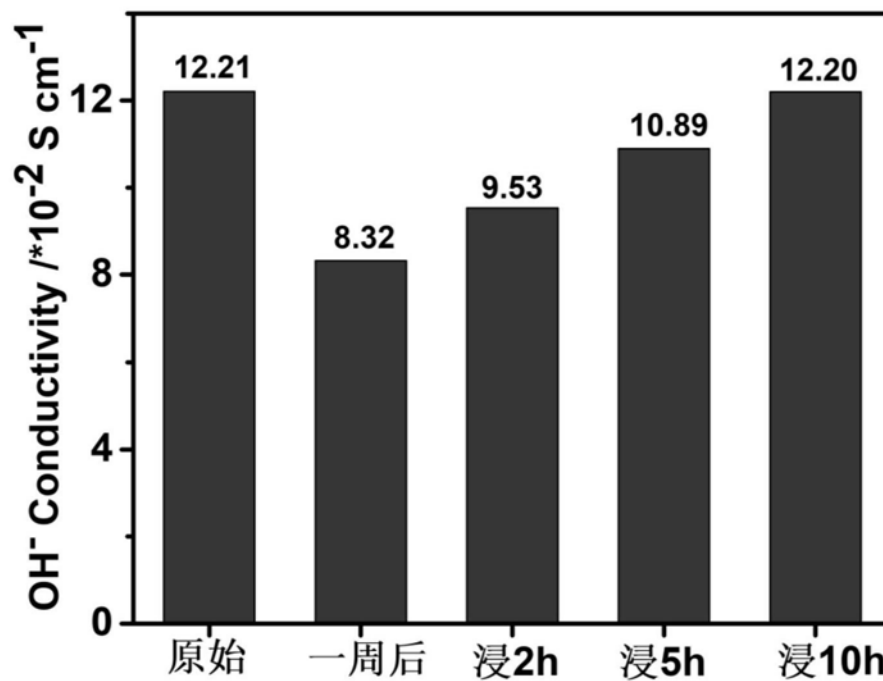


图4