(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1809606 B
(45)授权公告日 2010.10.27

(21)申请号 200480017622.X

(22)申请日 2004.05.28

(30)优先权数据
60/473,957 2003.05.28 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2005.12.27

(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2004/016897 2004.05.28

(87)PCT申请的公布数据
WO2004/107477 EN 2004.12.09

(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·刘 Q·孙 W·李

(74)专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245
代理人 赵蓉民 路小龙

(51)Int.Cl.
C08G 77/26(2006.01)
C08G 77/28(2006.01)
C07D 235/04(2006.01)
C07F 7/18(2006.01)

(56)对比文件
US 5283310 A,1994.02.01, 说明书1栏5行－34行,2栏19－5栏10行,实施例.
US 6310110 B1,2001.10.30, 说明书全文.
CN 1324796 A,2001.12.05, 说明书全文.

审查员 高志纯

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 8 页

(54)发明名称

由具有官能团的硅烷形成的传导膜

(57)摘要

物质组合物,其包括聚合物网络,该聚合物网络包含硅原子和氧原子,及第一有机侧链,该有机侧链被连接到聚合物网络内的至少一些硅原子上,该有机侧链包含柔性连接基和端基,该端基包含至少一个提供一对孤对电子的原子。该物质组合物可被用于形成质子传导膜。在阐明性实施例中,所述聚合物网络为有机－无机复合网络,且端基可以含有含氮杂环。

CN 1809606 B

1. 质子传导膜，其包含至少第一硅烷和第二硅烷的共聚合产物，

所述第一硅烷包括第一硅烷基、端基和连接基，该连接基将端基连接到第一硅烷基上，

所述端基包含提供一对孤对电子的至少一个原子，

所述端基包含含氮杂环，

所述含氮杂环是杂芳族化合物，

所述第二硅烷进一步包括酸基团。

2. 权利要求 1 所述的质子传导膜，其中所述连接基包括具有 1 到 20 个碳原子的烷链，所述第二硅烷包括酸基团。

3. 权利要求 1 所述的质子传导膜，其中所述含氮杂环为咪唑，使得所述端基包含咪唑环。

4. 权利要求 1 所述的质子传导膜，其中所述端基包含苯并咪唑基。

5. 权利要求 1 所述的质子传导膜，其中所述连接基包含硫原子。

6. 权利要求 1 所述的质子传导膜，其中所述连接基包含至少一个芳环。

7. 权利要求 1 所述的质子传导膜，其中所述第二硅烷是四乙氧基硅烷。

8. 权利要求 1 所述的质子传导膜，其中所述第二硅烷是双烷氧基甲硅烷基封端的有机聚合物。

9. 一种燃料电池，包含：

第一电极；

第二电极；和

权利要求 1 所述的质子传导膜，该质子传导膜被放置在所述第一电极和第二电极之间。

10. 权利要求 9 所述的燃料电池，其中所述第一硅烷具有由下式表示的结构：

$T\text{-}L\text{-}Si(OR)_3$，

其中 R 为烷基或氢，其中 R 基相同或者不同，L 代表连接基，

和 T 代表端基，该端基包含咪唑环。

11. 权利要求 10 所述的燃料电池，其中所述第二硅烷包括两个硅烷基，该两个硅烷基通过柔性链相互连接。

12. 权利要求 9 所述的燃料电池，其中所述质子传导膜进一步包含无机酸。

13. 一种制备硅烷前体的方法，该方法包括：

提供第一化合物，该化合物包含端基和第一反应基，该端基包含杂芳族杂环，该杂环包含至少一个氮原子；

提供第二化合物，该化合物包含硅烷基和第二反应基；

提供反应，该反应发生在所述第一反应基和所述第二反应基之间，以制备所述硅烷化合物，

所述硅烷化合物具有端基，该端基通过连接基被连接到硅烷基上，

其中所述反应是亲核取代反应或亲核加成反应。

14. 权利要求 13 所述的方法，其中所述杂环具有两个氮原子。

15. 权利要求 14 所述的方法，其中所述端基包含咪唑环。

16. 权利要求 15 所述的方法，其中所述端基包含苯并咪唑基，该苯并咪唑基包含咪唑

环。

17. 权利要求 14 所述的方法，其中所述反应是亲核取代反应。

18. 权利要求 14 所述的方法，其中所述反应发生在卤素原子和硫羟基之间，使得所述硅烷化合物的连接基包含硫原子。

19. 权利要求 14 所述的方法，其中所述硅烷化合物的连接基进一步包含至少一个芳环。

20. 硅烷化合物，该硅烷化合物包括 ：

硅烷基，该硅烷基可水解，

连接基，该连接基被连接到硅烷基上，和

端基，该端基被连接到连接基上，使得该连接基将所述硅烷基和所述端基相互连接，

所述端基包含具有两个或更少氮原子的杂芳族含氮杂环，

其中所述连接基包括硫原子。

21. 权利要求 20 所述的硅烷化合物，其中所述端基包含咪唑环。

22. 权利要求 21 所述的硅烷化合物，其中所述连接基包含至少一个芳环。

23. 权利要求 20 所述的硅烷化合物，其中所述端基包含苯并咪唑基。

24. 质子传导膜，其包含至少第一前体和第二前体的共聚合产物，

所述第一前体包含 ：

第一可聚合硅烷基，

连接基，和

端基，该端基通过所述连接基被连接到第一反应基上，该端基包含杂芳族含氮杂环 ；和

所述第二前体具有第二可聚合硅烷基和酸基。

25. 权利要求 24 所述的质子传导膜，其中所述端基包含咪唑环。

26. 权利要求 24 所述的质子传导膜，其中所述连接基包含磺酰基，该磺酰基的硫原子被直接连接到所述含氮杂环的碳原子上。

27. 权利要求 24 所述的质子传导膜，其中所述共聚合为溶胶 - 凝胶反应。

由具有官能团的硅烷形成的传导膜

[0001] 相关申请参考

[0002] 本申请要求了基于于 2003 年 5 月 28 提出的美国临时申请序列号 60/473,957 的优先权，该申请的全部内容在此被引入，作为参考。

发明领域

[0003] 本发明涉及质子传导材料 (proton conducting material)，更具体涉及燃料电池用质子电解质膜 (PEMs，proton electrolyte membranes)。

[0004] 发明背景

[0005] 质子电解质膜 (PEMs) 是用于燃料电池、烃燃料的重整 / 部分氧化、氢分离 / 纯化、污染物去除、气体感测 (gas sensing) 以及其它与能量存贮和转化相关过程的关键组成部分。在 100 至 200℃的温度范围内，具有高的质子传导率 (＞ 0.01S/cm)，而对湿度的依赖性很低或没有的膜，对于生产新型 PEM 燃料电池非常关键，该新型燃料电池具有更高的能量效率和阳极催化剂抗一氧化碳中毒的耐力。

[0006] 然而，传统的全氟磺基聚合物，例如 Nafion(高氟化树脂)，具有严重的缺点，包括在低湿度和较高温度范围内较差的质子传导率，在不同湿度下的尺寸改变，燃料透过 (fuel crossover)，高成本以及差的亲水性。

[0007] 在所有最近几年发展的质子传导膜中，聚苯并咪唑 (PBI)-H_3PO_4 膜具有最好的性能。PBI-H_3PO_4 膜在高于 150℃下具有高的质子传导率 (在 10％相对湿度气氛中＞ 10^{-2}S/cm)、优良的机械性能以及高的热稳定性 (J Electrochem Soc 1995，Vol.142，p.L121)。然而，PBI-H_3PO_4 膜已被报道，在无水状态下具有非常低的质子传导率 (在低于 160℃下小于 1×10^{-4}S/cm)(Solid State Ion.2002，vol.147，p.181 和 Prog.Polym.Sci.2000，vol.25，p.1463)。它们的质子传导率也依赖于水，因此它们在电化学装置中的应用有限。例如，它们仅仅当燃料电池在操作中能够产生大量水的时候，可以被用作燃料电池中的 PEM 电解质。另外，H_3PO_4 容易从这样的纯有机聚合物膜中流失，特别是当 H_3PO_4 含量高时。同样，当 H_3PO_4 含量太高时，其机械性能下降。

[0008] 因此，在低湿度下具有高质子传导率、具有致密结构 (densestructure) 及良好机械性能的新型电解质膜的开发仍然是成功开发高温 PEM 燃料电池及其它电化学装置的关键所在。

[0009] 传统的材料在 Jacob 等的美国专利申请公开号 2003/0144450，Kerres 的国际专利申请号 WO01/83092 和 WO01/84657，和 Armand 等的美国专利号 5,283,310，Akita 等的 6,214,060 以及 Kreuer 等的 6,264,857 中被予以描述。

[0010] 发明概述

[0011] 物质组合物，其包括聚合物网络，该聚合物网络包含硅原子和氧原子、第一有机侧链，该有机侧链被连接到聚合物网络内的至少一些硅原子上，该有机侧链包括柔性连接基和端基，该端基包含提供一对孤对电子的至少一个原子。所述物质组合物可用于形成质子传导膜。在示例性实施例中，该聚合物网络可为有机 - 无机复合网络，并且端基可包含含氮

杂环。

[0012] 附图简述

[0013] 图 1 表示合成 2- 三乙氧基甲硅烷基丙基硫甲基 -1H- 苯并咪唑 (BISSi) 的合成方案；

[0014] 图 2 表示合成 2-[(对 -2- 三乙氧基甲硅烷基亚乙基 - 亚苯基甲基) 硫代]-1H- 咪唑 (ImSSi) 的合成方案；

[0015] 图 3 表示合成 2-((3- 三乙氧基甲硅烷基丙基) 硫代)-1H- 咪唑 (ImSSib) 的合成方案；

[0016] 图 4 表示合成 2- 甲基二乙氧基甲硅烷基 - 丙基硫甲基 -1H- 苯并咪唑的合成方案；

[0017] 图 5 表示膜内质子传递的示意图；

[0018] 图 6 表示两种无机 - 有机复合膜的 ^{31}P NMR 光谱，其组成为 (A)2M-3T-1BiSSi-3P 和 (B)2M-2Oc-1T-1ImSSi-5P；

[0019] 图 7A 表示在干燥空气中获得 (加热速率 :5℃ /min) 的三种样品 2M-3T-1BI-x P(x = 0,3 和 5) 的 TGA 和 DSC 曲线；

[0020] 图 7B 表示在干燥氩气中获得的样品 2M-3T-1BI-x P 的质子传导率，其中 x = 3,5 和 7；

[0021] 图 8A 表示在干燥空气中获得 (加热速率 :5℃ /min) 的两种样品 2M-3T-1Im-x P，x = 3 和 5 的 TGA 曲线；

[0022] 图 8B 表示在干燥氩气中获得的两种样品 2M-3T-1Im-x P，x = 3 和 5 的质子传导率；

[0023] 图 9 表示在干燥空气中，5℃ /min 的加热速率下测定的几种膜的 TGA 曲线；

[0024] 图 10 表示 2M-3T-x ImSSi(ImSSib)-y P(x = 0，y = 5 ;x = 1，y = 3,5 和 7) 在无水状态的质子传导率；

[0025] 图 11 表示 2M-3T-x BISSi-y P(x = 1，y = 3,5 和 7 ;及 x = 2 和 3，y = 5) 在无水状态的质子传导率；

[0026] 图 12 表示 2M-2O(或 B)-1T-1BISSi-x P(x = 4 和 6) 在饱和 $MgCl_2$ 水溶液蒸汽中的质子传导率；

[0027] 图 13 表示在 100℃和 130℃、环境压力下，2M-3T-1BISSi-7P 的电池电压和功率密度与电流密度的关系 (在室温下 H_2/O_2 与水蒸气鼓泡)；

[0028] 图 14 表示 OxImSSi 的 FTIR 光谱；

[0029] 图 15 表示含有 OxImSSi 的新型膜与含有 ImSSi 的新型膜的 TGA 曲线比较，在干燥空气中使用 5℃ /min 的速率；

[0030] 图 16 表示 2MDSPPO-3TEOS-1OxImSSi-5H_3PO_4 和 2MDSPPO-3TEOS-1ImSSi-5H_3PO_4 在无水状态的质子传导率；

[0031] 图 17 表示 2MDSPPO-2BTESO-1TEOS-1OxImSSi-5H_3PO_4 和 2MDSPPO-2BTESO-1TEOS-1ImSSi-5H_3PO_4 在 $MgCl_2$ 饱和水溶液蒸汽中的质子传导率，计算的相对湿度在 80℃下为大约 26%，在 100℃下为 22%；

[0032] 图 18 表示接枝 -SO_3H 和苯并咪唑环的膜的分子结构；

[0033] 图 19 表示在干燥空气中，加热速率为 5℃ /min 所测定的 TGA 曲线；

[0034] 图 20 表示 1M-2Oc-4S-4B 在不同相对湿度 (RH) 的环境下的质子传导率；和

[0035] 图 21 表示样品 2M-2Oc-4S-2BI 的质子传导率与相对湿度和温度的相关性。

[0036] 详细描述

[0037] 用简单的溶胶 - 凝胶法制备新型质子传导膜。咪唑环被连接到接枝在有机 - 无机共聚物网络上的柔性支链上，允许咪唑环具有高度的局部活动性 (local motion)。无机 Si-O-Si 网络可吸收膜中大量的 H_3PO_4。该膜具有优良的质子传递 (proton transport) 特征。

[0038] 在一个方法中，硅烷前体 (silane precursor) 被合成，其中端基通过柔性连接基被柔性地连接到硅烷基上。

[0039] 前体的合成

[0040] 合成以咪唑环为封端的烷氧基硅烷衍生物。通过简单的亲核取代反应，咪唑环被连接到烷氧基硅烷上，如文献所述，例如 T. Hamaguchi 等著的 Bioorg. Med. Chem. Lett.，10，2657(2000)；J. F. Patoiseau 等的美国专利 5,0914,15。

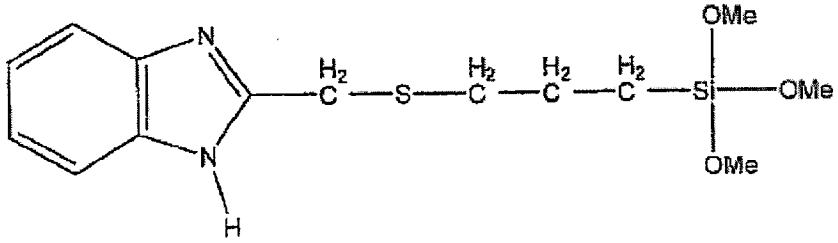
[0041] 亲核取代反应可发生在含烷氧基甲硅烷基化学品和含咪唑环化学品之间，所述两类化学品分别含有 -SH 和 -X(X = Cl，Br 和 I) 活性基团。该反应在从室温到 90℃下均可发生，使用 KOH，CH_3CH_2OK 或 K_2CO_3 作催化剂。

[0042] 通过简单的亲核加成反应或亲核取代反应，可以从商业可得的化学品，合成前体。下面提供了很多示例性实施例。

[0043] 实施例 1a

[0044] 2- 三甲氧基甲硅烷基丙基硫甲基 -1H- 苯并咪唑的合成：

[0045]



[0046] 在带有冷凝器和氩气管的三口烧瓶中，将 0.01 摩尔 2-(氯甲基) 苯并咪唑通过搅拌溶解于 25ml 甲醇中。将 0.01 摩尔 3- 巯丙基三甲氧基硅烷加入上述溶液中，搅拌 10 分钟，然后逐滴加入溶解于 10ml 甲醇溶液的 0.01 摩尔 KOH。在氩气保护下，于室温下 12 小时内，反应进行完毕，过滤溶液，并去除白色沉淀 KCl。将溶剂乙醇从滤液中真空蒸发之后，获得褐色粘质液态物质 2- 三甲氧基甲硅烷基丙基硫甲基 -1H- 苯并咪唑。所获物质的 FTIR 表明，640cm^{-1} 和 933cm^{-1} 处的芳环 -CH_2-Cl 特征峰消失，位于 596cm^{-1} 处的 -CH_2-S- 峰和位于 696cm^{-1} 处的 C-S-C 峰出现。

[0047] 实施例 1b

[0048] 图 1 进一步图解了用于合成 2- 三乙氧基甲硅烷基丙基硫甲基 -1H- 苯并咪唑 (BISSi，实施例 1a 的三乙氧基类似物) 的方案。

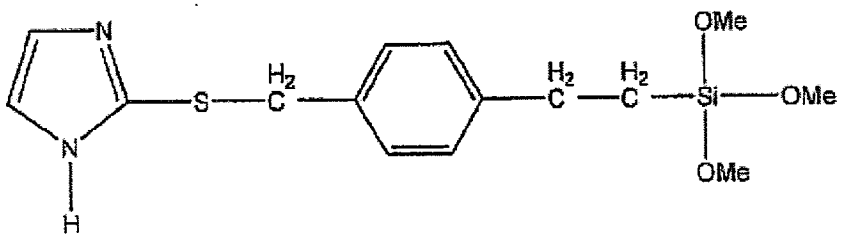
[0049] 将 1.9634g 3- 巯丙基三甲氧基硅烷 (10 毫摩尔) 溶解于 10ml 无水乙醇中，与 0.84g 乙醇钾混合 (10 毫摩尔，24％的乙醇溶液)，然后搅拌 10 分钟。将 20ml 的 1.6661g

的 2-(氯甲基)苯并咪唑(10 毫摩尔)逐滴加入上述混合物中,并搅拌大约 12 小时。用 TLC 检查反应是否结束。通过过滤,去除白色沉淀 KCl。通过用乙酸乙酯和己烷洗脱的硅胶柱色谱法(50/50 体积),从滤液中分离出大约 2.2g 2-三乙氧基甲硅烷基丙基硫甲基-1H-苯并咪唑(60%收率)。该产品为黄色油状液体。$CDCl_3$ 中的 ^{1}H-NMR:δ = 10.80(1H, brs),7.17-7.66(4H,m),3.95(2H,s),3.75(6H,m),2.50(2H,t,J_{H-H} = 7.30),1.65(2H,m),1.54(9H,t,J_{H-H} = 7.01),0.65(2H,t,J_{H-H} = 8.18)。

[0050] 实施例 2a

[0051] 2-[(对-2-三甲氧基甲硅烷基乙基苯基甲基)硫代]-1H-咪唑(ImSSi)的合成

[0052]



[0053] 用与在上述实施例 1a 中所述相似的方法,从 2-巯基咪唑和((氯甲基)苯乙基)-三甲氧基硅烷合成 2-[(对-2-三甲氧基甲硅烷基乙基苯基甲基)硫代]-1H-咪唑(ImSSi)。

[0054] 在带有冷凝器和氩气管的三口烧瓶中,将 0.01 摩尔 2-巯基咪唑通过搅拌,溶解在 25ml 甲醇中。将 0.01 摩尔((氯甲基)苯乙基)-三甲氧基硅烷加入上述溶液中,搅拌 10 分钟,然后逐滴加入溶解在 10ml 甲醇溶液中的 0.01 摩尔 KOH。在氩气保护下,反应在室温下 12 小时内进行完毕,过滤溶液,并去除白色沉淀 KCl。在真空下将溶剂乙醇从滤液中蒸发。

[0055] 所得到的 ImSSi 为轻质黄色粘质液体。用 KBr 水解并缩合 BISSi(用实施例 1a 制备)和 ImSSi 而得到的固体的 FTIR 表明,试剂在 640cm^{-1} 处的 $-CH_2-Cl$ 特征峰消失,可观察到位于 693cm^{-1} 处的 BISSi 中的 $-CH_2-S-CH_2-$ 峰和位于 596cm^{-1} 处的 ImSSi 中 $-S-CH_2-$ 基的峰,这表明咪唑环通过 S-C 键被连接到烷氧基硅烷上。

[0056] 实施例 2b

[0057] 图 2 进一步图解了用于合成 1.22-[(对-三乙氧基甲硅烷基乙基苯基甲基)硫代]-1H-咪唑(ImSSi,实施例 2a 的三乙氧基类似物)的方案。

[0058] 利用与上述相同的办法,从 2-巯基咪唑和((氯甲基)苯乙基)-三乙氧基硅烷合成 ImSSi。将 1.0001g 2-巯基咪唑(10 毫摩尔)溶解在 20ml 无水乙醇中,并与 0.84g 乙醇钾(10 毫摩尔,24%的乙醇溶液)混合,然后搅拌 10 分钟。将 2.7482g((氯甲基)苯乙基)-三乙氧基硅烷(10 毫摩尔)逐滴加入混合物中,然后搅拌 6 小时。通过过滤去除白色沉淀物 KCl。通过用乙酸乙酯和己烷洗脱的硅胶柱色谱法(50/50 体积),从滤液中分离出大约 2.4g ImSSi(收率 65%)。其为无色粘质液体。DMSO-d^6 中的 ^{1}H-NMR:δ = 12.20(1H, bs),7.11(6H,m),4.17(2H,s),3.76(6H,m),2.56(2H,m),1.15(9H,t,J_{H-H} = 6.95),0.84(2H, m)。

[0059] 实施例 3

[0060] 图 3 图解了用于合成 2-((3-三乙氧基甲硅烷基丙基)硫代)-1H-咪唑(ImSSib)

的方案。

[0061] 用同样的方法从 2- 巯基咪唑和 3- 碘丙基三乙氧基硅烷合成 ImSSib。将 1.0001g 2- 巯基咪唑（10 毫摩尔）溶解在 20ml 无水乙醇中，并与 0.84g 乙醇钾（10 毫摩尔，24％的乙醇溶液）混合，然后搅拌 10 分钟。将 2.9017g 3- 碘丙基三乙氧基硅烷（10 毫摩尔）逐滴加入混合物中，然后搅拌 12 小时。

[0062] 通过过滤去除白色沉淀物 KI。通过用乙酸乙酯和己烷洗脱的硅胶柱色谱法（50/50 体积），从滤液中分离出大约 2.1g ImSSib（收率 78％）。其为无色粘质液体。DMSO-d^6 中的 ^{1}H-NMR：δ ＝ 7.11(2H,s)，3.80(6H,m，J_{H-H} ＝ 6.97)，3.00(2H,t，J_{H-H} ＝ 7.05)，1.73(2H,m)，1.20(9H,t，J_{H-H} ＝ 6.96)，0.76(2H,m)。

[0063] 实施例 4

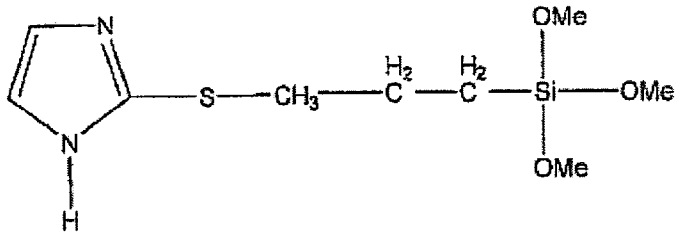
[0064] 图 4 图解了用于合成 2- 甲基二乙氧基甲硅烷基丙基硫甲基 -1H- 苯并咪唑的方案。

[0065] 图 4 所示的方案使用与在实施例 1b 中所述相似的方法。DMSO-d^6 中前体的 NMR 数据：δ ＝ 7.55(2H,m,Ar-H)，7.20(2H,m,Ar-H)，3.98(2H,s,BI-CH_2-S)，3.66(4H,q，J_{H-H} ＝ 6.98，-O-CH_2-)，2.54(2H,t，J_{H-H} ＝ 7.20，S-CH_2-)，1.57(2H,m，-CH_2-)，1.14(6H,t，J_{H-H} ＝ 6.98，-CH_3)，0.62(2H,t，J_{H-H} ＝ 8.30，-CH_2-)，0.01(3H,s,-CH_3)。收率：65％。

[0066] 实施例 5

[0067] 2- 三甲氧基甲硅烷基丙基硫代 -1H- 咪唑的合成：

[0068]

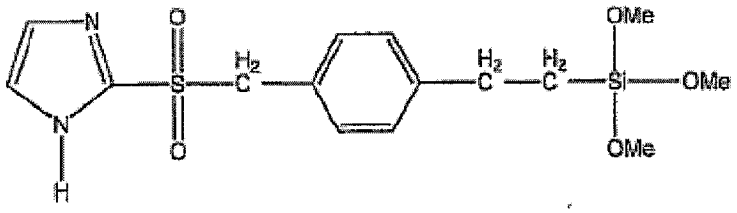


[0069] 在带有冷凝器和氩气管的三口烧瓶中，将 0.01 摩尔 2- 巯基咪唑搅拌溶解于 25ml 乙醇中。将 0.01 摩尔 3- 氯丙基三乙氧基硅烷加入溶液中，搅拌 10 分钟，然后逐滴加入溶解于 10ml 乙醇溶液中的 0.01 摩尔 KOH。将该三口烧瓶放入油浴中，并升温至 75℃。在 Ar 保护下，在 75℃，反应在 3 小时内结束之后，将溶液冷却至室温，过滤该溶液，并去除白色沉淀物 KCl。在真空中将溶剂乙醇从滤液中蒸发之后，获得嫩黄粘性物质 2- 三甲氧基甲硅烷基丙基硫代 -1H- 咪唑。

[0070] 实施例 6

[0071] 2-[（对 -2- 三甲氧基甲硅烷基亚乙基亚苯基甲基）磺酰基]-1H- 咪唑

[0072]



[0073] 2-[（对 -2- 三甲氧基甲硅烷基亚乙基亚苯基甲基）磺酰基]-1H- 咪唑的合成：将 10 毫摩尔 [（对 -2- 三甲氧基甲硅烷基亚乙基亚苯基甲基）硫羟]-1H- 咪唑溶解于 20ml 乙

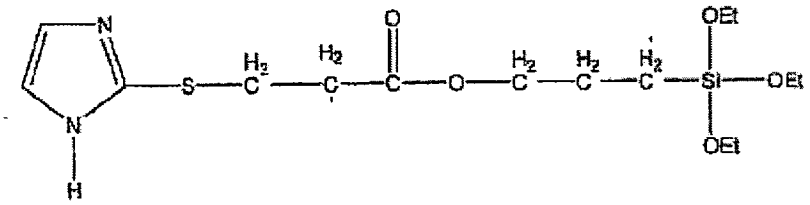
醇中，然后逐滴加入 20 毫摩尔间 - 氯过苯甲酸 (m-chloroperbenzoic acid) 的乙醇溶液。搅拌 6 小时之后，在真空中去除溶剂，用醚萃取白色固体，以去除间 - 氯过苯甲酸。剩下的粘性固体为产物。FTIR 表明，S ＝ O 基的峰出现在 1260cm^{-1} 处。

[0074] 其它前体实施例

[0075] 这些包括 ：

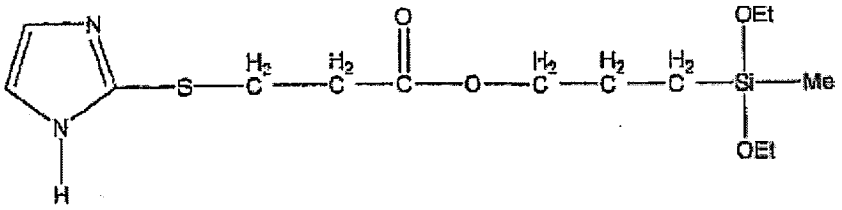
[0076] (i)3-(三乙氧基甲硅烷基) 丙基 3-(1H- 咪唑 -2- 基硫代)-2- 丙酸甲酯 (methylpropanoate)。

[0077]



[0078] 和 (ii)3-(二乙氧基 (甲基) 甲硅烷基) 丙基 3-(1H- 咪唑 -2- 基硫代)-2- 丙酸酯 (propanoate)。

[0079]



[0080] 可用于制备前体的含有咪唑环的其它化合物实例包括 :2-(氯甲基) 苯并咪唑，2- 巯基咪唑，2- 巯基苯并咪唑，2- 巯基 -5- 甲基苯并咪唑，4- 溴代 -1H- 咪唑，或 2- 氯苯并咪唑，及类似化合物。

[0081] 可用于合成前体的其它具有活性 -X 或 -SH 基的烷氧基硅烷包括 :3- 巯丙基甲基二甲氧基硅烷，3- 巯丙基三乙氧基硅烷，3- 巯丙基三甲氧基硅烷，3- 溴丙基三甲氧基硅烷，11- 溴十一基三甲氧基硅烷，氯甲基甲基二乙氧基硅烷，((氯甲基) 苯乙基)- 三甲氧基硅烷，(对 - 氯甲基) 苯基三甲氧基硅烷，3- 氯丙基二甲基甲氧基硅烷，3- 氯丙基甲基二甲氧基硅烷，3- 氯丙基三乙氧基硅烷，3- 氯丙基三甲氧基硅烷，和 3- 碘丙基三甲氧基硅烷，及类似物。

[0082] 亲核加成反应可发生在也含有杂环的化合物，如含有咪唑环的化合物的 -SH 基和含烷氧基硅烷的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之间。亲核加成可发生在碱性溶剂中。例如，少量 KOH 可被用作催化剂。此反应在室温下几分钟之内可以完成。

[0083] 例如，亲核取代反应可以被写成如下形式 ：

[0084] A-X+B-SH → A-S-B

[0085] 其中 X 为卤素。A 可为烷氧基硅烷，B 为包含含氮杂环的化合物，或者相反 (A 为包含含氮杂环的化合物和 B 为烷氧基硅烷)。

[0086] 含 -SH 基的化合物的实例包括 :2- 巯基咪唑，2- 巯基苯并咪唑，2- 巯基 -5- 甲基苯并咪唑，和它们的衍生物。

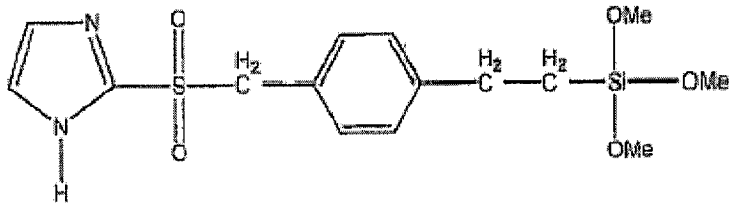
[0087] 含烷氧基硅烷的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯可以是 (3- 丙烯酰氧基丙基) 二甲基甲

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，（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二甲基甲氧基硅烷，甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷，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三乙氧基硅烷，及类似物。

[0088] 如果硫原子直接被连接到咪唑环（或其它含氮杂环）上，通过过氧化物，硫原子可以被氧化为磺酰基 (-SO_2-)，以增加位于咪唑环上的质子的活度，因为 -SO_2- 基具有强烈的吸电子效应。具体实例包括 2-[（对 -2- 三甲氧基甲硅烷基亚乙基亚苯基甲基）磺酰基]-1H- 咪唑和 2-[(3- 甲基二乙氧基甲硅烷基丙基丙炔基）磺酰基]-1H- 咪唑。

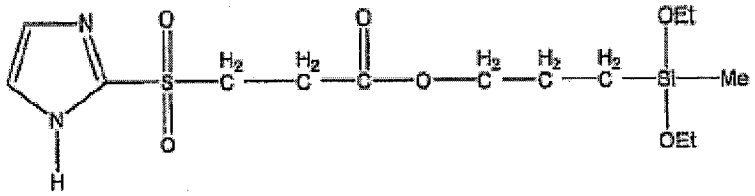
[0089] 进一步的前体实例如下所示：

[0090]



[0091] (iii)2-[（对 -2- 三甲氧基甲硅烷基亚乙基亚苯基甲基）磺酰基]-1H- 咪唑

[0092]



[0093] (iv)3-（二乙氧基（甲基）甲硅烷基）丙基 3-(1H- 咪唑 -2- 基磺酰基）丙酸酯 (propanoate)

[0094] 接枝与无机 - 有机复合聚合物

[0095] 可以被使用的物质的例子包括：二 (3- 甲基二甲氧基甲硅烷基）聚环氧丙烷 (MDSPPO) 和烷氧基硅烷接枝的聚合物橡胶，例如聚（偏二氟乙烯 - 六氟丙烯）(poly(vinylidine fluoride-hexafluoropropylene))(PVDF-HFP)-g- 三甲氧基甲硅烷基甲基丙烯酸酯 (TSMA)，聚（苯乙烯丁二烯）共聚物 (SB 橡胶)-g- 三甲氧基甲硅烷基甲基丙烯酸酯 (TSMA)，和苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物 (SBS)-g- 三甲氧基甲硅烷基甲基丙烯酸酯 (TSMA)，及类似物。

[0096] 其它硅烷接枝的聚合物，例如硅烷接枝的热塑性塑料，其也可以被用于制备按照本发明的改进的膜，并且也在于 2003 年 5 月 28 提出的美国临时申请序列号 60/473,812 中被得以描述，该申请的全部内容在此被引入，作为参考。

[0097] 此处所述的前体可被用于形成聚合物链或网络，用于改进的质子传导物质中。

[0098] 质子传导膜

[0099] 使用简单的溶胶 - 凝胶法，制作新型系列质子传导膜，所述质子传导膜基于无机 - 有机复合共聚物接枝的咪唑环代替水作质子溶剂。在这些膜中，咪唑环被连接到接枝在有机 - 无机共聚物网络上的柔性支链上（短的有机支链），允许咪唑环具有高度的局部活动性。无机 Si-O-Si 网络可以吸收膜中大量的 H_3PO_4。因此，质子可以根据所谓的格罗图斯

型 (Grotthuss-type) 机理，传递通过膜。

[0100] 图 5 示意地图示了发生在膜内咪唑环和 H_3PO_4 之间的质子传递过程 (proton transport process)。此图显示，杂环的一个氮原子接受来自 H_3PO_4 的质子，另一个氮原子提供质子给酸基离子 (acid ion)。咪唑环被柔性地连接在网络上，例如无机网络或无机 - 有机复合共聚物网络。

[0101] 前面部分描述了前体的合成，实例包括其中利用简单的亲核取代反应将咪唑环接枝在烷氧基硅烷上，以有利于无机 - 有机复合共聚物的制备。基于这些共聚物和 H_3PO_4 的质子电解质膜 (PEM) 表现出低相对湿度下的高质子传导率、优异的机械性能和高的热稳定性。

[0102] 新型膜在无水状态下可具备高的质子传导率，使得它们具有不依赖于水存在的质子传导率。同样，因为具有无机 - 有机复合共聚物网络，该新型膜可具有优良的机械性能和高的热稳定性。在燃料电池和其它电化学装置中，它们具有巨大的潜在应用。

[0103] 据发现，质子传导率随着 H_3PO_4 含量增加，对具有 1 摩尔咪唑环和 7 摩尔 H_3PO_4 的膜而言，在干燥气氛下，110℃时，其质子传导率达 3.2×10^{-3}S/cm。在相对湿度 (RH) 小于 20％的环境中，质子传导率在 110℃下为 4.3×10^{-2}S/cm。TGA 分析表明，在干燥空气下，这些膜在高达 250℃的温度下是热稳定的，这意味着它们具有充足的潜力，可被用作高温 PEM 燃料电池用膜。

[0104] 新型膜在无水状态及低相对湿度下具有高质子传导率、具有高热稳定性、优良的机械性能和良好的防水性。它们具有巨大的潜力，可用作高温 PEM 燃料电池和其它电化学装置中的 PEM 电解质。

[0105] 溶胶 - 凝胶法可被用于合成新型无机 - 有机复合共聚物质子传导膜。所有前体都被溶解在传统溶剂中 (例如乙醇，甲醇，THF，乙酸乙酯，或类似溶剂)，并以酸作催化剂，被水水解。溶胶被搅拌数小时之后，加入预定量 H_3PO_4，进一步搅拌数小时。然后在由聚苯乙烯或玻璃制作的陪替氏培养皿中铸塑 (cast) 所形成的溶胶。并在 60℃的干燥炉中干燥数天，形成凝胶并蒸发溶剂。可以控制溶剂蒸发速率，因为它基本上能影响膜的机械性能。

[0106] 咪唑环接枝膜的 ^{31}P NMR 数据

[0107] 图 6 显示两种无机 - 有机复合膜的 ^{31}P NMR 光谱，其组成为 (A)2M-3T-1BiSSi-3P(2M-3T-1BISSi-3H_3PO_4) 和 (B)2M-2Oc-1T-1ImSSi-5P。插入图表示放大强度的光谱，以显示位于 -11.3ppm 和 -23.68ppm 附近的弱峰。

[0108] 观察到三个 ^{31}P 共振峰；其中一个峰太弱，在整个光谱中看不见。δ ＝ 0ppm 处的主峰归属于未离解的 H_3PO_4 和其它离解的种类，例如 $H_4PO_4^+$ 和 $H_2PO_4^-$。后两种已知位于未离解 H_3PO_4 信号的 2ppm 之内。在 δ ≈ -11ppm 和 -24ppm 处的弱峰归属于焦磷酸和三聚磷酸的端部单元。应当注意，这些弱峰可归于通过 P-O-Si 键与一个或两个硅原子结合的磷酸盐，这意味着 H_3PO_4 被连接到无机 - 有机复合共聚物中 Si-O-Si 网络上。所述两种弱峰合并起来大约是膜全部 ^{31}P 共振峰的 20％。这表明，大约 80％的磷酸以游离形式存在，包括未离解 H_3PO_4 和离解种类，例如 $H_4PO_4^+$ 和 $H_2PO_4^-$。

[0109] 基于 TMSPBI 的膜

[0110] 基于无机 - 有机复合共聚物接枝的 2- 三甲氧基甲硅烷基丙基硫甲基 -1H- 苯并咪唑 (TMSPBI)，制作质子传导膜：通过将 MDSPPO(Gelest，96％；MW 600-900)、四乙氧基硅

烷 (TEOS) 和 TMSPBI 与乙醇混合，制备前体溶液。其组成可以为 1 摩尔 MDSPPO、1 至 2 摩尔 TEOS 和 0.5 摩尔 TMSPBI。搅拌 20 分钟后，将 0.5N HCl 水溶液逐滴加入前体溶液中，并进一步搅拌 30 分钟。逐滴加入磷酸后，将溶液搅拌 1 至 3 小时，形成溶胶。在陪替氏培养皿中铸塑溶胶。膜在 60℃被干燥数天，在 80℃被干燥 3 小时，然后在 100℃被干燥 1 小时，以蒸发有机溶剂和水。按照样品的摩尔组成给它们标注，如 x M-y T-z BI-m P，其中 x、y 和 z 分别指的是 Si 在 MDSPPO、TEOS 和 TMSPBI 中的摩尔数，和 m 指的是 H_3PO_4 的摩尔数。

[0111] 图 7A 表示样品的 TGA 和 DSC 对温度的关系曲线，其组成为 2M-3T-1BI-x P(x ＝ 0，3,5,7)，这表明膜在高达 210℃下是热稳定的。

[0112] 样品具有良好的机械性能。通过减少凝胶与空气的接触面积，以缓慢的过程干燥凝胶。压力不受控制，但压力控制可有助于获得可重现性。

[0113] 图 7B 表示在无水条件下，用阻抗谱法测定的这些样品的质子传导率。样品 2M-3T-1BI-5P 和 2M-3T-1BI-7P 在 125℃的质子传导率分别为 1.0×10^{-3}S/cm 和 1.5×10^{-3}S/cm。膜在 Ar 中于 60℃被干燥 5 小时，和在 80℃下被干燥 2 小时，去除水和有机溶剂后，在干燥 Ar 中，测得其质子传导率。

[0114] 基于 TMSPI 的膜

[0115] 基于无机 - 有机复合共聚物接枝的 2-[(对 - 三甲氧基甲硅烷基乙基苯甲基) 硫代]-1H- 苯并咪唑 (TMSPI)，制作质子传导膜 :通过将 MDSPPO(Gelest,96％ ;MW 600-900)、TEOS(Aldrich,98％) 和 TMSPI 与乙醇混合，制备前体溶液。其组成可以为 1 摩尔 MDSPPO、1 至 2 摩尔 TEOS 和 0.5 摩尔 TMSPI。搅拌 20 分钟后，将 0.5N 盐酸水溶液逐滴加入前体溶液中，并进一步搅拌 30 分钟。逐滴加入 H_3PO_4 后，将溶液搅拌 1 至 3 小时，形成溶胶。在陪替氏培养皿中铸塑溶胶。膜在 60℃被干燥数天，在 80℃被干燥 3 小时，然后在 100℃被干燥 1 小时，以蒸发有机溶剂和水。按照样品的摩尔组成给它们标注，如 x M-y T-z Im-m P，其中 x、y 和 z 分别指的是 Si 在 MDSPPO、TEOS 和 TMSPI 中的摩尔数，和 m 指的是 H_3PO_4 的摩尔数。

[0116] 图 8A 表示其组成为 2M-3T-1Im-x P(x ＝ 3 和 5) 的样品的 TGA 曲线，这表明，新型膜在高达 250℃时是热稳定的。图 4 显示在干燥 Ar 中测量的样品质子传导率。组成为 2M-3T-1Im-5P 的样品的质子传导率在 125℃时为 1.0×10^{-3}S/cm。

[0117] 图 8B 表示 x ＝ 3 和 5 的两种样品 2M-3T-1Im-x P 的质子传导率 (S/cm)，该质子传导率是膜在干燥 Ar 中，60℃下被干燥 5 小时，和在 80℃下被干燥 2 小时，去除水和有机溶剂后，在干燥 Ar 中测得的。

[0118] 基于 BISSi、ImSSi 和 ImSSib 的膜

[0119] 将按如上所述制备而得的 BISSi、ImSSi 或 ImSSib 与二 (3- 甲基二甲氧基甲硅烷基) 聚环氧丙烷 (MDSPPO，MW 600-900)、1,4- 二 (三甲氧基甲硅烷基乙基) 苯 (BTMSEB)、二 (三乙氧基甲硅烷基) 辛烷 (BTESO) 和四乙氧基硅烷 (TEOS) 一起溶解在乙醇中。搅拌 20 分钟后，将 0.5N HCl 水溶液逐滴加入前体溶液中，并进一步搅拌至少 12 小时。最后，逐滴加入 H_3PO_4，再将溶液搅拌 1 ～ 2 小时，形成均匀的溶胶。

[0120] 按照样品的摩尔组成给它们标注，如 x M-y B(或 O)-z T-m BISSi(ImSSi/ImSSib)-n P，其中 x、y、z 和 m 分别指的是 Si 在 MDSPPO、BTMSEB(或 BTESO)、TEOS 和 BISSi(或 ImSSi/ImSSib) 中的摩尔数，和 n 指的是 H_3PO_4 的摩尔数。在此项研究中，x ＝ 2，y ＝ 0 或 2，z ＝ 3 或 1，m ＝ 1，和 n ＝ 0,3,4,5,6 和 7。膜在 60℃被干燥 3 天，在 80℃被干

燥 3 小时，然后在 100℃被干燥 1 小时，以蒸发有机溶剂和水。

[0121] 因此，用于标注组成的缩写为：M 代表 MDSPPO（二（3- 甲基二甲氧基甲硅烷基）聚环氧丙烷），B 代表 BTMSEB(1,4- 二（三甲氧基甲硅烷基乙基）苯），T 代表 TEOS（四乙氧基硅烷）和 P 代表磷酸 (H_3PO_4)。

[0122] 在无水状态下，被水解并缩合的 BISSi 的质子传导率经测量在 80℃时为大约 2×10^{-7}S/cm，在 100℃时为 7×10^{-7}S/cm，和被水解并缩合的 ImSSi 的质子传导率在 50℃为 2×10^{-7}S/cm，这表明这些新材料与咪唑封端环氧乙烷 (EO) 具有相似的质子传导能力。质子传导性源自咪唑环之间的质子传递，伴随着相应的氢键模式重组，该质子传递遵循格罗图斯型机理。

[0123] 组成为 2M-3T-1BISSi（或 ImSSi)-n P(n = 0,3,5,7) 和 2M-2B（或 O)-1T-1BISSi-n P(n = 4 和 6) 的所有膜是高度柔软的，具有优良的机械强度。厚度小于 0.1mm 的自支撑膜可容易地被铸塑为大尺寸，这取决于铸模大小。这些膜可在环境空气中保持未潮解很多天。当在室温下被浸入水中 2 小时，然后在 70℃浸没 2 小时之后，在组成为 2M-2B-1T-1BISSi-6P 和 2M-3T-1BISSi-5P 的样品中，仅有大约 30％的 H_3PO_4 流失。

[0124] 膜中 H_3PO_4 的高稳定性可归于 Si-O 网络的优良亲和性以及位于 H_3PO_4 与由 MDSPPO 引入的 PEO 链之间的氢键。咪唑环和 H_3PO_4 之间的相互作用是 H_3PO_4 在具有接枝咪唑环的膜内具有高稳定性的另一个原因。咪唑环和 H_3PO_4 之间的强相互作用符合具有接枝苯并咪唑和 H_3PO_4 的膜的 FTIR 光谱，其中，在 2500^{-1}cm 至 3200^{-1}cm 之间观测到一个强的宽峰。

[0125] X- 射线衍射光谱表明，所获得的所有膜均是无定形的。在干燥 Ar 中，从 100℃加热到 140℃，共 6 小时之后，在 XRD 中未观测到峰，这表明 Si-O-Si 网络和 H_3PO_4 之间未发生结晶，正如先前在无机 Si-H_3PO_4 凝胶中所报告的。

[0126] 具有 H_3PO_4 的膜的 FTIR 光谱表明，NH^+ 基的特征吸收峰在 2920^{-1}cm 附近，这表明，新型膜内的 H_3PO_4 质子化了咪唑环。这不同于传统的 PBI/H_3PO_4 膜，在传统膜中 H_3PO_4 与具有强氢键的 PBI 相互作用，但 H_3PO_4 没有质子化咪唑基。样品组成为 2M-3T-1BISSi-3H_3PO_4 的 ^{31}P MAS-NMR 光谱表明，大约 80％的 H_3PO_4 在膜中以游离形式存在，其包括未离解的 H_3PO_4 和离解种类（例如 $H_4PO_4^+$ 和 $H_2PO_4^-$），并且其它 H_3PO_4 通过 P-O-Si 键被连接在 Si-O-Si 网络上。

[0127] 图 9 表示 2M-3T-1BISSi-x P(n = 3,5 和 7) 和 2M-2B（或 O)-1T-1BISSi-6P 的 TGA 曲线，条件为在干燥空气中，从室温到 400℃，加热速率为 3℃ / 分钟。对膜 2M-3T-1BISSi-n P 而言，分解起始温度随 H_3PO_4 含量的增加而减小。对于具有 H_3PO_4 含量 n = 0,3,5 和 7 的膜而言，分解起始温度分别为大约 300℃，230℃，220℃和 190℃，这表明 H_3PO_4 的加入降低了膜的热稳定性，原因在于酸分子与无机 - 有机复合共聚物网络的络合腐蚀并氧化了 PPO- 基聚合物骨架。通过加入 BTMSEB 和 BTESO，膜的热稳定性得到改善。含 BTMSEB 和 BTESO 的膜的分解起始温度为大约 250℃。BISSi 的连接基中的苯环可提高热稳定性。

[0128] 用 Solartron 1255/128 阻抗分析仪，在 0.01Hz-5MHz 的频率范围内，从室温 (RT) 到大约 140℃，测量所有膜在无水状态下的质子传导率。所有膜都预先在干燥 Ar 中 60℃下被加热 6 小时，在 80℃下被加热 3 小时，和在 100℃下被加热 2 小时，以去除膜中大部分水。样品在该温度下，在干燥 Ar 中被保持至少 2 小时，稳定之后，测量质子传导率数据。

[0129] 图 10 表示膜 2M-3T-1BISSi(ImSSi)-x P(x = 3,5 和 7) 以及 ImSSib 基膜的质子传导率曲线。对所有膜而言，质子传导率随着温度增大，当膜中 H_3PO_4 含量大于 5，温度高

于 100℃时，可达到 10^{-3}S/cm。组成为 2M-3T-1ImSSi-7P 的样品在 110℃时的质子传导率为 3.2×10^{-3}S/cm。质子传导率随着 H_3PO_4 含量增加，与已报告的传统聚合物 -H_3PO_4 物质相似，这表明来自 H_3PO_4 自离解的质子是在新型膜中质子传导性的主要来源[9-13]。与传统的自支撑 PBI-2.9H_3PO_4 相比，新型膜具有较高的质子传导率。这可归功于如下事实，即在 PBI 膜中的 H_3PO_4 与咪唑环具有强的相互作用，而如上所述，H_3PO_4 在新型膜中主要以游离态存在，并且质子化了咪唑环。

[0130] 图 11 表示不同 H_3PO_4 含量的 BISSi-P 膜的质子传导率数据。比较咪唑接枝的膜 2M-3T-1ImSSi-5P 与组成为 2M-3T-5P 的膜，我们可以发现，咪唑接枝膜的质子传导率较小，特别在较低温度范围内。随着苯并咪唑的含量增加，膜的质子传导率减小（请参考图 11）。一个可能的原因在于，由于膜的高粘性，咪唑环的局部活动性受到抑制，如在 PBI-H_3PO_4- 咪唑体系所观察到的。因此如同水分子一样，咪唑环作为质子运输工具，其活动不足以大到改善质子传导率的程度。然而，因为咪唑 (Pka_1 = 6.9) 和苯并咪唑 (Pka_1 = 5.3) 是强碱，所以 H_3PO_4 质子化咪唑环并形成 N-H^+ 基。N-H^+ 和 $H_2PO_4^-$ 之间或 N-H^+ 基之间的质子传递速率比 H_3PO_4 和 $H_2PO_4^-$ 之间的质子传递速率低得多，因此膜的质子传导率减小。值得注意的是，组成为 2M-3T-1ImSSib-5P 的膜的质子传导率比组成为 2M-3T-1ImSSi-5P 的膜的质子传导率高得多。比较 ImSSi 和 ImSSib 的分子结构，我们可以发现，连接咪唑环和 Si 的有机链非常不同。ImSSib 中的链要比 ImSSi 中的链柔软得多，这是因为在 ImSSi 链中有苯环。因此含有 ImSSib 的膜中咪唑环的局部活动 (local mobility) 比含有 ImSSi 的膜中咪唑环的局部活动更容易。柔软的链允许质子通过结构扩散进行快速传递，因此具有 ImSSib 的膜具有较高的质子传导率。

[0131] 为检查新型膜的湿度敏感性，将几种样品在 70℃和 120℃下保存在饱和 $MgCl_2$ 水溶液中。在含饱和 $MgCl_2$ 水溶液的封闭仓中，计算的相对湿度在 70℃时为 26％，在 100℃时为约 22.5％，在 120℃时小于 15％[23]。样品在每个温度下被保存数小时，直到测量的质子传导率稳定为止。

[0132] 图 12 表示具有计算相对湿度的样品 2M-2O（或 B)-1T-1BISSi-nP(n = 4 和 6) 的质子传导率。所有样品的质子传导率在高于 100℃的温度下均大于 0.01S/cm。在 110℃，样品 2M-2O-1T-1BISSi-6P 的质子传导率为 0.04S/cm。在湿条件下，高得多的质子传导率可归因于 H_3O^+ 作为质子媒介具有较高的活动性。这些膜在 120℃的湿环境下被保存十小时以上后，仍保持其机械性能。

[0133] 燃料电池试验结果

[0134] 按照本发明制作的膜可用于各种各样的应用中。例如，这些膜可用在改进的燃料电池中。

[0135] 关于燃料电池试验，在 100℃和大约 100 巴的压力下，通过热压位于电极之间的膜 2 分钟，获得膜－电极装置 (MEA)(membrane-electrodesassembly)，该膜－电极装置以新型膜 2M-3T-1BISSi-7P 为电解质和以商业可得的载 Pt 复写纸 ($1mg/cm^2$) 为电极。

[0136] 在使用 H_2 做燃料和 O_2 作氧化剂的燃料电池中对新型无机－有机复合共聚物膜进行试验。入口气体的相对湿度经计算在 100℃为 2％，在 130℃为 1％。膜厚为大约 200μm。燃料电池在大气压下运行。

[0137] 图 13 表示在 100℃和 130℃，以膜 2M-3T-1BISSi-7P 为电解质的电压－电流和功

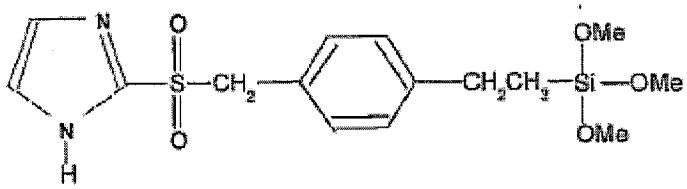
率密度－电流曲线。该图显示了在100℃和130℃，环境压力下，2M-3T-1BISSi-7P的电池电压和功率密度与电流密度的关系曲线。（在室温下H_2/O_2与水蒸气鼓泡）。

[0138] 在130℃，开路电压为大约0.9V，功率密度为3.2mW/cm^2。该功率密度比使用PBI-H_3PO4作电解质的燃料电池的功率密度低一或两个数量级。据发现，电极和电解质之间的界面阻力超过45ohm.cm^{-2}。这可能是燃料电池性能不佳的原因之一。通过最优化膜电极装置(MEA)和运行条件，预期具有更高的性能。

[0139] 使用OxImSSi合成及制作膜

[0140] 本部分描述2-[(对-2-三甲氧基甲硅烷基亚乙基－亚苯基甲基)磺酰基]-1H-咪唑(OxImSSi，如下所示)的合成，以及具有OxImSSi和H_3PO_4的膜的制作。

[0141]



[0142] 2-[(对-2-三甲氧基甲硅烷基亚乙基－亚苯基甲基)磺酰基]-1H-咪唑(OxImSSi)

[0143] 因为磺酰基具有吸电子效应，连接磺酰基的咪唑环将具有较大的酸度（在N原子上具有较多H^+活度），因此基于它们的膜具有较高的质子传导率。在这项研究中，用过氧化物将2-[(对-2-三甲氧基甲硅烷基亚乙基亚苯基甲基)硫代]-1H-咪唑中的-S-基氧化为$-SO_2-$基。

[0144] 如上述实施例2a所述，合成2-[(对-2-三甲氧基甲硅烷基亚乙基亚苯基甲基)硫代]-1H-咪唑。将10毫摩尔2-[(对-2-三甲氧基甲硅烷基亚乙基亚苯基甲基)硫代]-1H-咪唑溶解在20ml乙醇中，然后将20毫摩尔间氯过苯甲酸逐滴加入乙醇溶液中。搅拌数小时之后，真空去除溶剂，用醚萃取白色固体，以去除间－氯过苯甲酸。残留的OxImSSi为粘性固体，将其溶解在甲醇和丙酮的混合物中。

[0145] 图14表示OxImSSi的FTIR光谱，该光谱显示S＝O基峰出现在1260cm^{-1}处。

[0146] 用OxImSSi制作两种膜：

[0147] (1)2MDSPPO-3TEOS-10xImSSi-5H_3PO_4；

[0148] (2)2MDSPPO-2BTESO-1TEOS-10xImSSi-5H_3PO_4；

[0149] 图15显示组成为2MDSPPO-3TEOS-10xImSSi-5H_3PO_4的膜从190℃开始快速减重，比膜2MDSPPO-3TEOS-1ImSSi-5H_3PO_4低大约50℃，这表明$-SO_2-$基降低了膜的热稳定性。

[0150] 图16表示2MDSPPO-3TEOS-10xImSSi-5H_3PO_4和2MDSPPO-3TEOS-1ImSSi-5H_3PO_4在无水状态的质子传导率。组成为2MDSPPO-3TEOS-10xImSSi-5H_3PO_4的膜在所测温度范围内具有较高的质子传导率。$-SO_2-$基增加了咪唑环的酸度，因此提高了膜的质子传导率。

[0151] 图17表示2MDSPPO-2BTESO-1TEOS-10xImSSi-5H_3PO_4和2MDSPPO-2BTESO-1TEOS-1ImSSi-5H_3PO_4在$MgCl_2$饱和水溶液的蒸汽中的质子传导率，计算的相对湿度在80℃为大约26％，在100℃为22％。这些数据阐明了在低相对湿度环境下的质子传导率。组成为2MDSPPO-2BTESO-1TEOS-10xImSSi-5H_3PO_4的膜比组成为2MDSPPO-2BTESO-1TEOS-1ImSSi-5H_3PO_4的膜具有较高的质子传导率，这进一步证实，$-SO_2-$基增加了咪唑环的酸度。

[0152] 具有接枝 $-SO_3H$ 基和咪唑环的

[0153] 新型无机－有机复合膜的合成

[0154] 可合成咪唑环和酸基接枝到网络上的膜。酸基可为有机酸基（例如 -COOH，和类似物）或无机酸根（例如 $-SO_3H$，PO_3H_2，和类似物）。

[0155] 也可以合成前体，这些前体具有接枝咪唑环封端的柔软链，以及包含 $-SO_3H$ 基、$-PO_3H_2$ 基、-COOH 基和／或其它酸基的链。

[0156] 图 18 表示具有接枝 $-SO_3H$ 基和苯并咪唑环的示例性膜的分子结构。在无水状态下加入 $-SO_3H$ 基，获得较高的质子传导率。

[0157] 通过典型的溶剂－凝胶过程，制备其组成为 1MDSPPO-2BTESO-4TSPS-4BI 的新型膜（TSPS：三羟基甲硅烷基丙基磺酸，在水中含量为 30wt％，购自 Gelest）。在无水状态，该物质易碎，但用水饱和后非常柔韧。

[0158] 图 19 表示在干燥空气中，加热速率为 5℃ /min 所测量的 TGA 曲线，表明在干燥空气中，膜在高达 300℃的温度下是热稳定的。从 RT 到 140℃，膜在无水状态下的质子传导率小于 10^{-6}S/cm。这可归因于苯并咪唑环的强碱性。

[0159] 通过用具有更小 P_{ka} 值的其它杂环封端的链，取代苯并咪唑（BI）封端的链，可增大质子传导率。这将提高无水状态下的质子传导率。

[0160] 然而，图 20 显示新型膜在无水状态具有非常高的质子传导率。显示了 1M-2Oc-4S-4B 在具有不同相对湿度（RH）的环境下的质子传导率。在 RH ～ 100％，100℃时，质子传导率为 0.05S/cm，与 Nafion115 相当。

[0161] 图 21 表示样品 2M-2Oc-4S-2BI 的质子传导率与 RH 和温度的相关性。

[0162] 已经制备两种其它膜，其组成为 2MDSPPO-2BTESO-4TSPS-2BI 和 1MDSPPO-2BTESO-2TSPS-4BI。

[0163] 其它实施例

[0164] 通过简单且有效的亲核取代反应，将咪唑环通过柔性的有机支链连接到无机－有机复合共聚物网络上，以提供改进的质子传导材料。

[0165] 由咪唑环封端的烷氧基硅烷和 H_3PO_4 制作的新型膜具有优良的机械性能，在无水状态和低相对湿度下具有高质子传导率，并且在高达至少 190℃的温度下是热稳定的。在高于 100℃，低相对湿度（＜ 20％）条件下，质子传导率超过 10^{-2}S/cm，这表明它们在高温 PEM 燃料电池和其它电化学装置中具有巨大的应用潜力。

[0166] 此处所述的质子电解质膜（PEMs）可用于燃料电池、氢分离／纯化、烃类燃料的重组／部分氧化、污染物去除、气体感测（gas sensing）以及其它与能量存贮和转化有关的过程。

[0167] 其它前体实施例

[0168] 可以从前体制作改进的质子传导膜，正如在上述实施例中所讨论的。通过将很多不同分子结构的前体进行反应，例如在共聚合反应中，可以形成膜。按照本发明的新型前体包含如下通式的化合物：

[0169] X-Y-Z

[0170] 其中，X 为端基，Y 为连接基，和 Z 为反应基。

[0171] 端基

[0172] 端基可包含杂环，优选为，包含可以提供一对孤对电子的至少一个原子的杂环。实例包括含氮杂环，例如具有两个或更多氮原子的含氮杂环。杂环包括咪唑及其衍生物。

[0173] 在其它实例中，杂环可包含一个或两个氮原子、硫原子和 / 或氧原子，例如 N、O 和 / 或 S 原子的结合。杂环可以为杂脂族化合物或杂芳族化合物。

[0174] 端基也可以包含卤化杂环，例如氟化咪唑。氟化咪唑实例在美国临时申请序列号 60/539,641 中被予以描述，该申请的全部内容在此被引入作为参考。

[0175] 端基可包含一个、两个、三个或更多相互连接的连接和 / 或稠环结构。如果端基含有不止一个环结构，一个或多个环可以为杂环，例如含氮杂环。端基可以含有一个以上杂环，这些杂环可以有不同的结构。

[0176] 含氮杂环进一步的实例，其可以被包括在按照本发明的化合物的端基中，包括苯并咪唑，苯基咪唑（例如 2- 苯基咪唑，PI），乙烯基咪唑，2- 甲基 -4- 乙基咪唑，咪唑 -2- 甲醛，吡唑，唑，咔唑，吲哚，异吲哚，二氢噁唑，异噁唑，噻唑，苯并噻唑，异噻唑，苯并咪唑，咪唑啉，吲唑，4,5- 二氢吡唑，1,2,3- 噁二唑，呋咱，1,2,3- 噻二唑，1,2,4- 噻二唑，1,2,3- 三唑，苯并三唑，1,2,4- 三唑，四唑，吡咯，吡咯烷和吡唑基，以及它们的衍生物。

[0177] 在其它实例中，端基可以含有一个或多个原子，每个原子提供一对孤对电子，例如通过一个或多个氨基。

[0178] 端基也可以包含一个或多个取代基，例如从环结构延伸出来的烷基链。可以基于各种各样的原因将取代基包括在内，例如为了调整端基的电化学性质、改善与其它化合物的混合、调整热性质以及类似原因。

[0179] 连接基

[0180] 连接基可以包括烷基链，例如在一个或多个烷基上具有 1-20 个碳原子（例如 2-5 个碳原子）的烷基链。连接基可包含一个或多个芳环，例如苯环，或一个或多个原子，例如氧（例如在醚或酯连接中）或硫。当反应基（或可聚合基）Z 被反应而形成网络，例如聚合物或溶胶 - 凝胶来源网络的时候，连接基优选为端基提供一定程度的活动性。

[0181] 连接基可以包含硫原子，尤其是如果前体是通过发生在硫羟基和卤素之间的亲核取代反应而合成的，例如通过发生在包含卤素和硅烷的化合物与包含硫羟基和杂环（或其它端基）的化合物之间的亲核取代反应。

[0182] 反应基

[0183] 反应基 Z（例如可聚合基）包含可以被反应（例如与一个和多个其它前体或其它化合物发生聚合或共聚合反应）而形成网络的基团，例如聚合物。反应基可以是硅烷基，例如三烷氧基甲硅烷基。反应基也可以是传统的单体基团，例如乙烯基，丙烯酸酯，及类似物。由具有不同反应基的前体的混合物可以形成物质，例如形成无机（来自硅烷）- 有机复合网络、有机共聚物网络，及类似物质。另外，不同的前体可以与相同的反应基但不同的端基和 / 或连接基一起被使用。

[0184] 其它实施例

[0185] 前体实例包括硅烷，例如具有如下形式的三烷氧基硅烷：

[0186] $T\text{-}L\text{-}Si(OR)_3$

[0187] 其中 T 为端基，L 为连接基，和其中 R 为烷基，氢，或其它取代基。R 基可以相同或者不同。连接到硅原子上的烷氧基的性质对成品膜可以没有明显的影响。

[0188] 硅烷前体也可以具有 $T-L-SiR_x(OR)_{3-x}$ 的形式，其中 R 可为烷基或其它取代基。

[0189] 在其它实例中，连接基（没有或具有硅烷基）或硅烷基可以被连接到聚合物骨架上，例如聚硅氧烷、聚碳酸酯、聚醚、聚酯或诸如在本说明书其它地方所描述的其它聚合物，或聚合物化学领域已知的聚合物。柔性连接基可以被接枝到预先存在的聚合物链上，以便将端基柔性地连接到该预先存在的聚合物链上。例如，预先存在的聚合物可以具有连接一个或多个侧链的位置，该侧链例如包含诸如含氮杂环这样的端基。例如，可以用 UV 或臭氧处理该预先存在的聚合物，以促进该接枝过程，例如在于 2003 年 5 月 28 提出的美国临时专利申请序列号 60/473,812 中所述。

[0190] 通过水解硅烷前体混合物而形成包括硅原子的网络，也可以形成质子传导膜，其中一个或多个杂环被柔性地连接在网络的硅原子上。酸基也可以被连接到该网络上。

[0191] 因此，改进的质子传导膜包括由至少第一硅烷和第二硅烷共聚而形成的网络，所述第一硅烷包括第一硅烷基、端基和将端基与第一硅烷基连接的连接基，所述第一端基包含提供一对孤对电子的原子。例如，该原子可以是氮、硫或氧。端基可以是杂环，例如含氮杂环，诸如具有两个氮原子的杂环，该两个氮原子任选为环内非邻接原子。连接基可包括硫原子，例如如果前体以亲核反应而形成时，该亲核反应发生在例如含硫羟化合物和含卤素化合物之间，其中一种化合物包含硅烷基而另一种化合物包含端基。

[0192] 优选地，端基被柔性地连接在网络内的硅原子上。例如，连接基可包含至少两个或三个碳原子。酸基也可以被连接在网络上。质子电解质膜可进一步包含游离酸分子，例如无机酸（例如磷酸）或有机酸（例如羧酸）。

[0193] 在其它化合物存在或不存在的情况下，可以通过共聚合按照本发明的一个或多个前体而形成膜。例如，可以通过共聚合第一前体和第二前体形成质子传导膜，该第一前体包含第一反应基、第一连接基和第一端基，该第二前体包含第二反应基、第二连接基和第二端基。例如第一端基可以提供一个、两个或多个提供一对孤对电子的原子，例如含氮杂环。第二端基可以提供酸基，例如如下所述。第一和第二反应基可以是三烷氧基硅烷，使得共聚合可以为溶胶 - 凝胶过程。

[0194] 前体的硅烷基包含 $Si(OR_1)(OR_2)(OR_3)$ 形式的硅烷基，其中 R_1，R_2 和 R_3 每个代表烷基或氢原子，例如三烷氧基甲硅烷基。可用其它的取代基代替烷基，例如链烯基。在其它实例中，可以用烷基代替一个或多个烷氧基。

[0195] 在其它实例中，按照本发明的含硅烷前体可以被接枝在热塑性聚合物上，然后将该接枝聚合物投入溶剂 - 凝胶反应中，例如与其它硅烷，诸如烷氧基硅烷，或者此处所讨论的其它硅烷前体一起。

[0196] 酸基

[0197] 酸基类也可以被连接到网络上，例如，无机酸根，诸如磺酸根 ($-SO_3H$)，磷酸根 ($-PO_3H$)，硼酸根 ($-B(OH)_2$)，及类似物，和 / 或有机酸基，如羧酸基 (-COOH)。在一些情况下，可离解质子可被另一种离子代替，例如碱金属离子、其它金属离子、铵离子或类似离子。

[0198] 可被连接到网络上的其它种类包含酰胺基，例如双磺酰基酰胺基 (bissulfonylamide groups)。

[0199] 应用

[0200] 质子传导物质可以用作燃料电池中的膜。按照本发明的燃料电池包括阳极、阴极

和由他处所述的质子传导物质制成的质子传导膜。

[0201] 膜的尺寸由燃料电池的构造决定，正如众所周知。可以按照适合用作膜而不必进一步加工的形式，生产质子传导物质，或者形成可以被切成所需形状的带或片，或者进行进一步加工。质子传导物质可以包括或者可被安置在一个或多个加固层上，例如网状物质。

[0202] 例如，可将热稳定物质，诸如以网或栅格的形式，包含在膜内，或者放在其表面，以改善膜的机械性能。例如，可以包括 Nafion 栅格，以降低膜的脆度。

[0203] 因此，按照本发明的示例性燃料电池包括阳极、阴极和其间的膜，该膜由此处所述的质子传导物质形成。

[0204] 质子电解质膜 (PEMs) 或此处所述的其它形式的聚合物传导物质可用于燃料电池、氢分离 / 纯化、烃类燃料的重整 / 部分氧化、污染物去除、气体感测 (gas sensing)，以及其它与能量存贮和转化有关的过程。

[0205] 任选的改变

[0206] 按照本发明的质子传导物质可进一步包含颗粒，如含金属的颗粒 (例如纳米级吸湿性金属氧化物) ；聚合物，其分散在整个膜中，用于改善机械性能 ；主链聚合物，其在主链内含有提供孤对电子的原子 ；酸基取代聚合物 (例如包含无机酸根如 $-H_3PO_4$ 的聚合物) 和搀杂剂，如质子传导无机化合物，如 $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$，硅钨酸 ($SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 26H_2O$) ；其它化合物，包括酸基 (例如无机酸根，如 $-SO_3H$，$-PO_3H_2$) ；诸如 $-SO_2NHSO_2CF_3$ 和 $-CF_2SO_2NHSO_2CF_3$ 这样的基团 ；无机盐，如 $CsHSO_4$ ；及酸式盐，如 $Zr(HPO4)_2$。也可以包括其它质子源和质子溶剂。

[0207] 在其它实例中，其它的有机硅烷，例如两个或多个被柔性地相互连接的硅烷基，诸如通过有 2-20 个碳原子的烷基相互连接的两个硅烷基，可被用于膜的制备，例如以改善机械性能。例如，可以使用双烷氧基甲硅烷基封端的聚合物 (包括低聚物)，和 / 或其它短有机链，例如 $Si(A_{3-x}B_x)$-R-$Si(A_{3-x}B_x)$ 形式的硅烷，其中 A 可以是烷氧基、氢或其它取代基，B 可以是烷基，其中 R 是柔性链。示例性柔性链包括聚环氧丙烷、聚四亚乙基氧化物 (polytetraethylene oxide)、聚 (1- 丁烯)、聚乙烯、聚丙烯、聚偏 1,1 二氟乙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯、聚氯乙稀和聚乙烯醇。因此，实例包括双 (烷氧基甲硅烷基) 封端的聚合物化合物。其它示例性柔性链包括有 2-20 个碳原子的直链烷基，包括碳、氢和任选氧的其它链，以及其它链。

[0208] 按照本发明的质子传导物质可进一步包含小分子，其类似于上面关于硅烷前体中所讨论的端基，例如咪唑及其衍生物 (包括 2- 乙基，4- 甲基咪唑和苯并咪唑)，或其它含氮杂环及它们的衍生物。可以加入这样的化合物，以改善物质的质子传导性。

[0209] 通过将不溶酸式盐包括在膜中，例如硫酸氢铯 ($CsHSO_4$) 或磷酸氢铯 (CsH_2PO_4)，可以增加膜对水诱导降解 (water induced degradation) 的抵抗力。

[0210] 按照本发明的物质所形成的膜可进一步被加入到聚合物纤维中，例如 Nafion 纤维，以改善诸如机械性能这样的性质。这些纤维不需要被化学结合到无机 - 有机复合网络的剩余部分。

[0211] 通过在溶胶 - 凝胶反应中加入包含硅烷的酸基，可将酸基结合到网络上。实例包括 $PETHS(PO(OH)_2-C_2H_4-Si(OH)_3$，磷酰基乙基三羟基硅烷，和烷氧基类似物)、酸取代苯基三烷氧基硅烷 (例如 $SPS(Si(EtO)_3-Ph-SO_2OH)$ 以及类似物。

[0212] 在本说明书中所提及的专利、出版物以及临时专利申请，在此被引入，作为参考，

其引用程度如同每个单独出版物被具体和单独表明引入作为参考文献一样。尤其是，于2003 年 5 月 28 提出的、由 Li 等所著的、具有相似名称的临时申请在此被全部引入。

[0213] 本发明并不受限于上述阐明性实施例。所述实施例无意作为限制本发明的范围。本领域普通技术人员将会想到其中的变动、成分的其它结合以及其它用途。本发明的范围被权利要求书的范围所限定。

[0214] 通过描述我们的发明，我们要求所附权利要求。

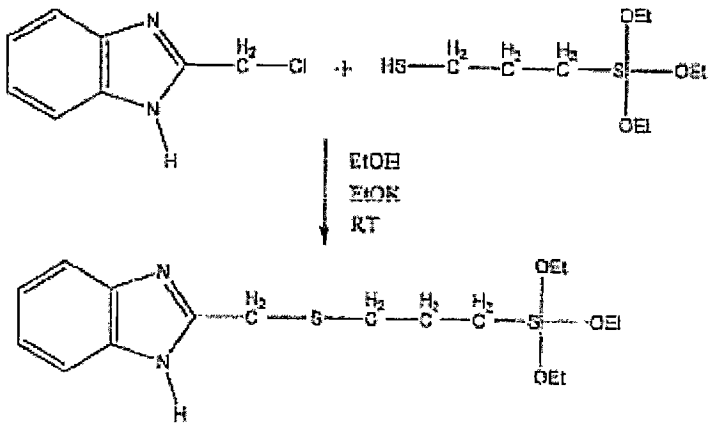


图 1

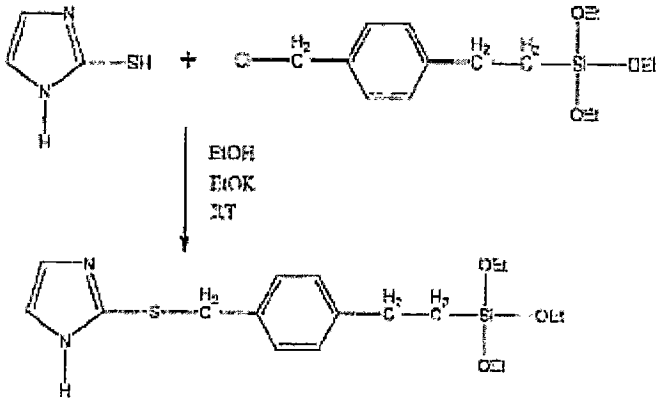


图 2

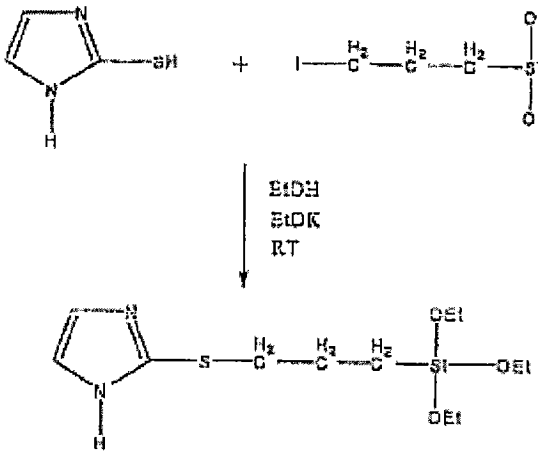


图 3

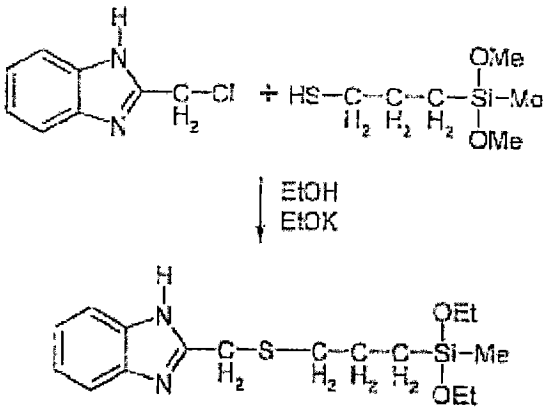


图 4

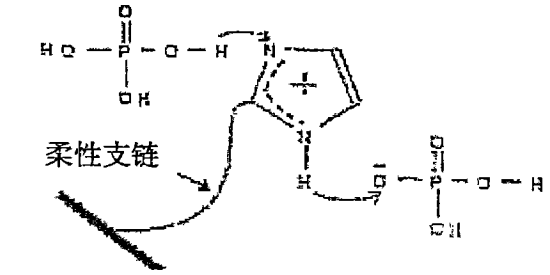


图 5

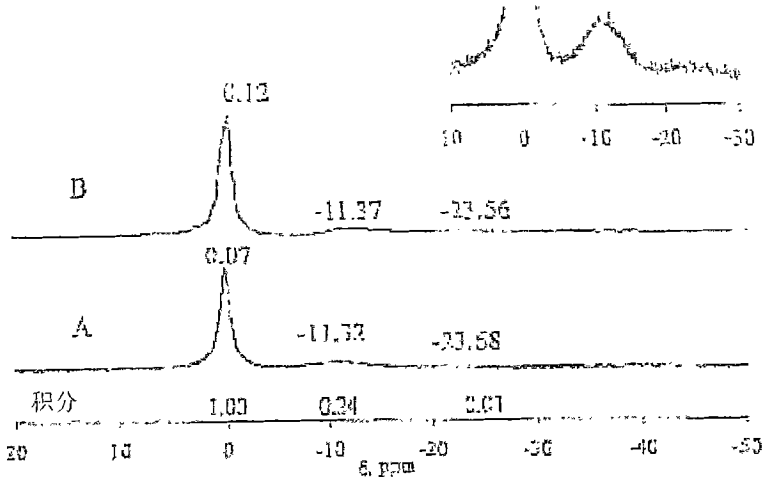


图 6

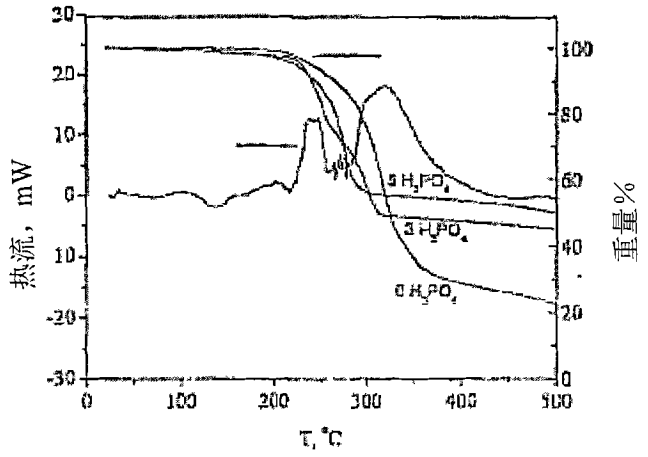


图 7A

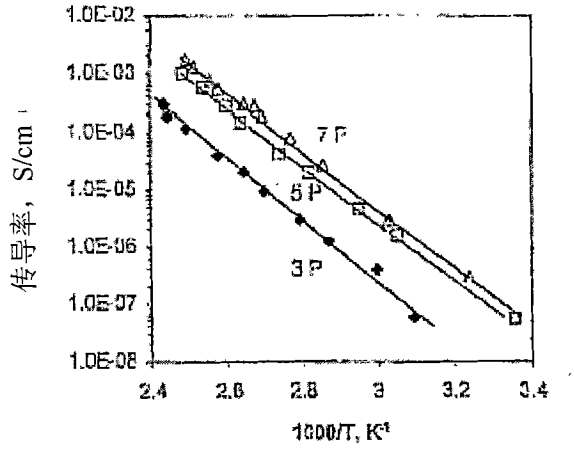

1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
传导率，S/cm
7 P
5 P
3 P
2.4
2.6
2.8
3
3.2
3.4
1000/T, K⁻¹

图 7B

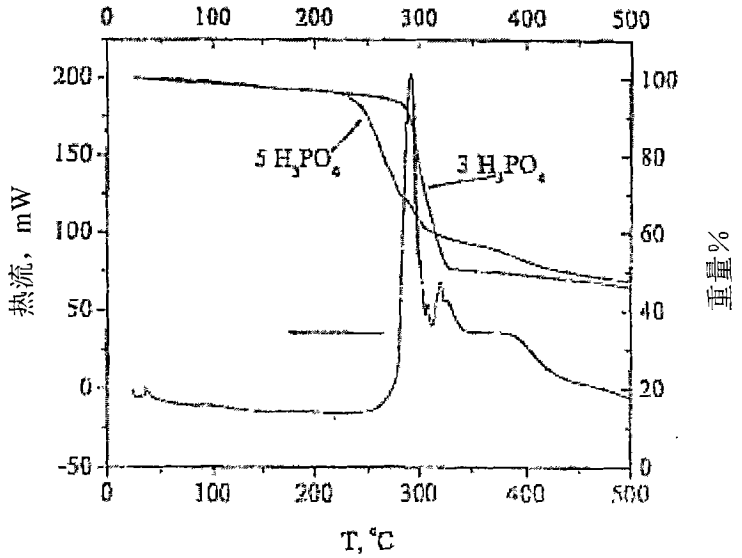

0
100
200
300
400
500
200
150
100
50
0
-50
热流，mW
5 H3PO4
3 H3PO4
100
80
60
40
20
0
重量%
T, °C

图 8A

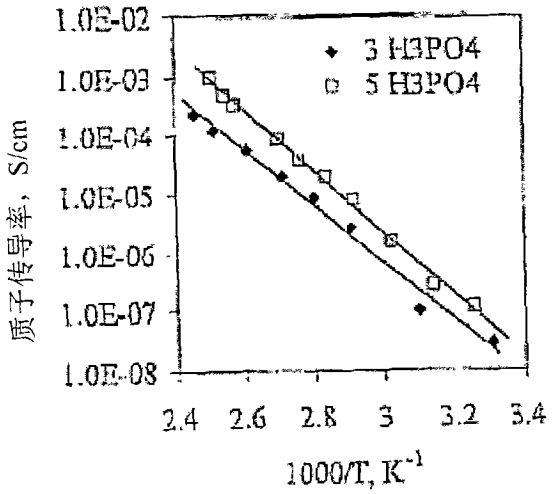

1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
质子传导率，S/cm
3 H3PO4
5 H3PO4
2.4
2.6
2.8
3
3.2
3.4
1000/T, K-1

图 8B

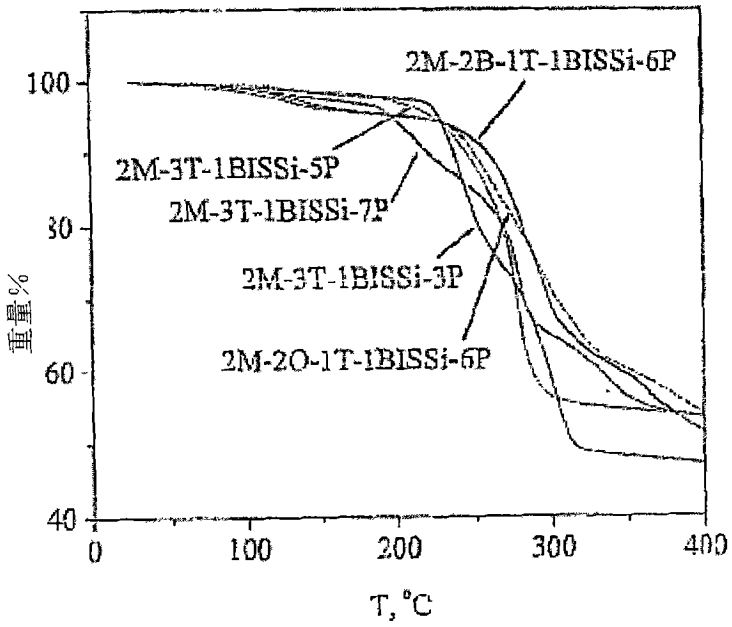

100
80
60
40
重量%
2M-2B-1T-1BISSi-6P
2M-3T-1BISSi-5P
2M-3T-1BISSi-7P
2M-3T-1BISSi-3P
2M-2O-1T-1BISSi-6P
0
100
200
300
400
T, °C

图 9

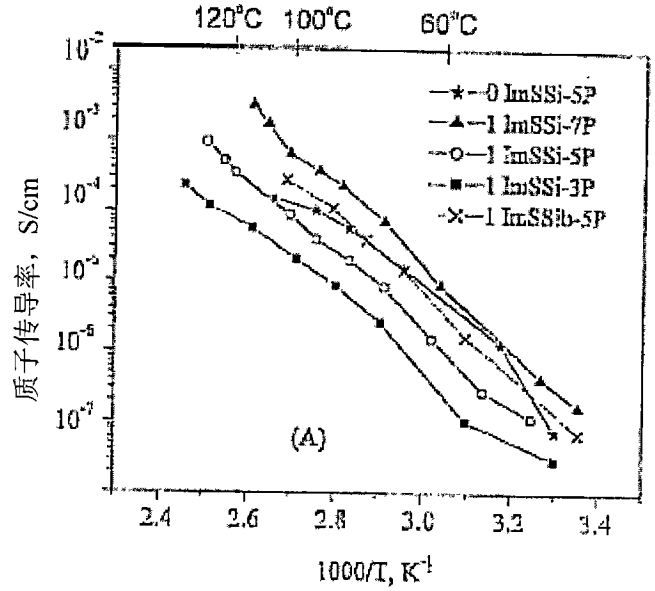

120°C 100°C 60°C
0 ImSSi-5P
1 ImSSi-7P
1 ImSSi-5P
1 ImSSi-3P
1 ImSSib-5P
(A)
质子传导率，S/cm
1000/T, K-1

图 10

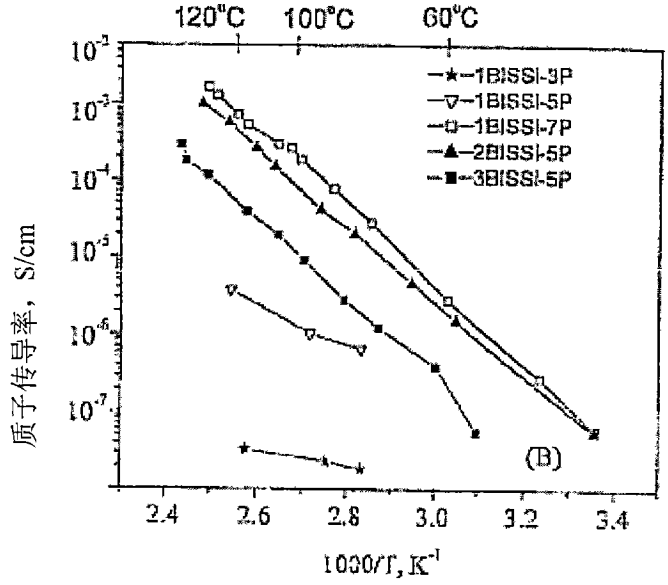

120°C 100°C 60°C
1BISSI-3P
1BISSI-5P
1BISSI-7P
2BISSI-5P
3BISSI-5P
(B)
质子传导率，S/cm
1000/T, K-1

图 11

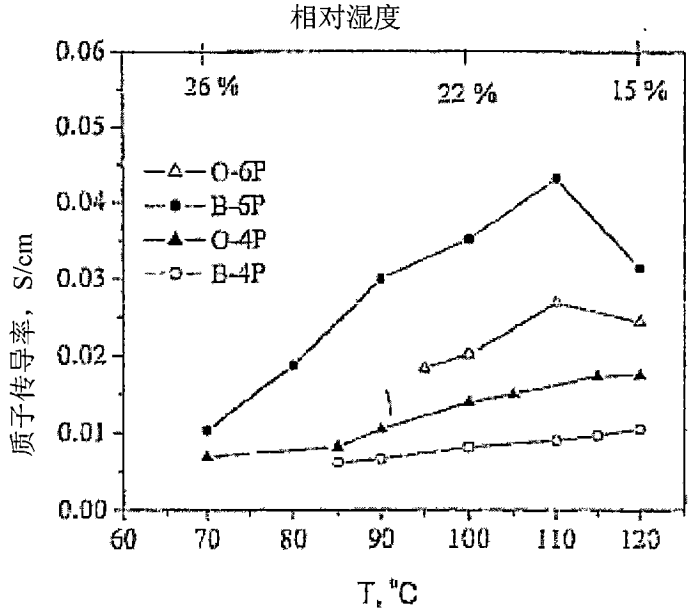

相对湿度
26 %
22 %
15 %
O-6P
B-6P
O-4P
B-4P
质子传导率，S/cm
T, °C

图 12

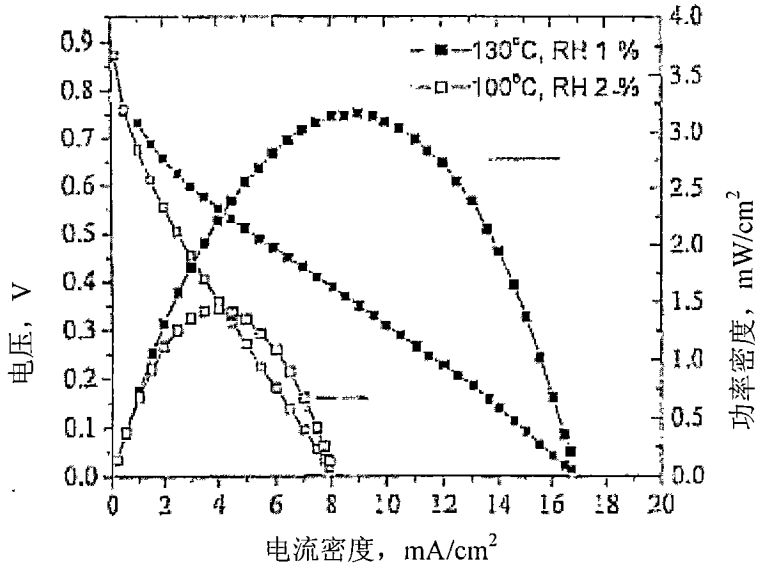

130°C, RH 1 %
100°C, RH 2.9%
电压，V
功率密度，mW/cm²
电流密度，mA/cm²

图 13

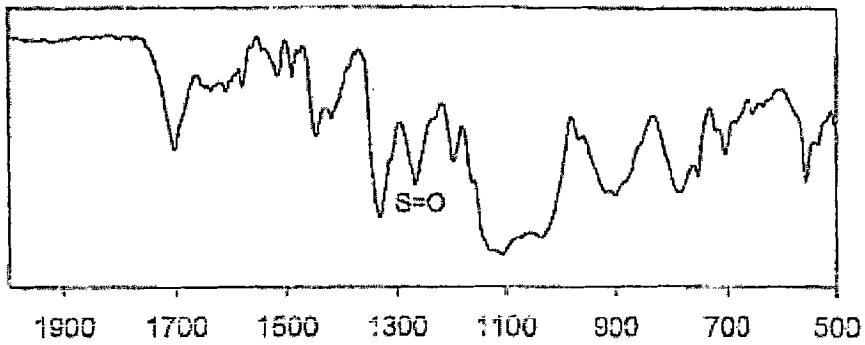


图 14

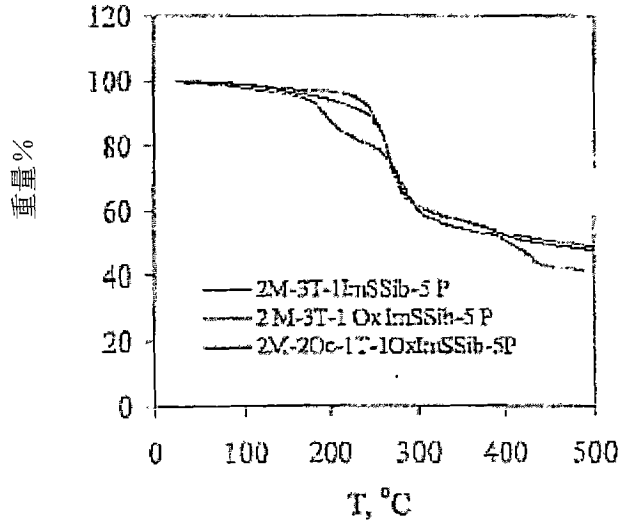


图 15

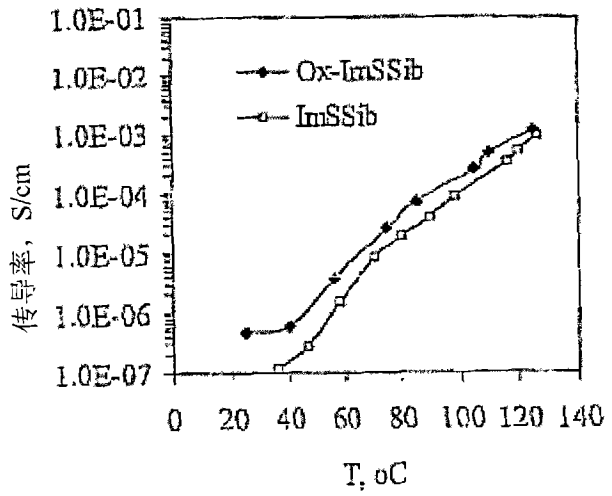


图 16

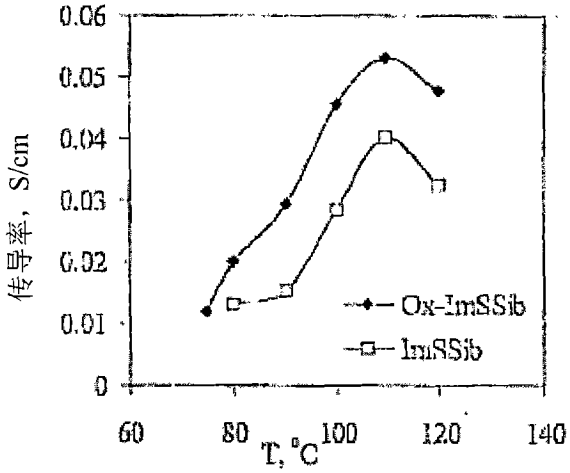


图 17

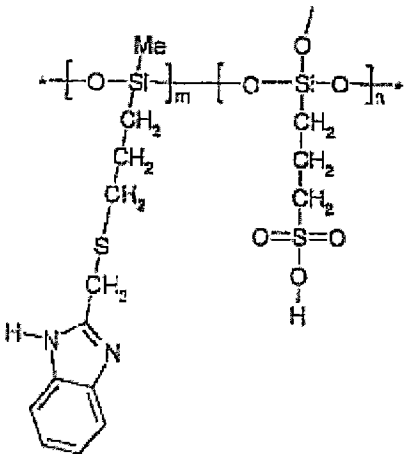


图 18

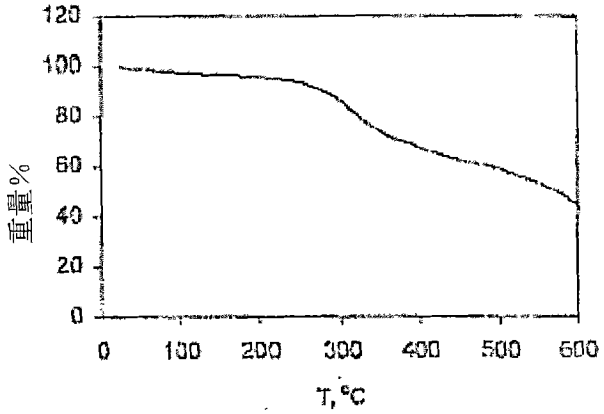


图 19

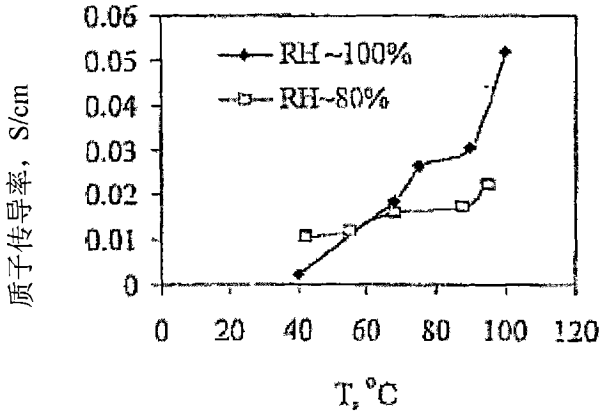


图 20

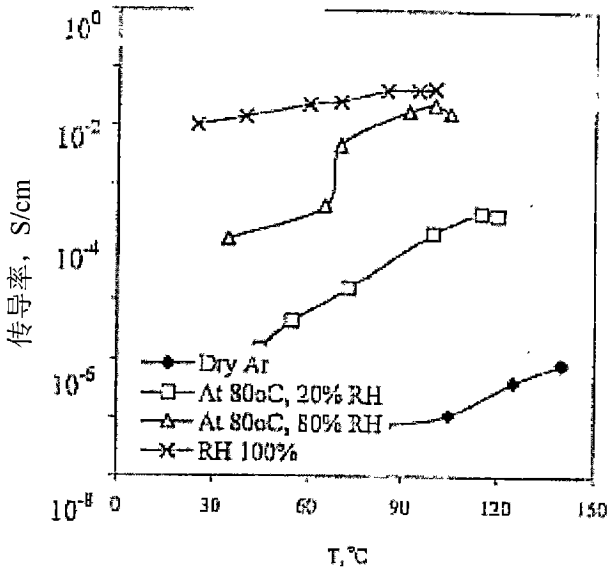


图 21