(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2020 年 12 月 3 日 (03.12.2020)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2020/238732 A1

(51) 国际专利分类号:
C08G 73/18 (2006.01) *H01M 8/1072* (2016.01)
H01M 8/103 (2016.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/091453

(22) 国际申请日: 2020 年 5 月 21 日 (21.05.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910452513.9 2019年5月28日 (28.05.2019) CN
201910618015.7 2019年7月10日 (10.07.2019) CN

(71) 申请人: 大连理工大学(DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学, Liaoning 116024 (CN)。

(72) 发明人: 朱秀玲(ZHU, Xiuling); 中国辽宁省大连市凌工路2号大连理工大学, Liaoning 116024 (CN)。

刘品阳(LIU, Pinyang); 中国辽宁省大连市凌工路2号大连理工大学, Liaoning 116024 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,

(54) **Title:** HETEROCYCLIC AMMONIUM POLYBENZIMIDAZOLE AND ANION EXCHANGE MEMBRANE, AND PREPARATION METHOD AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种杂环铵离子聚苯并咪唑及阴离子交换膜其制备方法和应用

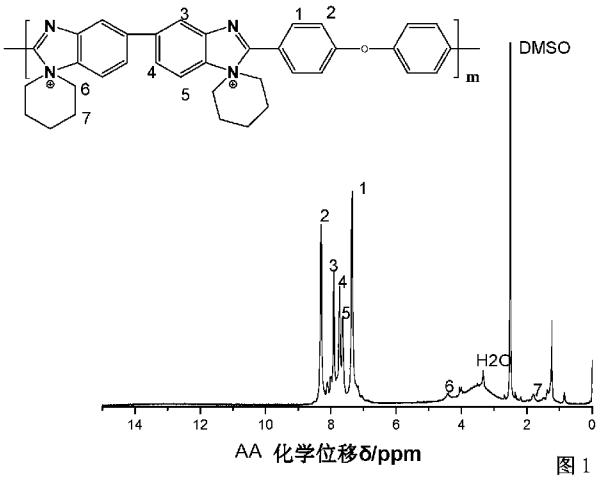


图 1

(57) **Abstract:** A heterocyclic ammonium polybenzimidazole, an anion exchange membrane, and a preparation method and an application thereof, in the technical field of polyelectrolyte and ion exchange membranes. First, synthesizing a halogenated spirocyclic ammonium salt, then attracting halogenated spirocyclic ammonium onto a polybenzimidazole molecule chain by means of a grafting reaction, synthesizing heterocyclic ammonium polybenzimidazole, then undergoing alkali ion exchange, preparing a heterocyclic ammonium polybenzimidazole anion exchange membrane. Heterocyclic ammonium polybenzimidazole and an anion exchange membrane prepared according to the present method have good polymer membrane forming, high ion conductivity, significantly improved mechanical functionality and alkali resistance stability, and good dimensional stability, and can be broadly used in ion exchange membrane fields such as fuel cells, flow batteries, electrolysis and electrodialysis, and desalination.

WO 2020/238732 A1

[见续页]

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种杂环铵离子聚苯并咪唑及阴离子交换膜及其制备方法和应用，属于高分子电解质及离子交换膜技术领域。首先合成卤代螺环铵盐，接着通过接枝反应将卤代螺环铵引入聚苯并咪唑分子链上，合成杂环铵离子聚苯并咪唑，经过碱离子交换，制备杂环铵离子聚苯并咪唑阴离子交换膜。按照所述方法制备的杂环铵离子聚苯并咪唑及其阴离子交换膜，聚合物成膜性好，离子传导率高，机械性能和耐碱稳定性显著提高，尺寸稳定性佳，在燃料电池、液流电池、电解及电渗析、海水淡化等离子交换膜相关领域有广泛应用。

一种杂环铵离子聚苯并咪唑及阴离子交换膜其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及一种杂环铵离子聚苯并咪唑及阴离子交换膜其制备方法和应用，属于高分子电解质及离子交换膜技术领域。

背景技术

近年来，能源危机、资源枯竭引发了各行业及民生对清洁能源的迫切需求，世界各国加倍重视清洁能源的开发。燃料电池因其绿色环保、能量转化率高等一系列优点得到越来越多的科研人员的关注，同时燃料电池也取得了一系列长足的进步。碱性阴离子交换膜燃料电池作为燃料电池的一种，有无需贵金属作催化剂、水管理简单等优点，同时也面临离子传导率不高、耐碱稳定性不好的挑战，这也是本发明着力提高的地方。

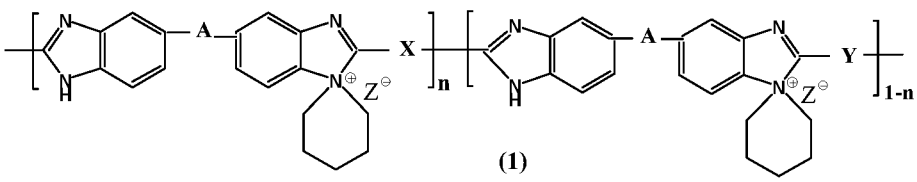
聚苯并咪唑作为一种优异的特种工程塑料，表现出优异的机械稳定性、耐热性及耐碱性，吸引了越来越多科研人员的关注，在燃料电池、储能电池用离子膜等领域应用受到关注。目前，聚苯并咪唑多用于高温质子膜，专利[Wang Lei 等，专利公开号：CN 106684415 A]公开了一种 PBI 掺杂磷酸的高温质子膜的制备，专利 [路金波等，专利公开号：CN 107887626 A] 公开了一种交联复合型高温质子膜及其制备方法，专利 [焉晓明等，专利公开号：CN 107674417 A] 公开了一种非离子型亲水侧链聚苯并咪唑及其制备方法。然而，将聚苯并咪唑用于碱性阴离子交换膜的公开文献较少，专利 [朱秀玲等，专利公开号：CN 108623806 A]公开了一种带侧胺基的聚苯咪唑及其阴离子交换膜及制备方法。

发明内容

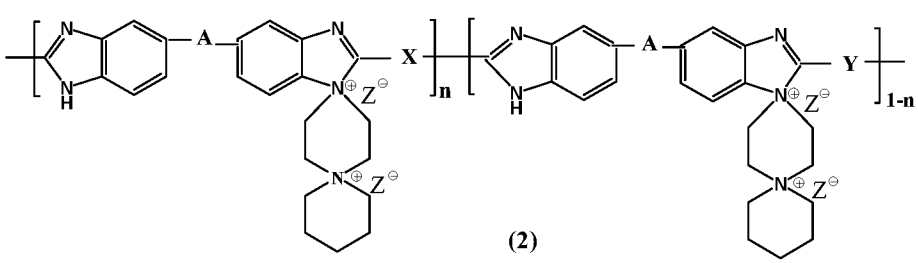
针对目前碱性阴离子树脂及其离子交换膜存在离子传导率不高、耐碱稳定性不好的问题，本发明提供了一种具有机械性能好、耐碱性高和尺寸稳定性好的杂环铵离子聚苯并咪唑及其阴离子交换膜及其制备方法。

本发明是采用以下技术方案实现的：

一种杂环铵离子聚苯并咪唑，具有以下结构：



(1)

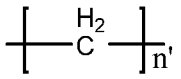


(2)

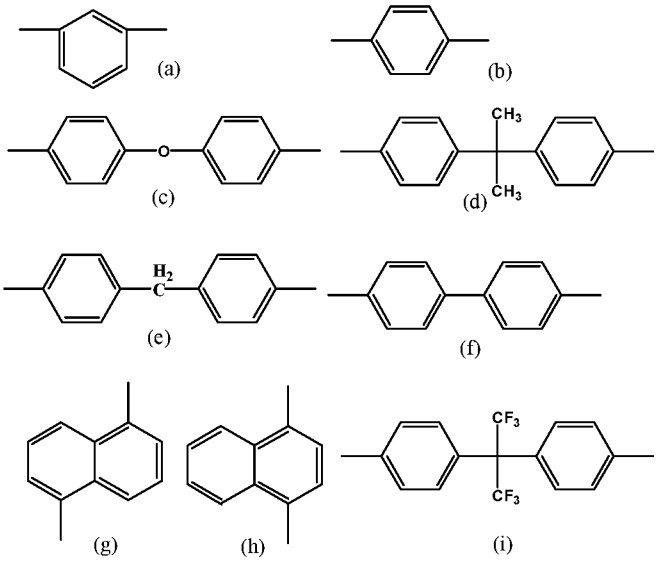
其中，n=0~0.8；

Z 是 Cl^-, Br^-,或 OH^-离子，优选是 OH^-离子；

A 为单键、亚甲基-CH_2-，醚键-O-或羰基-CO-，优选 A 为单键或亚甲基-CH_2-；

X 取以下结构：，其中 2≤n'≤18，优选 X 为 2≤n'≤8；

Y 具有以下结构：



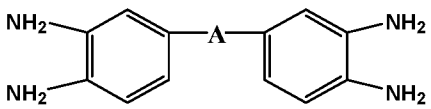
优选 Y 是(a), (c),(e)和(f)；

本发明提供上述杂环铵离子聚苯并咪唑的制备方法，包含以下步骤：

步骤 1，聚苯并咪唑的合成

所述聚苯并咪唑是由四胺单体(Ⅱ)和二酸单体(Ⅲ)通过溶液缩聚反应合成。

所述四胺单体(Ⅱ)的结构如下：

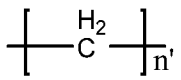


(II)

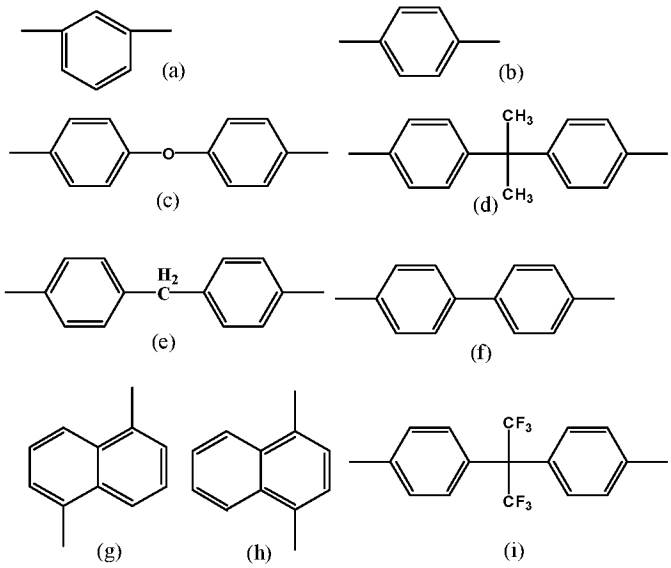
其中，A 为单键或亚甲基-CH_2-；

所述二酸单体(Ⅲ)的结构如下：

HOOC-X-COOH 和 HOOC-Y-COOH

其中，X 取以下结构：，其中 2≤n'≤18，优选 X 为 2≤n'≤8；

Y 具有以下结构：



优选 Y 是(a), (c),(e)和(f);

在带搅拌的反应器中加入多聚磷酸，在 N_2 保护下，加入四胺单体(Ⅱ)和等摩尔比的二酸单体(Ⅲ) HOOC-X-COOH 和 HOOC-Y-COOH，搅拌溶解，使单体Ⅱ和Ⅲ的总质量浓度为 1-20 wt%。升温到 90~140℃搅拌反应 0.5~10 h，然后升温到 140~160℃搅拌反应 0.5~10 h，升温到 160~190℃反应 8~30 h。聚合反应结束，将产物倒入大量去离子水中，加入过量 $NaHCO_3$，搅拌过夜。过滤，用去离子水洗聚合物直至中性。产物干燥，得到聚苯并咪唑。

步骤 2-1, 杂环铵离子聚苯并咪唑(1)的合成

将一定量聚苯并咪唑在溶剂 2 中加热溶解得到质量体积比浓度 0.5~10%溶液，加入二溴戊烷和碱性化合物 2，在 30~150℃反应 8~100 h。反应结束，倒入沉淀剂 1，过滤，滤饼用去离子水洗 3 次，产物干燥，得到杂环铵离子聚苯并咪唑 (1)。

步骤 2-2, 杂环铵离子聚苯并咪唑(2)的合成

将一定量哌啶加入到含二卤代烷 P-（CH_2）$_m$-P（P 是 Cl 或 Br 原子，0＜m≤6 的整数，优选 2≤m≤3）的溶剂 2 中，升温到 30~90℃搅拌反应 6~72h。反应结束，过滤，干燥得到 M’;

将一定量聚苯并咪唑在溶剂 2 中加热溶解得到 0.5~10 wt%溶液，加入 M’，在 30~150℃反应 8~100 h。反应结束，倒入沉淀剂 1，过滤，滤饼用去离子水洗 3 次，产物干燥，得到杂环铵离子聚苯并咪唑 (2)。

进一步地，在上述技术方案中，Z 是 OH^-离子；A 为单键或亚甲基-CH_2-；X 中 n 为 2≤n’≤8；Y 选自(a), (c),(e)或(f)。

进一步地，在上述技术方案中，所述溶剂 1 是甲苯、甲醇、乙醇、二氯甲烷、四氢呋喃、乙腈、丙酮、乙酸乙酯、N，N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、N，N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮中的一种或几种的混合物；

所述溶剂 2 是甲苯、二氯甲烷、氯仿、N，N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、N，N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮中的一种或几种的混合物；

进一步地，在上述技术方案中，步骤 2-1 中聚苯并咪唑与二溴戊烷的摩尔比是 0.1~1:1，优选是 0.4~1:1；

进一步地，在上述技术方案中，步骤 2-2 中，哌啶与二卤烷烃 P-（CH_2）$_m$-P 的摩尔比是 0.05~1:1，优选为 0.1~0.5:1; 聚苯并咪唑与 M'的摩尔比是 0.1~1:1。

一种杂环铵离子聚苯并咪唑及其阴离子交换膜的制备方法，其特征在于，所述沉淀剂 1 是甲醇、乙醇、乙醚、乙酸乙酯、二氯甲烷、四氢呋喃、丙酮和水中的一种或几种的混合物。

所述碱性化合物 2 选自碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯，氢化钠、氢化锂中的一种或几种。

进一步地，在上述技术方案中，聚苯并咪唑的粘均分子量为 10,000~450,000g/mol，聚合度 n 为 20~1200。

本发明提供一种杂环铵离子聚苯并咪唑阴离子交换膜的制备方法，将上述杂环铵离子聚苯并咪唑(1)或杂环铵离子聚苯并咪唑(2) 在溶剂 3 中加热溶解配制 1~15 wt%溶液，过滤，将滤液浇铸在洁净平板上铺膜，转入烘箱干燥。将制得的膜，放入 1M NaOH 或 1M KOH 溶液中 24~48 h，取出后用水浸泡 24 h，取出烘干，得到杂环铵离子聚苯并咪唑阴离子交换膜(1)或杂环铵离子聚苯并咪唑阴离子交换膜(2)。

进一步地，在上述技术方案中，所述溶剂 3 选自甲苯、甲醇、乙醇、二氯甲烷、四氢呋喃、乙腈、丙酮、乙酸乙酯、N，N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、N，N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮中的一种或几种的混合物。

本发明提供上述杂环铵离子聚苯并咪唑作为电解质在燃料电池、液流电池、水电解、电渗析及膜分离中的的应用。

本发明提供上述杂环铵离子聚苯并咪唑阴离子交换膜在燃料电池、液流电池、水电解、电渗析及膜分离相关领域的应用。

本发明的另一目的是请求保护上述一种杂环铵离子聚苯并咪唑阴离子交换膜在燃料电池、液流电池、电解及电渗析、海水淡化等离子膜相关领域的应用。

与现有技术相比，本发明具有以下益处：按照本发明制备的杂环铵离子聚苯并咪唑及其阴离子交换膜及其制备方法，聚合物成膜性好，离子传导率高，膜韧性和耐碱稳定性高，在燃料电池、液流电池、电解及电渗析、海水淡化等离子膜相关领域有广泛应用。

附图说明

图 1 为实施例 9 制备得到的主链螺环铵 PBI 阴离子交换膜的氢核磁谱图。

具体实施方式

以下通过实施例进一步说明详细本发明一种杂环铵离子聚苯并咪唑阴离子交换膜及其制备方法及应用，但不用于限制本发明的保护范围，如无特殊说明，本发明所涉及化学试剂及药品均市售可得，如无特殊说明，所涉及的方法均是常规方法。

实施例所涉及的测试方法：

离子交换容量(IEC)测试方法：取 3 份单铵离子聚苯并咪唑 0.1g 左右，分别浸泡在 100 ml， 1 M 的 NaOH 中 24 h，再分别用 100 ml 去离子水浸泡 24 h 并水洗至中性，真空烘箱 60 度烘干，分别将其浸泡到 0.02002 M 的 HCl 中 24 h。加入几滴酚酞，用 0.0182 M 的 NaOH 滴定变成粉红色，记录所需 NaOH 的用量。用 HCl 摩尔数减去 NaOH 摩尔数再除以 0.1(g)，即为 IEC。

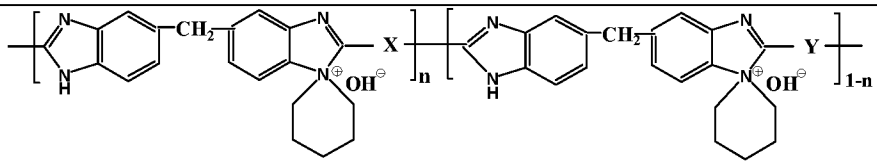
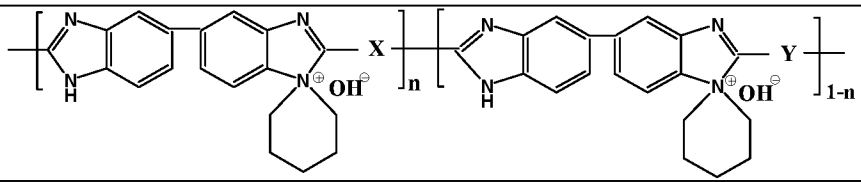
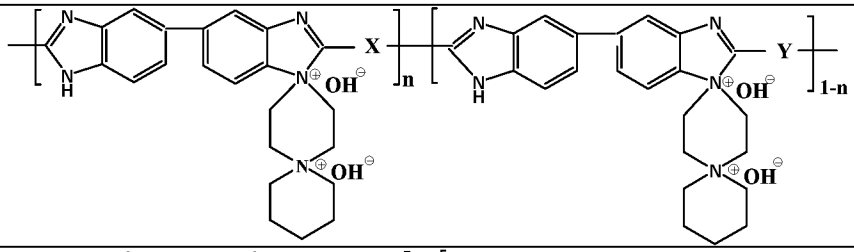
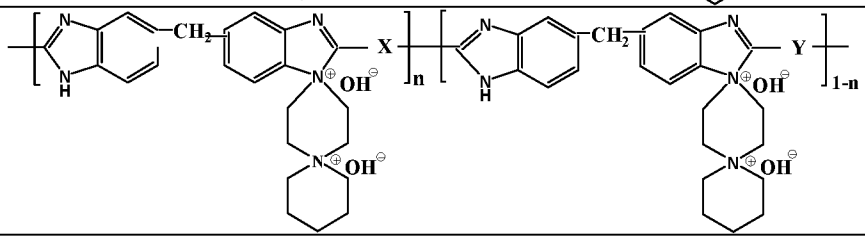
实施例所涉及的测试仪器：

导电率测试：所用电化学工作站由上海辰华仪器有限公司出产，型号：chi660c。

核磁测试：所用核磁共振波谱仪是美国瓦里安公司出产，型号是 BrukerAvance II 400，400MHZ。核磁谱图中，两种盐都是用 D_2O 做为溶剂，接枝后聚合物用的是 DMSO-d6 做为溶剂。

表 1 是实施例中采用的杂环铵离子聚苯并咪唑的化学结构。

表 1

实施例	杂环铵离子聚苯并咪唑的化学结构	基团
1		n=0.5 X 取–$(CH_2)_4$- Y 取(f)结构
2，3		n=0.3 X 取–$(CH_2)_2$- Y 取(b)结构
4	同实施例 3	n=0.7 X 取–$(CH_2)_7$- Y 取(c)结构
5		n=0.6 X 取–$(CH_2)_6$- Y 取(e)结构
6		n=0.4 X 取–$(CH_2)_4$- Y 取(a)结构
7	同实施例 1	n=0.2 X 取–$(CH_2)_3$- Y 取(c)结构
8	同实施例 2	n=0.5 X 取–$(CH_2)_8$- Y 取(b)结构

9	同实施例 2	n=0 Y 取(c)结构
10	同实施例 2	n=0 Y 取(a)结构

实施例 1

在带搅拌的反应器中加入多聚磷酸，在 N_2 保护下，加入联苯四胺甲烷（A 取亚甲基-CH_2-）和丁二酸和联苯二酸（丁二酸和联苯二酸的总摩尔数等于联苯四胺甲烷的摩尔数），加热搅拌溶解，使单体浓度为 10 wt%。升温到 110℃搅拌反应 5 h，140℃反应 0.5 h，然后升温到 180℃反应 8 h，直至体系粘度不再增加。聚合结束，将产物倒入大量去离子水中，加入过量 $NaHCO_3$，搅拌过夜。过滤，用去离子水洗聚合物直至中性。产物干燥，得到聚苯并咪唑。

将 10 mol 合成的聚苯并咪唑在 DMSO 中加热溶解得到 5 wt%溶液，加入 12 mol 二溴戊烷，在 50℃反应 30 h。反应结束，倒入大量乙醇中，过滤，滤饼用去离子水洗 3 次，产物干燥，得到聚合产物(1)。

将上述聚合产物(1)溶解在 DMSO 中配制 4 wt%溶液，抽真空 0.5 h，过滤，将滤液浇铸在洁净平板上铺膜，转入 60℃烘箱干燥。将制得的膜，浸入 1M NaOH 溶液中 24 h，取出后用水浸泡 24 h，取出烘干，得到双铵离子 PBI 阴离子膜。

经测试，80℃时该双铵离子 PBI 阴离子膜的 OH^-传导率为 42 mS/cm，该离子膜韧性好，在 80℃ 1 M 的 KOH 溶液中浸泡 1000 h 后，OH^-离子传导率保持 85%。

实施例 2

在带搅拌的反应器中加入多聚磷酸，在 N_2 保护下，加入联苯四胺和乙二酸和对苯二酸（乙二酸和对苯二酸的总摩尔数等于联苯四胺甲烷的摩尔数），加热搅拌溶解，使单体浓度为 10 wt%。升温到 120℃搅拌反应 10 h，145℃反应 2 h，然后升温到 180℃反应 20 h，直至体系粘度不再增加。聚合结束，将产物倒入大量去离子水中，加入过量 $NaHCO_3$，搅拌过夜。过滤，用去离子水洗聚合物直至中性。产物干燥，得到聚苯并咪唑。

将 10 mol 合成的聚苯并咪唑在 DMSO 中加热溶解得到 5 wt%溶液，加入 10 mol 二溴戊烷，在 50℃反应 30 h。反应结束，倒入大量乙醇中，过滤，滤饼用去离子水洗 3 次，产物干燥，得到聚合产物(1)。

将上述聚合产物(1)溶解在 DMSO 中配制 4 wt%溶液，抽真空 0.5 h，过滤，将滤液浇铸在洁净平板上铺膜，转入 60℃烘箱干燥。将制得的膜，浸入 1M NaOH 溶液中 24 h，取出后用水浸泡 24 h，取出烘干，得到双铵离子 PBI 阴离子膜。

经测试，80℃时该双铵离子 PBI 阴离子膜的 OH^-传导率为 40mS/cm，该离子膜韧性好，在 80℃ 1 M 的 KOH 溶液中浸泡 1400 h 后，OH^-离子传导率保持 85%。

实施例 3

主链聚苯并咪唑的合成同实施例 2。

将 10 mol 聚苯并咪唑在氯仿中加热溶解得到 12 wt%溶液，加入 10 mol 二溴戊烷，在 40℃反应 15h。反应结束，倒入大量乙醇中，过滤，滤饼用去离子水洗 3 次，产物干燥，得到产物(1)。

将上述产物(1)溶解在氯仿中配制 10 wt%溶液，抽真空 0.5 h，过滤，将滤液浇铸在洁净平板上铺膜，转入 60℃烘箱干燥。将制得的膜，浸入 1M NaOH 溶液中 24 h，取出后用水浸泡 24 h，取出烘干，得到双铵离子 PBI 阴离子膜。

经测试，80℃时该双铵离子 PBI 阴离子膜的 OH^-传导率为 45 mS/cm，该离子膜韧性好，在 80℃ 1 M 的 KOH 溶液中浸泡 1300 h 后，OH^-离子传导率保持 87%。

实施例 4

主链聚苯并咪唑的合成同实施例 2，其中，乙二酸和对苯二酸换成庚二酸和二苯醚二酸。

将 10 mol 聚苯并咪唑在 DMSO 中加热溶解得到 7 wt%溶液，加入 30 mol 二溴戊烷，在 50℃反应 12h。反应结束，倒入大量乙醇中，过滤，滤饼用去离子水洗 3 次，产物干燥，得到产物(1)。

将上述产物(1)溶解在二甲基亚砜（DMSO）中配制 6 wt%溶液，抽真空 0.5 h，过滤，将滤液浇铸在洁净平板上铺膜，转入 60℃烘箱干燥。将制得的膜，浸入 1M NaOH 溶液中 24 h，取出后用水浸泡 24 h，取出烘干，得到双铵离子 PBI 阴离子膜。

经测试，80℃时该双铵离子 PBI 阴离子膜的 OH^-传导率为 42 mS/cm，该离子膜韧性好，在 80℃ 1 M 的 KOH 溶液中浸泡 1300 h 后，OH^-离子传导率保持 85%。

实施例 5

主链聚苯并咪唑的合成同实施例 2，其中，乙二酸和对苯二酸换成己二酸和二苯甲烷二酸。

将 10 mol 哌啶加入到 40 mol 二溴乙烷的丙酮溶液中，升温到 40℃搅拌反应 20h。反应结束，过滤，干燥得到 M'; 将 10 mol 聚苯并咪唑在 DMSO 中加热溶解得到 7 wt%溶液，加入 20 mol 上述 M'，在 50℃反应 15h。反应结束，倒入大量乙醇中。过滤，滤饼用去离子水洗 3 次，产物干燥，得到产物(2)。

将上述产物(2)溶解在 N-甲基吡咯烷酮（NMP）中配制 4 wt%溶液，抽真空 0.5 h，过滤，将滤液浇铸在洁净平板上铺膜，转入 60℃烘箱干燥。将制得的膜，浸入 1M NaOH 溶液中 24 h，取出后用水浸泡 24 h，取出烘干，得到双铵离子 PBI 阴离子膜。

经测试，80℃时该双铵离子 PBI 阴离子膜的 OH^-传导率为 40 mS/cm，该离子膜韧性好，在 80℃ 1 M 的 KOH 溶液中浸泡 1200 h 后，OH^-离子传导率保持 85%。

实施例 6

主链聚苯并咪唑的合成同实施例 1，其中，丁二酸和联苯二酸换成丁二酸和间苯二酸。

将 10 mol 合成的聚苯并咪唑在 NMP 中加热溶解得到 15 wt%溶液，加入 10 mol 二溴戊烷，在 35℃反应 18h。反应结束，倒入大量甲醇中，过滤，滤饼用去离子水洗 3 次，产物干燥，得到产物(1)。

将上述产物(1)溶解在 NMP 中配制 6 wt%溶液，抽真空 0.5 h，过滤，将滤液浇铸在洁净平板上铺膜，转入 60℃烘箱干燥。将制得的膜，浸入 1M NaOH 溶液中 24 h，取出后用水浸泡 24 h，取出烘干，得到双铵离子 PBI 阴离子膜。

经测试，80℃时该双铵离子 PBI 阴离子膜的 OH^-传导率为 42 mS/cm，该离子膜韧性好，在 80℃ 1 M 的 KOH 溶液中浸泡 1350 h 后，OH^-离子传导率保持 86%。

实施例 7

主链聚苯并咪唑的合成同实施例 1，其中，丁二酸和联苯二酸换成丙二酸和二苯醚二酸。

将 10 mol 合成的聚苯并咪唑在氯仿中加热溶解得到 10 wt%溶液，加入 8 mol 二溴戊烷，在 60℃反应 10h。反应结束，倒入大量乙醇中，过滤，滤饼用去离子水洗 3 次，产物干燥，得到产物(1)。

将上述产物(1)溶解在 N,N-二甲基乙酰胺（DMAc）中配制 10wt%溶液，抽真空 0.5 h，过滤，将滤液浇铸在洁净平板上铺膜，转入 60℃烘箱干燥。将制得的膜，浸入 1M NaOH 溶液中 24 h，取出后用水浸泡 24 h，取出烘干，得到双铵离子 PBI 阴离子膜。

经测试，80℃时该双铵离子 PBI 阴离子膜的 OH^-传导率为 40mS/cm，该离子膜韧性好，在 80℃ 1 M 的 KOH 溶液中浸泡 1400 h 后，OH^-离子传导率保持 84%。

实施例 8

主链聚苯并咪唑的合成同实施例 2，其中，乙二酸和对苯二酸换成辛二酸和对苯二酸。

将 10 mol 合成的聚苯并咪唑在 DMAc 中加热溶解得到 5 wt%溶液，加入 15 mol 二溴戊烷，在 70℃反应 12h。反应结束，倒入大量甲醇中，过滤，滤饼用去离子水洗 3 次，产物干燥，得到产物(1)。

将上述产物(1)溶解在 DMAc 中配制 12 wt%溶液，抽真空 0.5 h，过滤，将滤液浇铸在洁净平板上铺膜，转入 60℃烘箱干燥。将制得的膜，浸入 1M NaOH 溶液中 24 h，取出后用水浸泡 24 h，取出烘干，得到双铵离子 PBI 阴离子膜。

经测试，80℃时该双铵离子 PBI 阴离子膜的 OH^-传导率为 50mS/cm，该离子膜韧性好，在 80℃ 1 M 的 KOH 溶液中浸泡 1300 h 后，OH^-离子传导率保持 87%。

实施例 9

主链聚苯并咪唑的合成同实施例 2，其中，乙二酸和对苯二酸换成二苯醚二酸。

将 10 mol 合成的聚苯并咪唑在 DMSO 中加热溶解得到 10 wt%溶液，加入 20 mol 二溴戊烷，在 45℃反应 20h。反应结束，倒入大量乙醇中，过滤，滤饼用去离子水洗 3 次，产物干燥，得到产物(1)。

将上述产物(1)溶解在 DMSO 中配制 10 wt%溶液，抽真空 0.5 h，过滤，将滤液浇铸在洁净平板上铺膜，转入 60℃烘箱干燥。将制得的膜，浸入 1M NaOH 溶液中 24 h，取出后用水浸泡 24 h，取出烘干，得到双铵离子 PBI 阴离子膜。

经测试，80℃时该双铵离子 PBI 阴离子膜的 OH^-传导率为 45mS/cm，该离子膜韧性好，在 80℃ 1 M 的 KOH 溶液中浸泡 1200 h 后，OH^-离子传导率保持 86%。

图 1 的氢核磁谱图分析：

图 1 是主链螺环苯并咪唑阴离子交换膜的氢核磁谱图，溶剂为 DMSO-d6，核磁仪器频率为 400MHz。如图 1 所示，在化学位移 11-13 ppm 之间没有出现主链中咪唑环上 N-H 的特征峰，且在 3.5 ppm 左右处没有出现 Br-CH_2 中亚甲基的特征峰，说明聚合物主链咪唑 N-H 成功环化成螺环结构。化学位移 3.51 ppm、2.41ppm 处是微量水分子、以及溶剂 DMSO 分子的特征峰。化学位移 8.30、7.36 ppm 处是聚合物结构单元中二苯醚的苯环上 H2、H1 的特征峰。化学位移 7.91 ppm、7.73 ppm、7.64 ppm 处是聚合物结构单元四胺相连苯环的 H3、H4、H5 的特征峰。化学位移 4.40 ppm 处是螺环内与 N 正离子直接相连-CH_2 上 H6 的特征峰，化学位移 1.79 ppm 处是螺环内处于 N 正离子间位-CH_2 上 H7 的特征峰。由以上分析可知，在 PBI 主链咪唑结构上成功环化为螺环铵结构，制备了主链螺环铵 PBI 阴离子交换膜。

实施例 10

主链聚苯并咪唑的合成同实施例 2，其中，乙二酸和对苯二酸换成间苯二酸。

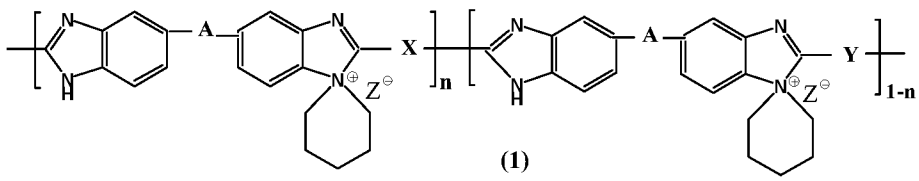
将 10 mol 合成的聚苯并咪唑在 NMP 中加热溶解得到 15 wt%溶液，加入 15 mol 二溴戊烷，在 45℃反应 15h。反应结束，倒入大量乙醇中，过滤，滤饼用去离子水洗 3 次，产物干燥，得到产物(1)。

将上述产物(1)溶解在 NMP 中配制 10 wt%溶液，抽真空 0.5 h，过滤，将滤液浇铸在洁净平板上铺膜，转入 60℃烘箱干燥。将制得的膜，浸入 1M NaOH 溶液中 24 h，取出后用水浸泡 24 h，取出烘干，得到双铵离子 PBI 阴离子膜。

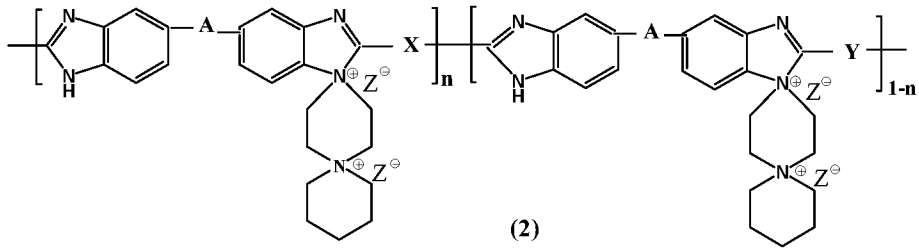
经测试，80℃时该双铵离子 PBI 阴离子膜的 OH^- 传导率为 40 mS/cm，该离子膜韧性好，在 80℃ 1 M 的 KOH 溶液中浸泡 1300 h 后，OH^- 离子传导率保持 84%。

权利要求书

1、一种杂环铵离子聚苯并咪唑，其特征在于，具有以下结构：



(1)

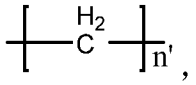


(2)

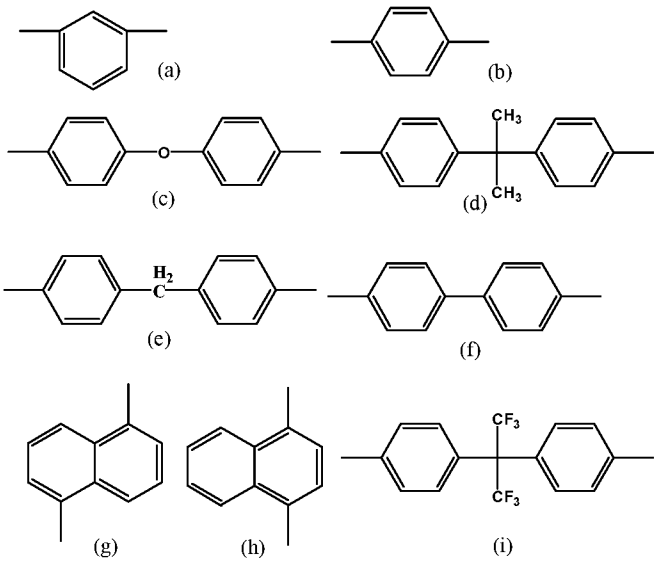
其中，n=0~0.8；

Z 是 Cl^-, Br^-,或 OH^-离子；

A 为单键、亚甲基-CH_2-，醚键-O-或羰基-CO-；

X 取以下结构：，其中 2≤n'≤18；

Y 具有以下结构：



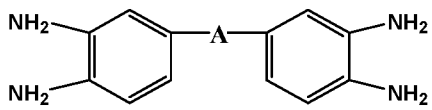
。

2、如权利要求 1 所述一种杂环铵离子聚苯并咪唑的制备方法，特征在于，包含以下步骤：

步骤 1，聚苯并咪唑的合成

所述聚苯并咪唑是由四胺单体(Ⅱ)和二酸单体(Ⅲ)通过溶液缩聚反应合成；

所述四胺单体(Ⅱ)的结构如下：

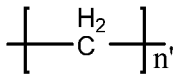


(Ⅱ)

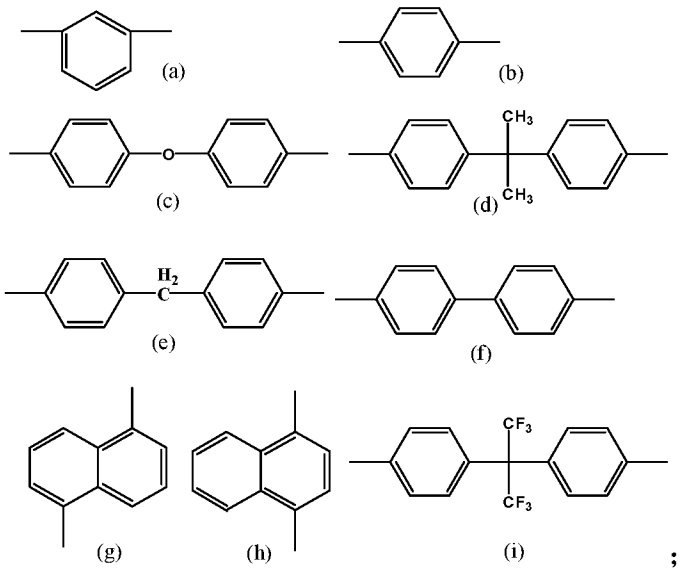
其中，A 为单键、亚甲基-CH_2-、醚键-O-或羰基-CO-；

所述二酸单体(Ⅲ)的结构如下：

HOOC-X-COOH 和 HOOC-Y-COOH

其中，X 取以下结构：，其中 2≤n'≤18；

Y 具有以下结构：



；

在带搅拌的反应器中加入多聚磷酸，在 N_2 保护下，加入四胺单体(Ⅱ)和等摩尔比的二酸单体(Ⅲ) HOOC-X-COOH 和 HOOC-Y-COOH，搅拌溶解，使单体Ⅱ和Ⅲ的总质量浓度为 1~20 wt%；升温到 90~140℃搅拌反应 0.5~10 h，然后升温到 140~160℃搅拌反应 0.5~10 h，升温到 160~190℃反应 8~30 h；聚合反应结束，将产物倒入大量去离子水中，加入过量 $NaHCO_3$，搅拌过夜；过滤，用去离子水洗聚合物直至中性；产物干燥，得到聚苯并咪唑；

步骤 2-1, 杂环铵离子聚苯并咪唑(1)的合成

将一定量聚苯并咪唑在溶剂 2 中加热溶解得到质量体积比浓度 0.5~10%溶液，加入二溴戊烷和碱性化合物 2，在 30~150℃反应 8~100 h；反应结束，倒入沉淀剂 1，过滤，滤饼用去离子水洗 3 次，产物干燥，得到杂环铵离子聚苯并咪唑(1)；

步骤 2-2, 杂环铵离子聚苯并咪唑(2)的合成

将一定量哌啶加入到含二卤代烷 P-（CH_2）$_m$-P 的溶剂 2 中，升温到 30~90℃搅拌反应 6~72h；反应结束，过滤，干燥得到 M'；

将一定量聚苯并咪唑在溶剂 2 中加热溶解得到 0.5~10wt%溶液，加入 M'，在 30~150℃反应 8~100 h；反应结束，倒入沉淀剂 1，过滤，滤饼用去离子水洗 3 次，产物干燥，得到杂环铵离子聚苯并咪唑(2)；其中，P 选自 Cl 或 Br 原子，0＜m≤6 的整数。

3、根据权利要求 2 所述的杂环铵离子聚苯并咪唑的制备方法，其特征在于，所述溶剂 1 是甲苯、甲醇、乙醇、二氯甲烷、四氢呋喃、乙腈、丙酮、乙酸乙酯、N，N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、N，N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮中的一种或几种的混合物；

所述溶剂 2 是甲苯、二氯甲烷、氯仿、N，N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、N，N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮中的一种或几种的混合物。

4、根据权利要求 2 所述的杂环铵离子聚苯并咪唑及的制备方法，其特征在于，步骤 2-1 中聚苯并咪唑与二溴戊烷的摩尔比是 0.1~1:1；

步骤 2-2 中，哌啶与二卤烷烃 P-（CH_2）$_m$-P 的摩尔比是 0.05~1:1;聚苯并咪唑与 M'的摩尔比是 0.1~1:1。

5、根据权利要求 2 所述的杂环铵离子聚苯并咪唑的制备方法，其特征在于，所述沉淀剂 1 是甲醇、乙醇、乙醚、乙酸乙酯、二氯甲烷、四氢呋喃、丙酮和水中的一种或几种的混合物；

所述碱性化合物 2 选自碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯，氢化钠、氢化锂中的一种或几种。

6、根据权利要求 2 所述的杂环铵离子聚苯并咪唑的制备方法，其特征在于，聚苯并咪唑的粘均分子量为 10,000~450,000g/mol，聚合度 n 为 20~1200。

7、一种杂环铵离子聚苯并咪唑阴离子交换膜的制备方法，其特征在于：
将权利要求 1 中杂环铵离子聚苯并咪唑(1)或杂环铵离子聚苯并咪唑(2) 在溶剂 3 中加热溶解配制 1~15 wt%溶液，过滤，将滤液浇铸在洁净平板上铺膜，转入烘箱干燥；将制得的膜，放入 1M NaOH 或 1M KOH 溶液中 24~48 h，取出后用水浸泡 24 h，取出烘干，得到杂环铵离子聚苯并咪唑阴离子交换膜(1)或杂环铵离子聚苯并咪唑阴离子交换膜(2)。

8、根据权利要求 7 所述的制备方法，特征在于，所述溶剂 3 选自是甲苯、甲醇、乙醇、二氯甲烷、四氢呋喃、乙腈、丙酮、乙酸乙酯、N，N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、N，N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮中的一种或几种的混合物。

9、如权利要求 1 所述杂环铵离子聚苯并咪唑作为电解质在燃料电池、液流电池、水电解、电渗析及膜分离中的应用。

10、如权利要求 7 或 8 所述的杂环铵离子聚苯并咪唑阴离子交换膜在燃料电池、液流电池、水电解、电渗析及膜分离领域的应用。

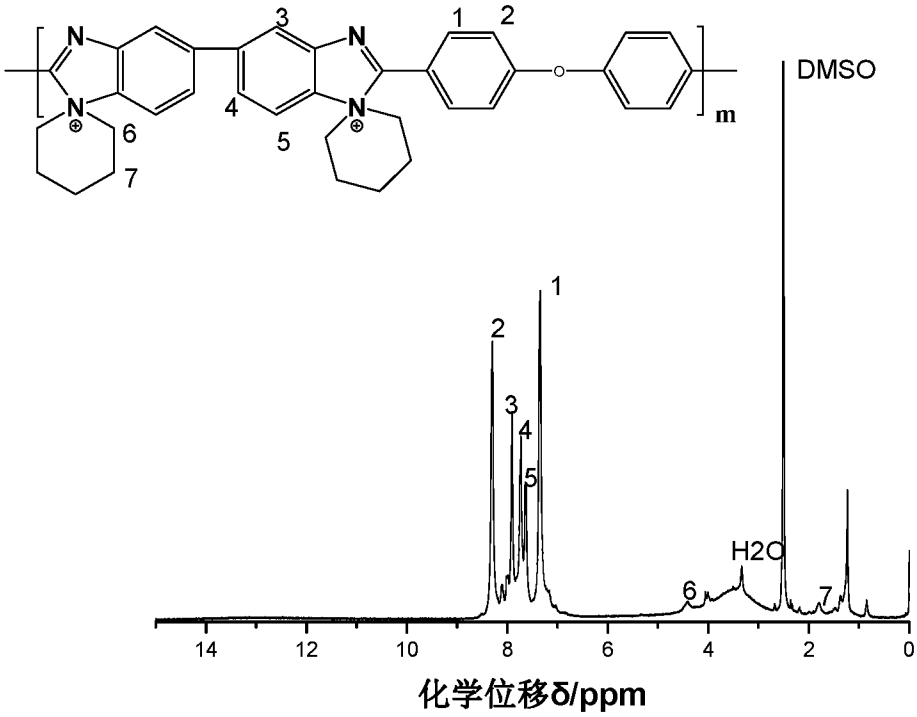


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2020/091453

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 73/18(2006.01)i; H01M 8/103(2016.01)i; H01M 8/1072(2016.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 73/-; H01M 8/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT; WPI; EPODOC; CNKI: 苯并咪唑, 交换膜, 季铵, 螺环, 氮杂环, 阴离子, 哌啶, 二溴戊烷, polybenzimidazole, PBI, ammonium, piperidine, spirocyclic, ion-exchange membrane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108586745 A (CHANGZHOU UNIVERSITY) 28 September 2018 (2018-09-28) claims 1-10	1-10
A	CN 108383993 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 10 August 2018 (2018-08-10) claims 1-7	1-10
A	CN 109742428 A (TAIYUAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 10 May 2019 (2019-05-10) Claims 1-6	1-10
A	WO 2011132152 A1 (BASF SE et al.) 27 October 2011 (2011-10-27) claims 1-15	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 August 2020	**20 August 2020**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088** **China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2020/091453

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 108586745 A	28 September 2018	CN 108586745 B	05 May 2020
CN 108383993 A	10 August 2018	CN 108383993 B	11 June 2019
CN 109742428 A	10 May 2019	None	
WO 2011132152 A1	27 October 2011	JP 2013525973 A	20 June 2013
		CN 102918693 A	06 February 2013
		EP 2561572 A1	27 February 2013
		EP 2561572 A4	05 March 2014
		KR 20130103665 A	24 September 2013

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2020/091453

A. 主题的分类

C08G 73/18(2006.01)i; H01M 8/103(2016.01)i; H01M 8/1072(2016.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08G 73/-; H01M 8/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNPAT;WPI;EPODOC;CNKI:苯并咪唑，交换膜，季铵，螺环，氮杂环，阴离子，哌啶，二溴戊烷，polybenzimidazole, PBI, ammonium, piperidine, spirocyclic, ion-exchange membrane

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 108586745 A (常州大学) 2018年 9月 28日 (2018-09-28) 权利要求1-10	1-10
A	CN 108383993 A (浙江大学) 2018年 8月 10日 (2018-08-10) 权利要求1-7	1-10
A	CN 109742428 A (太原理工大学) 2019年 5月 10日 (2019-05-10) 权利要求1-6	1-10
A	WO 2011132152 A1 (BASF SE等) 2011年 10月 27日 (2011-10-27) 权利要求1-15	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2020年 8月 6日	2020年 8月 20日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	尹巍巍
传真号 (86-10)62019451	电话号码 86-(10)-53962187

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2020/091453

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	108586745	A	2018年 9月 28日	CN	108586745	B	2020年 5月 5日
CN	108383993	A	2018年 8月 10日	CN	108383993	B	2019年 6月 11日
CN	109742428	A	2019年 5月 10日		无		
WO	2011132152	A1	2011年 10月 27日	JP	2013525973	A	2013年 6月 20日
				CN	102918693	A	2013年 2月 6日
				EP	2561572	A1	2013年 2月 27日
				EP	2561572	A4	2014年 3月 5日
				KR	20130103665	A	2013年 9月 24日