(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 107001623 B
(45)授权公告日 2019.03.05

(21)申请号 201580066214.1
(22)申请日 2015.12.04
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107001623 A
(43)申请公布日 2017.08.01
(30)优先权数据
10-2014-0173142 2014.12.04 KR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.06.05
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2015/013213 2015.12.04
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/089156 KO 2016.06.09
(73)专利权人 株式会社LG化学
地址 韩国首尔
(72)发明人 康爱德 柳昡旭 韩仲镇 金英弟 郑世喜 张容溱
(74)专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327
代理人 王楠楠 张云志
(51)Int.Cl.
C08G 65/40(2006.01)
C08J 5/22(2006.01)
H01M 8/10(2016.01)
H01M 8/18(2006.01)
C08L 71/10(2006.01)
(56)对比文件
WO 2006/132144 A1,2006.12.14,
US 2008/0114183 A1,2008.05.15,
US 2009/0163692 A1,2009.06.25,
EP 2209156 A1,2010.07.21,
审查员 李曦

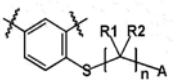
权利要求书4页 说明书17页 附图3页

(54)发明名称

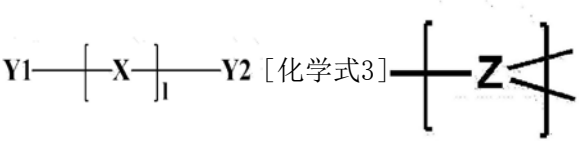
聚合物和包含该聚合物的聚合物电解质膜

(57)摘要

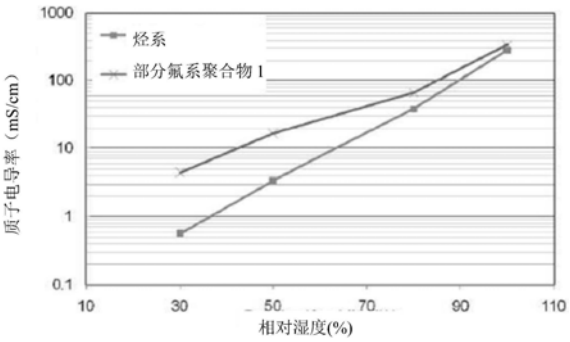
本说明书涉及一种聚合物电解质膜,包含:由化学式1表示的单元;以及由化学式2表示的化合物衍生的支化剂,或者由化学式3表示的支化剂。所述聚合物电解质膜容易形成亲水-疏水相分离结构并且能够用于燃料电池和/或氧化还原液流电池中。[化学式1]



[化学式2]



[化学式3]



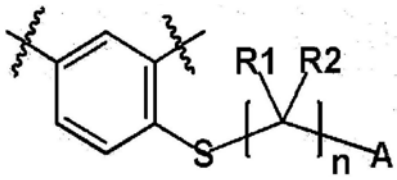
CN 107001623 B

1.一种无规聚合物,包含:

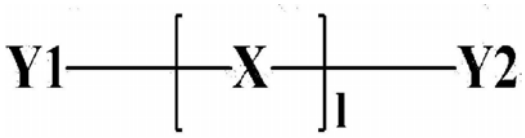
由下面的化学式1表示的单元;以及

由下面的化学式2表示的化合物衍生的支化剂,或者由下面的化学式3表示的支化剂:

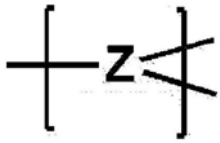
[化学式1]



[化学式2]



[化学式3]



其中,在化学式1至3中,

A是$-SO_3H$、$-SO_3^-M^+$、-COOH、$-COO^-M^+$、$-PO_3H_2$、$-PO_3H^-M^+$、$-PO_3^{2-}2M^+$、$-O(CF_2)_mSO_3H$、$-O(CF_2)_mSO_3^-M^+$、$-O(CF_2)_mCOOH$、$-O(CF_2)_mCOO^-M^+$、$-O(CF_2)_mPO_3H_2$、$-O(CF_2)_mPO_3H^-M^+$或$-O(CF_2)_mPO_3^{2-}2M^+$;

m是2至6的整数;

M是第1族元素;

R1和R2彼此相同或不同,并且各自独立地是卤素基团;

n是2至10的整数,2至10个括号中的结构彼此相同或不同;

X是S;O;CO;SO;SO_2;NR;或者,仅由碳和氢组成的烃基或氟系组合体,该氟系组合体是指烃基中的一部分或全部氢被氟取代;

l是0至10的整数;

当l为2以上时,两个以上的X彼此相同或不同;

Y1和Y2彼此相同或不同,并且各自独立地是NRR;被选自羟基和卤素基团的一个或两个以上的取代基取代的芳环;或者被选自羟基和卤素基团的一个或两个以上的取代基取代的脂肪族环;

R是被卤素基团取代的芳环;或被卤素基团取代的脂肪族环;

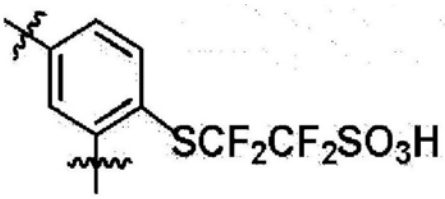
Z是三价有机基团。

2.根据权利要求1所述的无规聚合物,其中,A是$-SO_3H$或$-SO_3^-M^+$。

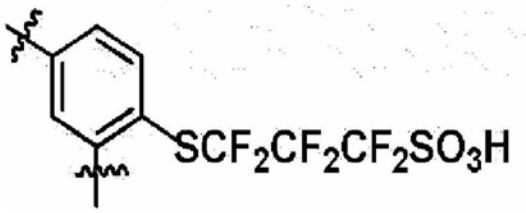
3.根据权利要求1所述的无规聚合物,其中,n是2至6的整数。

4.根据权利要求1所述的无规聚合物,其中,所述由化学式1表示的单元由下面的化学式1-1至1-9中的任意一种表示:

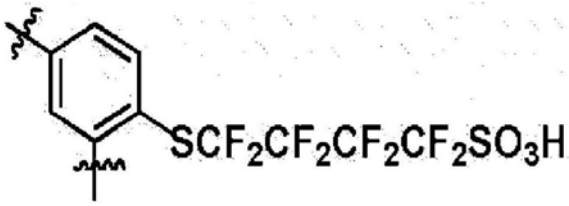
[化学式1-1]



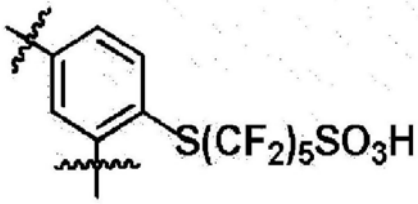
[化学式1-2]



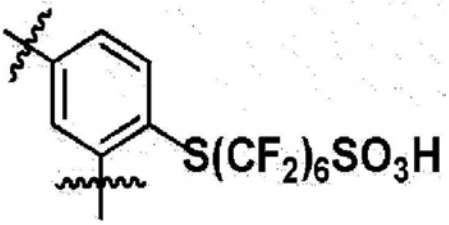
[化学式1-3]



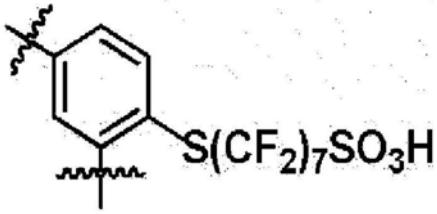
[化学式1-4]



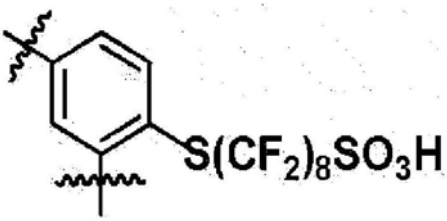
[化学式1-5]



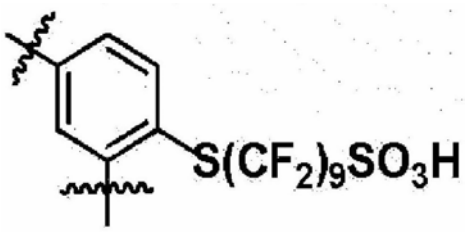
[化学式1-6]



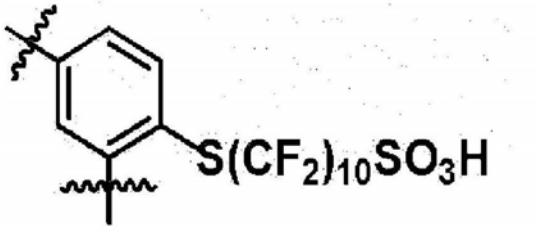
[化学式1-7]



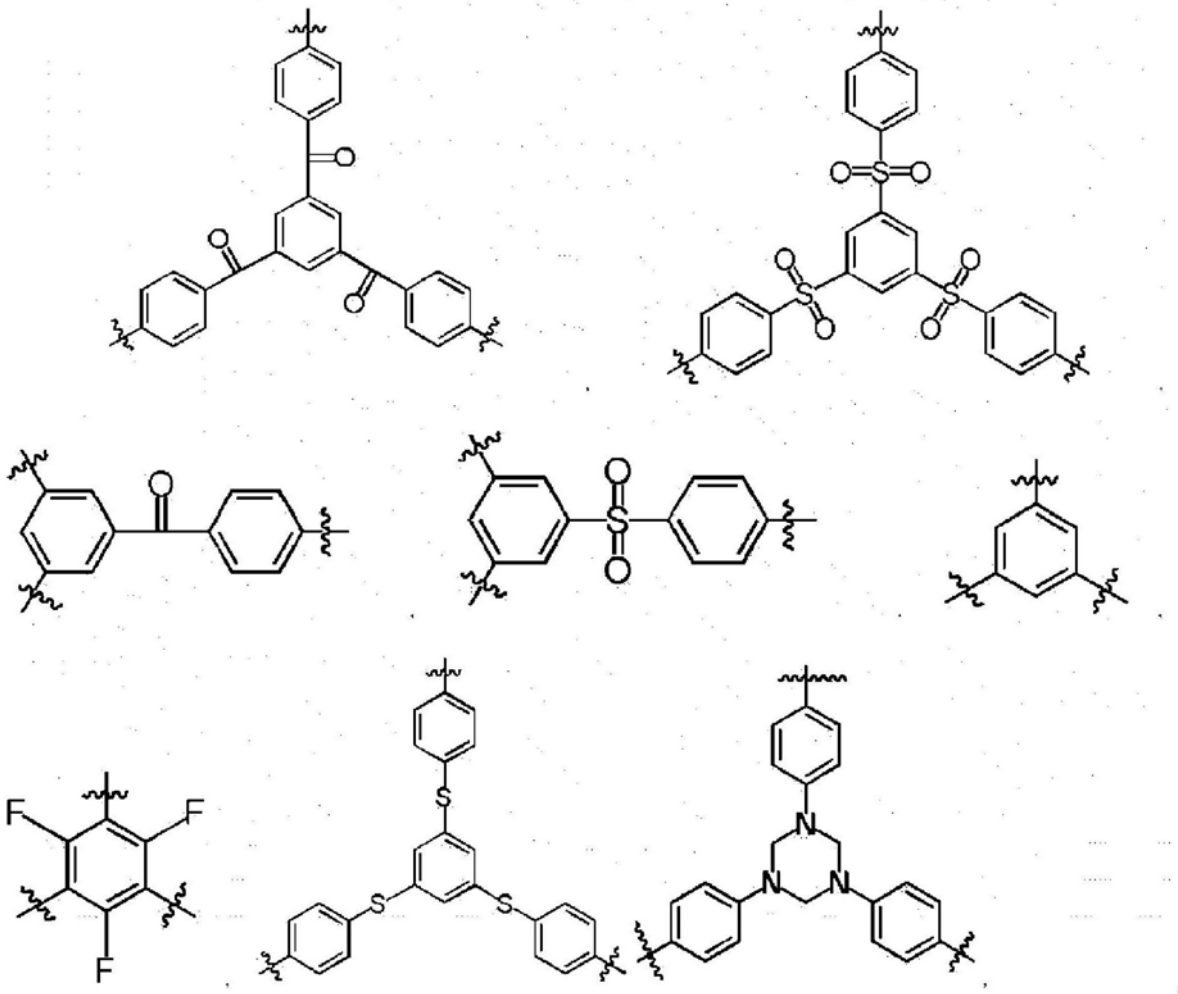
[化学式1-8]



[化学式1-9]



5.根据权利要求1所述的无规聚合物，其中，所述由化学式3表示的支化剂是下面结构中的任意一种：



6.根据权利要求1所述的无规聚合物，该无规聚合物的重均分子量为500g/mol至5,000,000g/mol。

7.一种聚合物电解质膜，包含权利要求1至6中的任意一项所述的无规聚合物。

8.一种增强膜,包含:

基板;以及

权利要求1至6中的任意一项所述的无规聚合物。

9.根据权利要求7所述的聚合物电解质膜,该聚合物电解质膜的离子电导率为0.01S/cm至0.5S/cm。

10.根据权利要求7所述的聚合物电解质膜,该聚合物电解质膜的离子交换容量(IEC)值为0.01mmol/g至5mmol/g。

11.一种膜电极组件,包括:

阳极;

阴极;以及

设置在所述阳极和所述阴极之间的权利要求7所述的聚合物电解质膜。

12.一种聚合物电解质型燃料电池,包括:

两个以上的权利要求11所述的膜电极组件;

堆叠体,该堆叠体包括设置在所述膜电极组件之间的双极板;

向所述堆叠体供应燃料的燃料供应单元;以及

向所述堆叠体供应氧化剂的氧化剂供应单元。

13.一种氧化还原液流电池,包括:

正极单元,该正极单元包括正极和正极液体电解液;

负极单元,该负极单元包括负极和负极液体电解液;以及

设置在所述正极单元和所述负极单元之间的权利要求7所述的聚合物电解质膜。

14.一种膜电极组件,包括:

阳极;

阴极;以及

设置在所述阳极和所述阴极之间的权利要求8所述的增强膜。

15.一种聚合物电解质型燃料电池,包括:

两个以上的权利要求14所述的膜电极组件;

堆叠体,该堆叠体包括设置在所述膜电极组件之间的双极板;

向所述堆叠体供应燃料的燃料供应单元;以及

向所述堆叠体供应氧化剂的氧化剂供应单元。

16.一种氧化还原液流电池,包括:

正极单元,该正极单元包括正极和正极液体电解液;

负极单元,该负极单元包括负极和负极液体电解液;以及

设置在所述正极单元和所述负极单元之间的权利要求8所述的增强膜。

聚合物和包含该聚合物的聚合物电解质膜

技术领域

[0001] 本申请要求于2014年12月4日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请No.10-2014-0173142的优先权和权益，该申请的全部内容通过引用并入本文中。

[0002] 本说明书涉及一种聚合物和包含该聚合物的聚合物电解质膜。

背景技术

[0003] 燃料电池是将燃料的化学能直接转换为电能的能量转换装置。换言之，燃料电池采用使用燃料气体和氧化剂，并且利用在燃料气体和氧化剂的氧化还原反应过程中产生的电子来产生电的发电方法。燃料电池的膜电极组件(MEA)是氢和氧发生电化学反应的部分，并且由阴极、阳极和电解质膜，即，离子传导电解质膜组成。

[0004] 氧化还原液流电池(氧化-还原液流电池)是一种通过包含在液体电解液中的活性物质被氧化和还原来充电和放电的系统，并且是将活性物质的化学能直接存储为电能的电化学存储装置。氧化还原液流电池的单元电池包括电极、电解质和离子交换膜(电解质膜)。

[0005] 由于它们较高的能量效率和污染物排放较低的环境友好性能，燃料电池和氧化还原液流电池已经作为下一代能源被研究和开发。

[0006] 燃料电池和氧化还原液流电池中的一个核心组成是能够进行阳离子交换的聚合物电解质膜，并且优选需要以下性能：1)优异的质子电导率，2)防止电解质穿过(crossover)，3)较高的耐化学性，4)强化的机械性能和/或4)较低的溶胀比。聚合物电解质膜分为氟系、部分氟系、烃系等，部分氟系聚合物电解质膜通过具有氟系主链而具有表现出优异的物理和化学稳定性以及较高的热稳定性的优点。此外，在部分氟系聚合物电解质膜中，如在氟系聚合物电解质膜中那样，阳离子转移官能团连接在氟系链的末端，因此，能够实现烃系聚合物电解质膜和氟系聚合物电解质膜两者的优点。

[0007] 然而，部分氟系聚合物电解质膜具有的问题在于，由于阳离子转移官能团的微相分离和聚集没有得到有效控制，因此阳离子电导率相对较低。因此，已经在通过控制磺酸基团的分布和微相分离来确保较高的阳离子电导率的方向上进行研究。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 韩国专利申请特许公开No.2003-0076057

发明内容

[0011] 技术问题

[0012] 本说明书旨在提供一种聚合物和包含该聚合物的聚合物电解质膜。

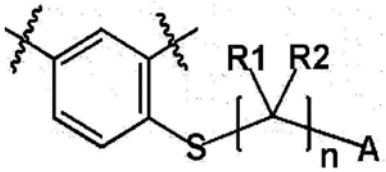
[0013] 技术方案

[0014] 本说明书的一个实施方案提供一种无规聚合物，包含：由下面的化学式1表示的单元；以及

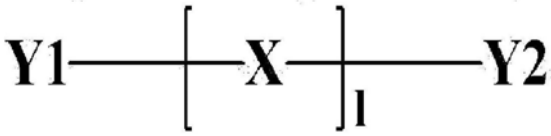
[0015] 由下面的化学式2表示的化合物衍生的支化剂，或者由下面的化学式3表示的支化

剂。

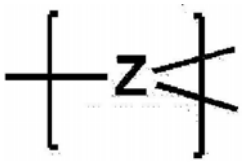
[0016] [化学式1]

[0017] 

[0018] [化学式2]

[0019] 

[0020] [化学式3]

[0021] 

[0022] 在化学式1至3中，

[0023] A是$-SO_3H$、$-SO_3^-M^+$、-COOH、$-COO^-M^+$、$-PO_3H_2$、$-PO_3H^-M^+$、$-PO_3^{2-}2M^+$、$-O(CF_2)_mSO_3H$、$-O(CF_2)_mSO_3^-M^+$、$-O(CF_2)_mCOOH$、$-O(CF_2)_mCOO^-M^+$、$-O(CF_2)_mPO_3H_2$、$-O(CF_2)_mPO_3H^-M^+$或$-O(CF_2)_mPO_3^{2-}2M^+$，

[0024] m是2至6的整数，

[0025] M是第1族元素，

[0026] R1和R2彼此相同或不同，并且各自独立地是卤素基团，

[0027] n是2至10的整数，这2至10个括号中的结构彼此相同或不同，

[0028] X是S；O；CO；SO；SO_2；NR；烃系或氟系组合体，

[0029] 1是0至10的整数，

[0030] 当1为2以上时，两个以上的X彼此相同或不同，

[0031] Y1和Y2彼此相同或不同，并且各自独立地是NRR；被选自羟基和卤素基团的一个或两个以上的取代基取代的芳环；或者被选自羟基和卤素基团的一个或两个以上的取代基取代的脂肪族环；

[0032] R是被卤素基团取代的芳环；或被卤素基团取代的脂肪族环，

[0033] Z是三价有机基团。

[0034] 本说明书的一个实施方案提供一种包含所述聚合物的聚合物电解质膜。

[0035] 本说明书的一个实施方案提供一种增强膜，包含：基板；以及所述聚合物。

[0036] 本说明书的一个实施方案提供一种膜电极组件，包括：阳极；阴极；以及设置在阳极和阴极之间的上述聚合物电解质膜。

[0037] 本说明书的一个实施方案提供一种膜电极组件，包括：阳极；阴极；以及设置在阳极和阴极之间的上述增强膜。

[0038] 本说明书的一个实施方案提供一种聚合物电解质型燃料电池，包括：两个以上的上述膜电极组件；堆叠体，该堆叠体包括设置在膜电极组件之间的双极板；向堆叠体供应燃

料的燃料供应单元;以及向堆叠体供应氧化剂的氧化剂供应单元。

[0039] 本说明书的一个实施方案提供一种氧化还原液流电池,包括:正极单元,该正极单元包括正极和正极液体电解液;负极单元,该负极单元包括负极和负极液体电解液;以及设置在正极单元和负极单元之间的上述聚合物电解质膜。

[0040] 最后,本说明书的一个实施方案提供一种氧化还原液流电池,包括:正极单元,该正极单元包括正极和正极液体电解液;负极单元,该负极单元包括负极和负极液体电解液;以及设置在正极单元和负极单元之间的上述增强膜。

[0041] 有益效果

[0042] 根据本说明书的一个实施方案的包含聚合物的聚合物电解质膜容易形成亲水-疏水相分离结构。

[0043] 此外,通过控制所述相分离结构,所述聚合物电解质膜在聚合物电解质膜中有效地形成亲水通道。

[0044] 所述聚合物电解质膜还具有优异的质子电导率。因此,包括所述聚合物电解质膜的燃料电池和/或氧化还原液流电池实现较高的性能。

附图说明

[0045] 图1是示出燃料电池的发电原理的示意图;

[0046] 图2是示意性地示出氧化还原液流电池的一个实施方案的图;

[0047] 图3是示意性地示出燃料电池的一个实施方案的图;

[0048] 图4是示出一个实施例和一个比较例的离子电导率的图;

[0049] 图5是示出反应性随着本公开的聚合物的键合位置而变化的图。

[0050] [附图标记]

[0051] 100:电解质膜

[0052] 200a:阳极

[0053] 200b:阴极

[0054] 10、20:槽

[0055] 11、21:泵

[0056] 31:电解质膜

[0057] 32:正极单元

[0058] 33:负极单元

[0059] 41:正极液体电解液

[0060] 42:负极液体电解液

[0061] 60:堆叠体

[0062] 70:氧化剂供应单元

[0063] 80:燃料供应单元

[0064] 81:燃料槽

[0065] 82:泵

具体实施方式

[0066] 下文中，将更详细地描述本说明书。

[0067] 在本说明书中，除非另有特别说明，否则，特定部分“包含”特定组分的描述是指能够进一步包含其它组分，而不排除其它组分。

[0068] 本说明书的一个实施方案提供一种无规聚合物，包含：由下面的化学式1表示的单元；以及由下面的化学式2表示的化合物衍生的支化剂，或者由下面的化学式3表示的支化剂。

[0069] 在本说明书中，使用S原子作为化学式1中的[ ]结构和苯环的连接体。在这种情况下，通过S原子连接的-[CR1R2]$_n$-A的吸电子特性使得聚合物容易形成，并且可以提供稳定的聚合物。

[0070] 在本说明书的一个实施方案中，R1和R2彼此相同或不同，并且各自独立地是卤素基团。具体地，R1和R2可以各自独立地选自F、Cl、Br和I。

[0071] 当聚合物电解质膜中包含本说明书的包含由化学式1表示的单元的聚合物，并且化学式1的R1和R2是卤素基团时，具有的优点为，电子被顺利地吸引，从而促进氢离子迁移，并且聚合物电解质膜的结构增强。具体地，根据本说明书的一个实施方案，当R1和R2为氟时，所述优点可以最大化。

[0072] 在本说明书的一个实施方案中，n是2至10的整数。在本说明书的另一实施方案中，n是2至6的整数。

[0073] 根据本说明书的一个实施方案，在包含化学式1的单元的单体中，n的数目可以控制。在这种情况下，可以控制括号中的结构的长度，从而起到促进聚合物电解质膜的相分离的作用，并且可以促进聚合物电解质膜的氢离子迁移。

[0074] 在本说明书的一个实施方案中，n是2。

[0075] 在另一实施方案中，n是3。

[0076] 在另一实施方案中，n是4。

[0077] 在另一实施方案中，n是5。

[0078] 在另一实施方案中，n是6。

[0079] 在另一实施方案中，n是7。

[0080] 在本说明书的一个实施方案中，n是8。

[0081] 在另一实施方案中，n是9。

[0082] 在本说明书的一个实施方案中，n是10。

[0083] 在本说明书的一个实施方案中，A是-SO_3H或-$SO_3^-M^+$。

[0084] 在另一实施方案中，A是-SO_3H。

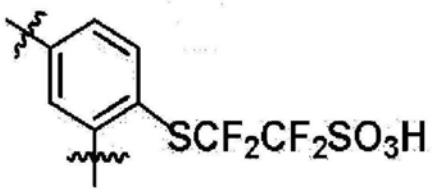
[0085] 如上所述，当化学式1中的A是-SO_3H或-$SO_3^-M^+$时，可以形成化学稳定的聚合物。

[0086] 在本说明书的一个实施方案中，M是第1族元素。

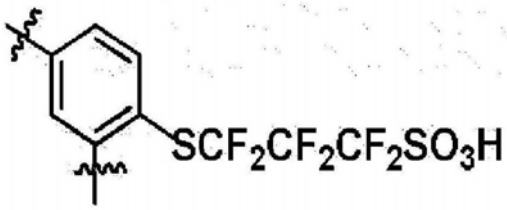
[0087] 在本说明书中，第1族元素可以是Li、Na或K。

[0088] 在本说明书的一个实施方案中，由化学式1表示的单元由下面化学式1-1至1-9中的任意一种表示。

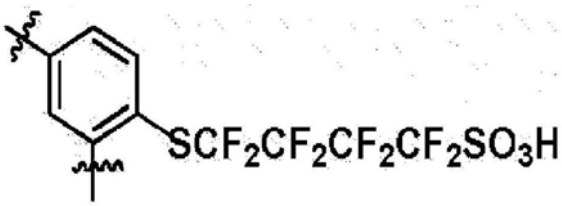
[0089] [化学式1-1]

[0090] 

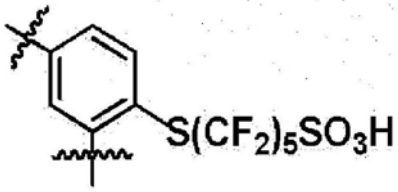
[0091] [化学式1-2]

[0092] 

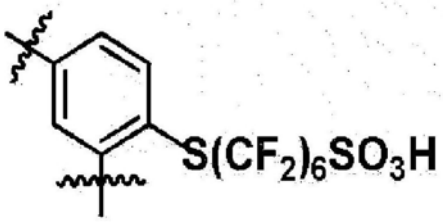
[0093] [化学式1-3]

[0094] 

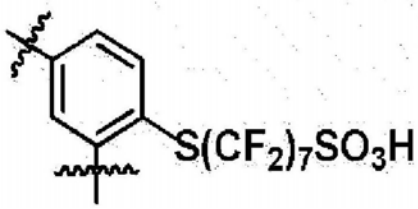
[0095] [化学式1-4]

[0096] 

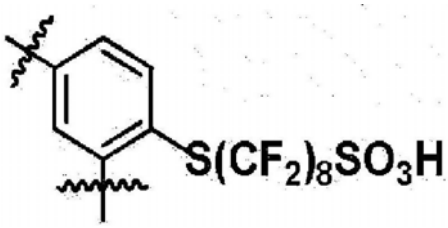
[0097] [化学式1-5]

[0098] 

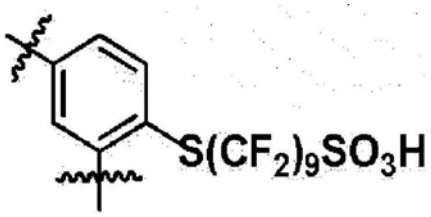
[0099] [化学式1-6]

[0100] 

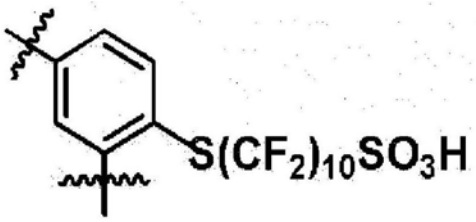
[0101] [化学式1-7]

[0102] 

[0103] [化学式1-8]

[0104] 

[0105] [化学式1-9]

[0106] 

[0107] 在本说明书的一个实施方案中,所述聚合物是无规聚合物。在这种情况下,可以使用简单的聚合方法得到具有较高的分子量的聚合物。

[0108] 在本说明书的一个实施方案中,所述聚合物包含0.001重量%至10重量%的由化学式1表示的单元。

[0109] 在本说明书的一个实施方案中,由化学式2表示的化合物衍生的支化剂或者由化学式3表示的支化剂的含量为0.001重量%至10重量%。在这种情况下,由化学式1表示的单元和/或与由化学式1表示的单元不同的单元的含量为80重量%至99.8重量%。

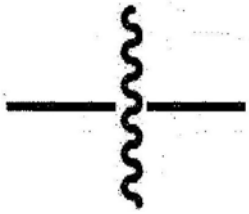
[0110] 在本说明书中,与由化学式1表示的单元不同的单元可以选自提高聚合物的机械强度的单元,对其类型没有限制,只要它是能够提高机械强度的单元即可。

[0111] 根据本说明书的一个实施方案的由化学式1表示的单元起到控制隔膜的离子电导率的作用。

[0112] 在本说明书的一个实施方案中,无规聚合物包含支化剂。本说明书中的支化剂起到连接聚合物链或使聚合物链交联的作用。

[0113] 在本说明书中的包含支化剂的聚合物中,支化剂可以直接形成聚合物的主链,并且可以提高薄膜的机械一体化程度。

[0114] 下面描述本说明书的取代基的实例,然而,所述取代基不限于此。

[0115] 在本说明书中,指结合至相邻的取代基或聚合物的主链。

[0116] 在本说明书中,“衍生”指当化合物的键断裂或取代基脱落时产生新键,由化合物衍生的单元可以指连接至聚合物主链的单元。所述单元可以通过包含在聚合物的主链中而形成聚合物。

[0117] 具体地,在本说明书中,当在各个Y1和Y2(被卤素基团取代的芳环;或被卤素基团取代的脂肪族环)中,卤素基团从芳环或脂肪族环上脱落时,由化学式2的化合物衍生的支化剂可以用作支化剂。具体地,当两个以上卤素基团脱落时,本说明书中的由化学式2的化

合物衍生的支化剂可以在聚合物中用作支化剂。

[0118] 术语“取代”指化合物中键合至碳原子的氢原子变为另一取代基，对取代的位置没有限制，只要是氢原子被取代的位置，即，取代基可以进行取代的位置即可，并且当两个以上取代基进行取代时，这两个以上取代基可以彼此相同或不同。

[0119] 在本说明书中，烃系指仅由碳和氢组成的有机化合物，包括直链、支链、环状烃等，但是不限于此。此外，可以包括单键、双键或三键，然而，烃系不限于此。

[0120] 在本说明书中，烃系可以指CH_2。

[0121] 在本说明书中，氟系组合体指烃系中的一部分或全部碳-氢键被氟取代。

[0122] 在本说明书中，芳环可以是芳族烃环或芳族杂环，并且可以是单环或多环。

[0123] 具体地，芳族烃环的实例可以包括：单环芳基，如苯基、联苯基和三联苯基；以及多环芳基，如萘基、联萘基、蒽基、菲基、芘基、苝基、并四苯基、䓛基、苯并菲基和荧蒽基，但是不限于此。

[0124] 在本说明书中，芳族杂环指在芳族烃环中包含一个以上杂原子如O、S、N和Se代替碳原子的结构。其具体实例可以包括：噻吩基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、噻唑基、噁唑基、噁二唑基、三唑基、吡啶基、联吡啶基、嘧啶基、三嗪基、三唑基、吖啶基、哒嗪基、吡嗪基、喹啉基、喹唑啉基、喹噁啉基、酞嗪基、吡啶并嘧啶基、吡啶并吡嗪基、吡嗪并吡嗪基、异喹啉基、吲哚基、咔唑基、苯并噁唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并咔唑基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、苯并呋喃基、邻二氮杂菲基、噻唑基、异噁唑基、噁二唑基、噻二唑基、苯并噻唑基、吩噻嗪基、二苯并呋喃基等，但是不限于此。

[0125] 在本说明书中，脂肪族环可以是脂肪族烃环或脂肪族杂环，并且可以是单环或多环。脂肪族环的实例可以包括环戊基、环己基等，但是不限于此。

[0126] 在本说明书中，有机基团可以包括烷基、烯基、环烷基、环烯基、芳基、芳烷基等。这种有机基团可以在有机基团中包含键或除了烃基之外的取代基如杂原子。此外，有机基团可以是直链、支链或环状中的任意一种。

[0127] 在本说明书中，三价有机基团指在有机化合物中具有3个结合位点的三价基团。

[0128] 另外，有机基团可以形成环状结构，并且可以形成包含杂原子的键，只要其不损害本公开的效果即可。

[0129] 具体地，可以包含含有杂原子如氧原子、氮原子和硅原子的键。其具体实例可以包括：醚键、硫醚键、羰基键、硫代羰基键、酯键、酰胺键、氨基甲酸酯键、亚氨基键(-N＝C(-A)-、-C(＝NA)-：A表示氢原子或有机基团)、碳酸酯键、磺酰基键、亚磺酰基键、偶氮键等，但是不限于此。

[0130] 环状结构的实例可以包括上述芳环、脂肪族环等，并且环状结构可以是单环或多环。

[0131] 在本说明书中，烷基可以是直链或支链，尽管对其没有特别地限制，碳原子数优选为1至50。烷基的具体实例可以包括：甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基等，但是不限于此。

[0132] 在本说明书中，烯基可以是直链或支链，尽管对其没有特别地限制，碳原子数优选为2至40。烯基的具体实例可以包括：乙烯基、1-丙烯基、异丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、3-甲基-1-丁烯基、1,3-丁二烯基、烯丙基、1-苯基

乙烯-1-基、2-苯基乙烯-1-基、2,2-二苯基乙烯-1-基、2-苯基-2-(萘-1-基)乙烯-1-基、2,2-双(二苯-1-基)乙烯-1-基、芪基(stilbenyl group)、苯乙烯基等,但是不限于此。

[0133] 在本说明书中,对环烷基没有特别地限制,但是优选具有3至60个碳原子,特别地,可以包括环戊基、环己基等,但是不限于此。

[0134] 在本说明书的一个实施方案中,l为3以上。

[0135] 在本说明书的一个实施方案中,X是S。

[0136] 在另一实施方案中,X是卤代烷基。

[0137] 在另一实施方案中,X是CH_2。

[0138] 在本说明书的另一实施方案中,X是NR。

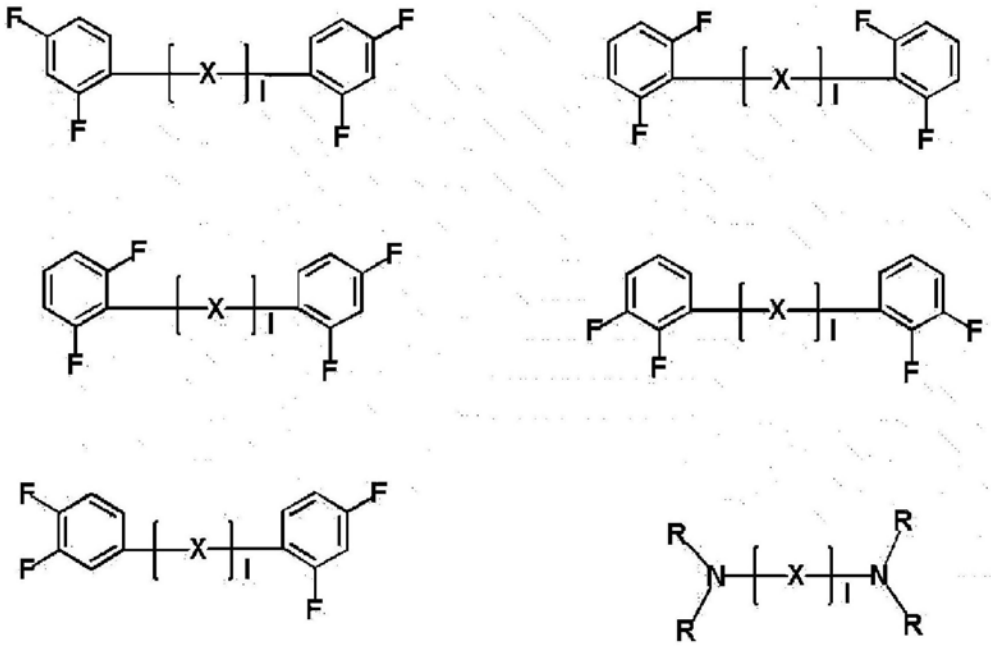
[0139] 在本说明书的一个实施方案中,Y1和Y2彼此相同或不同,并且各自独立地是卤素取代的芳环。

[0140] 在本说明书的一个实施方案中,Y1和Y2彼此相同或不同,并且各自独立地是氟取代的芳族烃环。

[0141] 在本说明书的一个实施方案中,Y1和Y2彼此相同或不同,并且各自独立地是NRR。

[0142] 在另一实施方案中,Y1和Y2各自是氟取代的苯基。具体地,包括2,4-苯基、2,6-苯基、2,3-苯基、3,4-苯基等,然而,Y1和Y2不限于此。

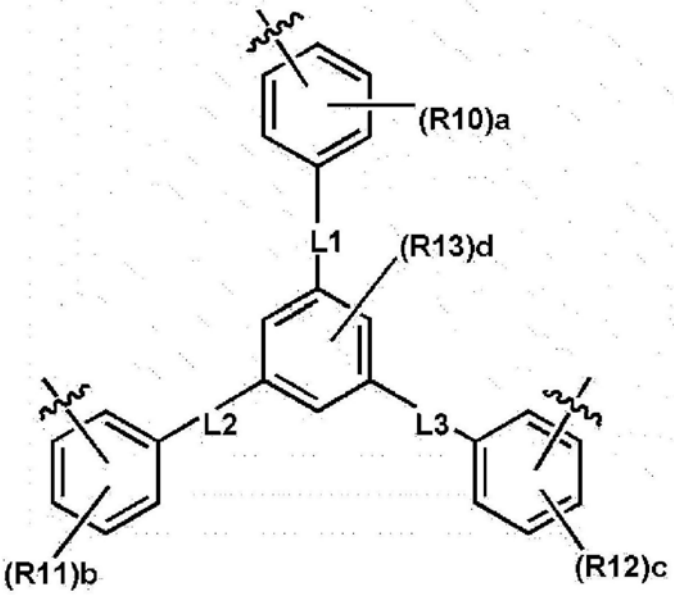
[0143] 在本说明书的一个实施方案中,由化学式2表示的化合物可以由下面结构中的任意一种表示。

[0144] 

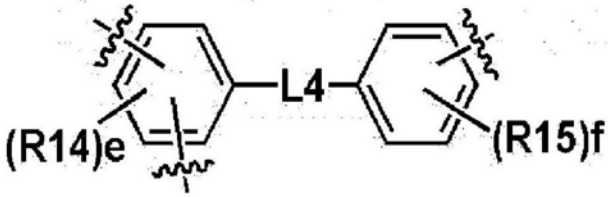
[0145] 在所述结构中,X、l和R的定义与化学式2中的定义相同。

[0146] 根据本说明书的一个实施方案,化学式3中的Z可以由下面化学式3-1至3-4中的任意一种表示。

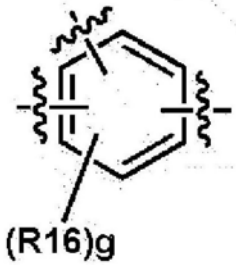
[0147] [化学式3-1]

[0148] 

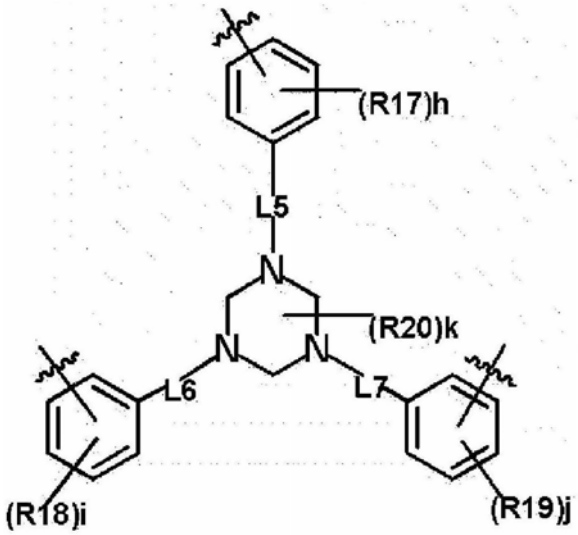
[0149] [化学式3-2]

[0150] 

[0151] [化学式3-3]

[0152] 

[0153] [化学式3-4]

[0154] 

[0155] 在化学式3-1至3-4中，

[0156] L1至L7彼此相同或不同，并且各自独立地是直接键、-S-、-O-、-CO-或-SO_2-，

[0157] R10至R20彼此相同或不同，并且各自独立地是氢；氘；卤素基团；氰基；腈基；硝基；羟基；取代或未取代的烷基；取代或未取代的环烷基；取代或未取代的烷氧基；取代或未取代的烯基；取代或未取代的芳基；或者取代或未取代的杂芳基，

[0158] a、b、c、f、h、i和j各自是1至4的整数，

[0159] d、e和g各自是1至3的整数，

[0160] k是1至6的整数，

[0161] 当a、b、c、d、e、f、g、h、i、j和k各自是2以上的整数时，两个以上括号中的结构彼此相同或不同。

[0162] 在本说明书的一个实施方案中，L1是CO。

[0163] 在另一实施方案中，L1是SO_2。

[0164] 在另一实施方案中，L1是S。

[0165] 在另一实施方案中，L2是CO。

[0166] 在另一实施方案中，L2是SO_2。

[0167] 在另一实施方案中，L2是S。

[0168] 在本说明书的一个实施方案中，L3是CO。

[0169] 在另一实施方案中，L3是SO_2。

[0170] 在另一实施方案中，L3是S。

[0171] 在本说明书的一个实施方案中，L4是CO。

[0172] 在另一实施方案中，L4是SO_2。

[0173] 在本说明书的一个实施方案中，L5是直接键。

[0174] 在另一实施方案中，L6是直接键。

[0175] 在本说明书的一个实施方案中，L7是直接键。

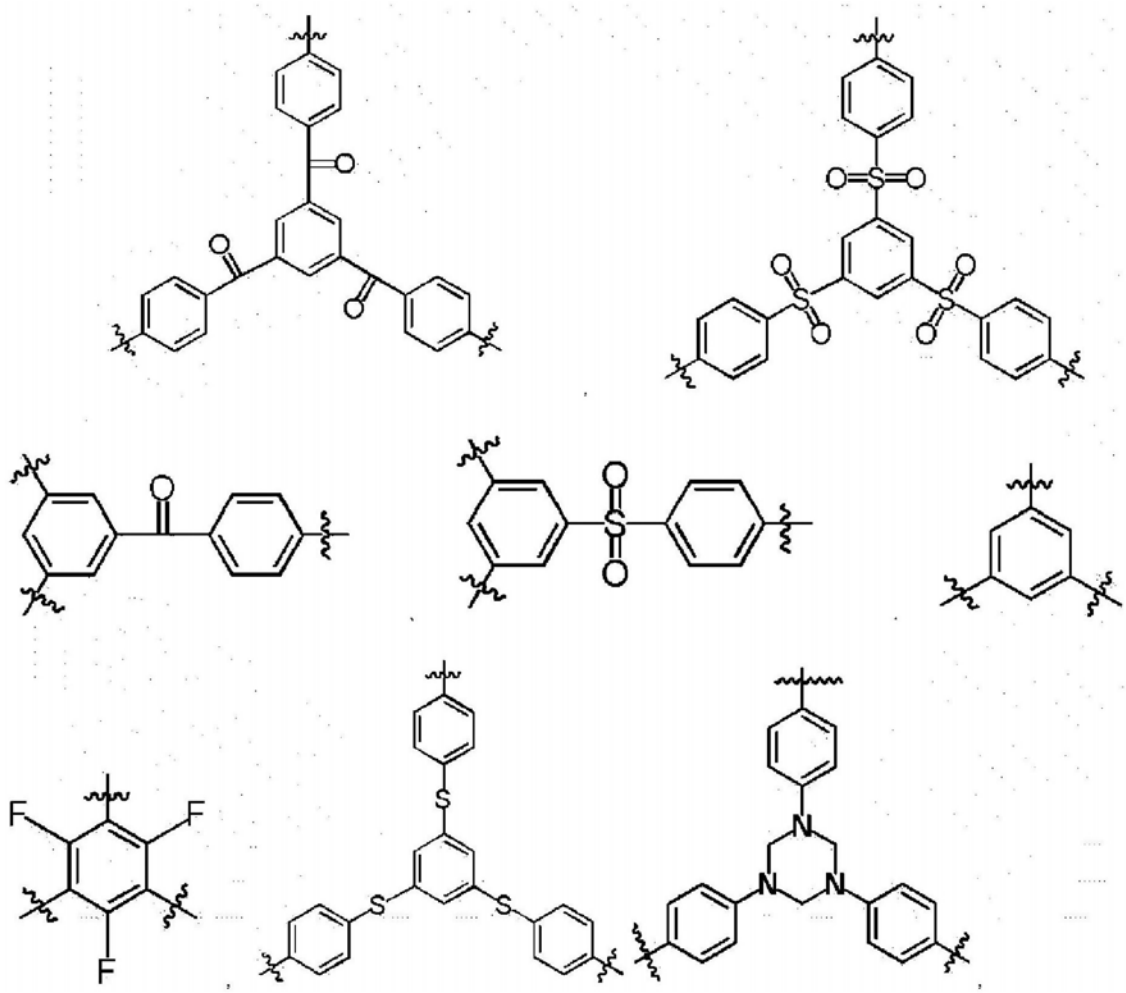
[0176] 在本说明书的一个实施方案中，R10至R20是氢。

[0177] 在本说明书的一个实施方案中，R16是卤素基团。

[0178] 在另一实施方案中，R16是氟。

[0179] 另外，在本说明书的一个实施方案中，由化学式3表示的支化剂可以由下面结构中的任意一种表示。

[0180]



[0181] 在本说明书的一个实施方案中，聚合物的重均分子量为500g/mol至5,000,000g/mol。当聚合物的重均分子量在上述范围内时，包含所述聚合物的电解质膜的机械性能不降低，并且保持适当的聚合物溶解度，因此，可以容易地制备电解质膜。

[0182] 另外，本说明书的一个实施方案提供一种包含上述聚合物的聚合物电解质膜。

[0183] 当包含根据本说明书的一个实施方案的包含由化学式1表示的单元的聚合物时，得到较高的机械强度和较高的离子电导率，并且可以容易地实现电解质膜的相分离。

[0184] 在本说明书中，“电解质膜”是能够交换离子的膜，并且包括膜、离子交换膜、离子迁移膜、离子传导膜、隔膜、离子交换隔膜、离子迁移隔膜、离子传导隔膜、离子交换电解质膜、离子迁移电解质膜、离子传导电解质膜等。

[0185] 除了包含含有由化学式1表示的单元的聚合物之外，根据本说明书的一个实施方案的聚合物电解质膜可以使用本领域已知的材料和/或方法制备。

[0186] 根据本说明书的一个实施方案，聚合物电解质膜的离子电导率为0.01S/cm至0.5S/cm。在另一实施方案中，聚合物电解质膜的离子电导率大于或等于0.01S/cm且小于或等于0.3S/cm。

[0187] 在本说明书的一个实施方案中，可以在加湿条件下测量聚合物电解质膜的离子电导率。本说明书中的加湿条件可以指相对湿度(RH)为10％至100％。

[0188] 另外，在本说明书的一个实施方案中，聚合物电解质膜的离子交换容量(IEC)值为

0.01mmol/g至5mmol/g。当聚合物电解质膜的离子交换容量值在上述范围内时，在聚合物电解质膜中形成离子通道，并且聚合物可以表现出离子传导性。

[0189] 在本说明书的一个实施方案中，聚合物电解质膜的厚度为1μm至500μm。具有上述厚度范围的聚合物电解质膜降低电短路和电解质物质穿过(crossover)，并且可以表现出优异的阳离子传导性能。当厚度变得太低时，氢离子容易交换，然而，会产生诸如机械强度减弱和/或钒离子迁移增加的问题。在上述范围内，可以保持适当的机械强度，同时容易地交换氢离子。

[0190] 本说明书的一个实施方案提供一种增强膜，包含：基板；以及上述聚合物。

[0191] 在本说明书的一个实施方案中，“增强膜”作为能够交换离子的膜，是一种包含基板、增强物质的电解质膜，并且可以指包含基板的膜、离子交换膜、离子迁移膜、离子传导膜、隔膜、离子交换隔膜、离子迁移隔膜、离子传导隔膜、离子交换电解质膜、离子迁移电解质膜、离子传导电解质膜等。

[0192] 在本说明书中，基板可以指具有三维网状结构的支撑体，包含基板和聚合物的增强膜可以指聚合物包含在基板的一个表面、与该一个表面相对的表面以及基板内部的孔区域的至少一部分中。换言之，本说明书的增强膜可以以设置为聚合物浸渍在基板中的形式。

[0193] 所述聚合物与上面描述的相同。

[0194] 与氟系隔膜相比，烃系离子迁移隔膜具有离子迁移能力较差的问题，并且耐化学性较弱。因此，通过包含含有由化学式1表示的单元的聚合物，根据本说明书的一个实施方案的增强膜具有较高的机械强度和较高的离子电导率，并且可以容易地实现增强膜的相分离。

[0195] 另外，通过包含基板，根据本说明书的一个实施方案的增强膜提高耐化学性和耐久性，从而提高设备的使用寿命。

[0196] 在本说明书的一个实施方案中，选择聚丙烯(PP)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚乙烯(PE)和聚偏二氟乙烯(PVDF)中的一种或两种类型作为基板。

[0197] 在本说明书的一个实施方案中，相对于100重量份的增强膜，聚合物的含量为10重量份至99重量份。

[0198] 在另一实施方案中，相对于100重量份的增强膜，聚合物的含量为10重量份至99重量份，基板的含量为1重量份至90重量份。随着基板的含量的增加，钒离子穿过会降低，随着聚合物的含量的增加，电池性能会提高。

[0199] 因此，当根据本说明书的一个实施方案的基板和聚合物的含量在上述范围内时，可以降低钒离子穿过，同时保持电池性能。

[0200] 根据本说明书的一个实施方案，增强膜的离子电导率大于或等于0.001S/cm且小于或等于0.5S/cm。在另一实施方案中，增强膜的离子电导率大于或等于0.001S/cm且小于或等于0.3S/cm。

[0201] 在本说明书中，离子电导率可以在与上面描述的相同的条件下测量。

[0202] 另外，在本说明书的一个实施方案中，增强膜的离子交换容量(IEC)值为0.01mmol/g至5.0mmol/g。当增强膜的离子交换容量值在上述范围内时，在增强膜中形成离子通道，并且聚合物可以表现出离子传导性。

[0203] 在本说明书的一个实施方案中，增强膜的厚度为0.01μm至10,000μm。具有上述厚

度范围的增强膜降低电短路和电解质材料穿过，并且可以表现出优异的阳离子传导性。

[0204] 本说明书的一个实施方案还提供一种增强膜的制备方法，包括：制备基板；以及将基板浸渍在包含由化学式1表示的单元的聚合物中。

[0205] 在本说明书中，浸渍指聚合物渗透进基板中。本说明书中的浸渍可以通过将基板浸入聚合物中、进行槽模涂布、棒铸造等来进行。

[0206] 在本说明书中，浸渍可以通过诸如浸涂或浸渍法的方式来实现。

[0207] 在本说明书的一个实施方案中，增强膜可以具有方向性。具体地，在本说明书的一个实施方案中，可以通过单轴取向或双轴取向制备基板，通过取向得到的基板的方向性可以决定增强膜的方向性。因此，根据本说明书的一个实施方案的增强膜可以在纵向(MD)上和垂直于纵向(MD)的方向上具有方向性，并且根据方向性，增强膜可以表现出物理性能如应力和伸长率的差异。

[0208] 本说明书的一个实施方案还提供一种增强膜的制备方法，包括：制备基板；以及将基板浸入聚合物中。

[0209] 在本说明书中，基板和聚合物与上面描述的相同。

[0210] 本说明书的一个实施方案还提供一种膜电极组件，包括：阳极；阴极；以及设置在阳极和阴极之间的上述聚合物电解质膜。

[0211] 本说明书的一个实施方案还提供一种膜电极组件，包括：阳极；阴极；以及设置在阳极和阴极之间的上述增强膜。

[0212] 膜电极组件(MEA)指发生燃料与空气的电化学催化反应的电极(阴极和阳极)与发生氢离子迁移的聚合物膜的组件，并且是电极(阴极和阳极)和电解质膜粘接的单一组合单元。

[0213] 本说明书的膜电极组件具有阳极的催化剂层和阴极的催化剂层与电解质膜接触的形式，并且可以使用本领域中已知的常规方法制备。作为一个实例，可以通过在100℃至400℃下将阴极、阳极、以及位于阴极和阳极之间的电解质膜热压合，同时使它们粘合在一起来制备膜电极组件。

[0214] 阳极可以包括阳极催化剂层和阳极气体扩散层。阳极气体扩散层又可以包括阳极微孔层和阳极基板。

[0215] 阴极可以包括阴极催化剂层和阴极气体扩散层。阴极气体扩散层又可以包括阴极微孔层和阴极基板。

[0216] 图1是示意性地示出燃料电池的发电原理的图，在燃料电池中，最基本的发电单元是膜电极组件(MEA)，膜电极组件由电解质膜(100)以及在电解质膜(100)的两侧形成的阳极(200a)和阴极(200b)电极组成。当参照示出燃料电池的发电原理的图1时，在阳极(200a)中发生燃料如氢、甲醇或烃(如丁烷)的氧化反应以产生氢离子(H^+)和电子(e^-)，并且氢离子通过电解质膜(100)迁移至阴极(200b)。在阴极(200b)中，通过由电解质膜(100)迁移的氢离子、氧化剂(如氧气)和电子的反应生成水。电子通过这样的反应迁移至外部电路。

[0217] 阳极催化剂层是燃料发生的氧化反应的位置，可以优选使用选自铂、钌、锇、铂-钌合金、铂-锇合金、铂-钯合金和铂-过渡金属合金的催化剂。阴极催化剂层是氧化剂发生还原反应的位置，可以优选使用铂或铂-过渡金属合金作为催化剂。催化剂可以直接使用，或者可以负载在碳类载体上使用。

[0218] 可以使用本领域已知的常规方法来进行引入催化剂层的工艺，例如，可以将催化剂油墨直接涂布在电解质膜上，或者可以将催化剂油墨涂布在气体扩散层上来形成催化剂层。此处，对催化剂油墨的涂布方法没有特别地限制，可以使用喷涂方法、流延成型方法、丝网印刷方法、刮刀涂布方法、模涂布方法、旋转涂布方法等。催化剂油墨可以代表性地由催化剂、聚合物离子交联聚合物和溶剂组成。

[0219] 气体扩散层成为反应气体和水的迁移通道，同时起到电流导体的作用，并且具有多孔结构。因此，气体扩散层可以包括导电基板来形成。作为导电基板，可以优选使用碳纸、碳布或碳毡。气体扩散层可以在催化剂层和导电基板之间进一步包括微孔层来形成。微孔层可以用来提高在低湿度条件下的燃料电池性能，并且通过降低溢出到气体扩散层外部的水的量，起到使电解质膜处于充分湿润的条件下的作用。

[0220] 本说明书的一个实施方案提供一种聚合物电解质型燃料电池，包括：两个以上的膜电极组件；堆叠体，该堆叠体包括设置在膜电极组件之间的双极板；向堆叠体供应燃料的燃料供应单元；以及向堆叠体供应氧化剂的氧化剂供应单元。

[0221] 在本说明书中，膜电极组件包括上述聚合物电解质膜或增强膜中的任一种。

[0222] 燃料电池是将燃料的化学能直接转换为电能的能量转换装置。换言之，燃料电池采用使用燃料气体和氧化剂，并且利用在燃料气体和氧化剂的氧化还原反应过程中产生的电子来产生电的发电方法。

[0223] 可以使用上述膜电极组件(MEA)通过本领域已知的常规方法制备燃料电池。例如，可以通过由上述制备的膜电极组件(MEA)和双极板形成来制备燃料电池。

[0224] 本说明书的燃料电池形成为包括堆叠体、燃料供应单元和氧化剂供应单元。

[0225] 图3是示意性地示出燃料电池的图，燃料电池形成为包括堆叠体(60)、氧化剂供应单元(70)和燃料供应单元(80)。

[0226] 堆叠体(60)包括一个、两个以上的上述膜电极组件，当包括两个以上膜电极组件时，包括设置在它们之间的隔膜。隔膜防止膜电极组件电连接，并且起到将从外部供应的燃料和氧化剂输送至膜电极组件的作用。

[0227] 氧化剂供应单元(70)用于向堆叠体(60)供应氧化剂。作为氧化剂，代表性地使用氧气，氧气或空气可以用泵(70)注入来使用。

[0228] 燃料供应单元(80)用于向堆叠体(60)供应燃料，并且可以由储存燃料的燃料槽(81)和将燃料槽(81)中储存的燃料供应至堆叠体(60)的泵(82)组成。作为燃料，可以使用氢气或者气体或液体状态的烃类燃料。烃类燃料的实例可以包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或天然气。

[0229] 燃料电池可以包括聚合物电解质燃料电池、直接液体燃料电池、直接甲醇燃料电池、直接甲酸燃料电池、直接乙醇燃料电池、直接二甲醚燃料电池等。

[0230] 当将根据本说明书的一个实施方案的电解质膜用作燃料电池的离子交换膜时，可以得到上述效果。

[0231] 另外，本说明书的一个实施方案提供一种氧化还原液流电池，包括：包括正极和正极液体电解液的正极单元；包括负极和负极液体电解液的负极单元；以及设置在正极单元和负极单元之间的根据本说明书的一个实施方案的聚合物电解质膜。

[0232] 另一实施方案提供一种氧化还原液流电池，包括：包括正极和正极液体电解液的

正极单元;包括负极和负极液体电解液的负极单元;以及设置在正极单元和负极单元之间的根据本说明书的一个实施方案的增强膜。

[0233] 氧化还原液流电池(氧化-还原液流电池)是通过液体电解液中包含的活性物质被氧化和还原而充电和放电的系统,并且是将活性物质的化学能直接存储为电能的电化学存储装置。氧化还原液流电池采用当包含不同氧化态的活性物质的液体电解液与它们之间的离子交换膜接触时发生电子交换,而进行充电和放电的原理。氧化还原液流电池通常由容纳液体电解液的槽、发生充电和放电的电池单元,以及用于循环槽与电池单元之间的液体电解液的循环泵组成,电池单元的单位单元包括电极、电解液和离子交换膜。

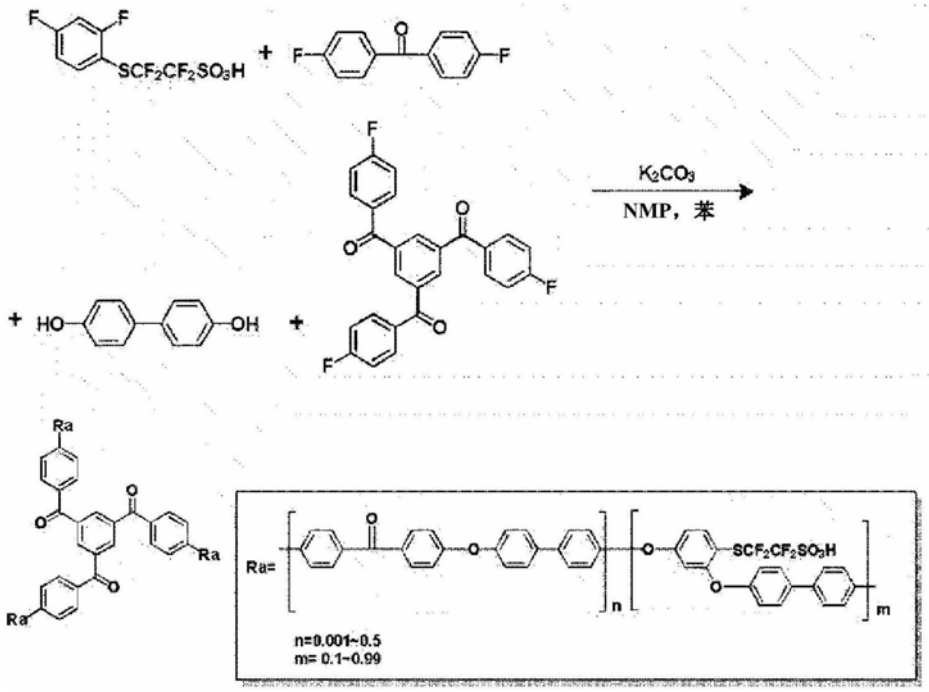
[0234] 当将根据本说明书的一个实施方案的电解质膜用作氧化还原液流电池的离子交换膜时,可以实现上述效果。

[0235] 除了包括根据本说明书的一个实施方案的聚合物电解质膜之外,本说明书的氧化还原液流电池可以使用本领域已知的常规方法制备。

[0236] 如图2中所示,氧化还原液流电池被电解质膜(31)分为正极单元(32)和负极单元(33)。正极单元(32)和负极单元(33)分别包括正极和负极。正极单元(32)通过管道连接至供应和排放正极液体电解液(41)的正极槽(10)。负极单元(33)也通过管道连接至供应和排放负极液体电解液(42)的负极槽(20)。液体电解液通过泵(11、21)循环,并且通过改变离子氧化数的氧化/还原反应,在正极和负极发生充电和放电。

[0237] 下文中,将参照实施例详细描述本说明书。然而,可以对根据本说明书的实施例进行各种其它形式的修改,本说明书的范围不应理解为局限于下面描述的实施例。提供本说明书的实施例以便向本领域的普通技术人员更完整地说明本说明书。

[0238] 实施例1.

[0239] 

[0240] 将4,4'-二氟二苯甲酮(0.45g,0.002067mol)、2-((2,4-二氟苯基)硫基)-1,1,2,2-四氟乙烷-1-磺酸(3g,0.009196mol)、苯-1,3,5-三基三((4-氟苯基)甲酮)(0.046g,0.000103mol)、碳酸钾(5.7g,0.04133mol)和4,4'-联苯酚(1.92g,0.010333mol)溶解在N-

甲基-2-吡咯烷酮(20ml)中之后，使用Dean stark分离器将所得物在140℃下搅拌4小时以除去水。此处，使用苯作为共沸试剂。然后，将所得物在180℃下反应19小时，终止反应并得到树脂。

[0241] 比较例1.

[0242] 除了使用2,5-二羟基苯磺酸代替本说明书的由化学式1表示的单元，并且使用4,4'-(9H-芴-9,9-二基)联苯酚代替[1,1'-联苯]-4,4'-二醇之外，以与实施例1相同的方式聚合烃系聚合物。

[0243] 图4是示出实施例和比较例的离子电导率的图。

[0244] 从图4的结果可知，当相对湿度为30％时，实施例的聚合物的离子电导率为4.4mS/cm，而比较例的离子电导率为0.56mS/cm，可以确认，与比较例相比，性能提高约8倍。因此，可以确认，包含根据本说明书的一个实施方案的聚合物的聚合物电解质膜具有较高的离子电导率。

[0245] 比较例2.

[0246] 试图使用具有苯环和磺酸的连接体SO_2的单体，以与实施例1相同的方式制备聚合物，然而，在相同的条件下不能成功地得到较高分子量的聚合物。通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定聚合物的分子量，结果示于下面的表1中。

[0247] 比较例3.

[0248] 试图使用2,5-二氟部分氟系单体代替本说明书的化学式1的单元2,4-二氟部分氟类单体，以与实施例1相同的方式制备聚合物，然而，在相同的条件下不能成功地得到较高分子量的聚合物。通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定聚合物的分子量，结果示于下面的表1中。

[0249] [表1]

[0250]

部分氟系膜	Mn(g/mol)	Mw(g/mol)	Mw/Mn
实施例1	84,000	622,000	7.40
比较例2	N/A	N/A	N/A
比较例3	N/A	N/A	N/A

[0251] 在表1中，N/A表示未得到，这表明未形成聚合物。

[0252] 基于实施例1和比较例1的结果，可以确认，使用S原子作为化学式1中的-$[CR1R2]_n$-A和苯环的连接体有利于形成聚合物，并且可以形成稳定的聚合物。

[0253] 另外，基于实施例1和比较例3的结果，即使当根据取代其它位置的官能团的性能，在聚合反应过程中的反应性非常不同时，本领域中通常使用的在2、5位置被官能团取代的单体已经在商业上使用而不考虑反应性。

[0254] 可以确认，由于以侧链形式连接的化学式1的官能团通常具有吸电子特性，因此，根据本说明书的一个实施方案的2,4-二氟卤代化合物在聚合反应过程中表现出大大提高的反应性，这有利于得到较高分子量的聚合物。

[0255] 图5是示出反应性随着本公开的聚合物的结合位置而变化的图。

[0256] 基于图5的结果，可以确认，与在苯环的2、4位置设置氟时相比，在苯环的2、5位置设置氟时，反应性较低，可以确认，在2、4位置的情况下，在取代反应之后，能量差较小，这有利于反应。

[0257] 因此,可以确认,根据本公开的一个实施方案的由化学式1表示的单体具有良好的反应性。

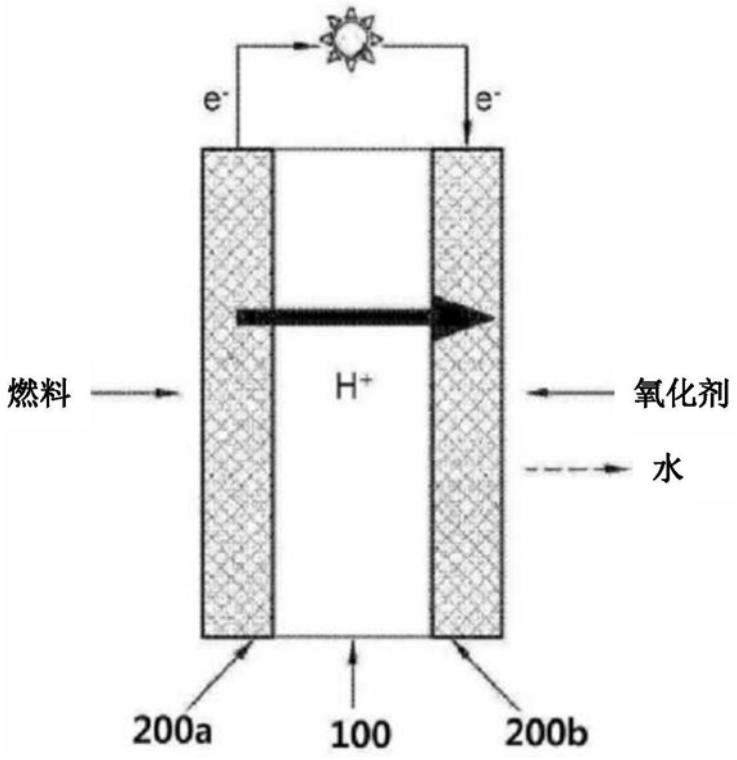


图1

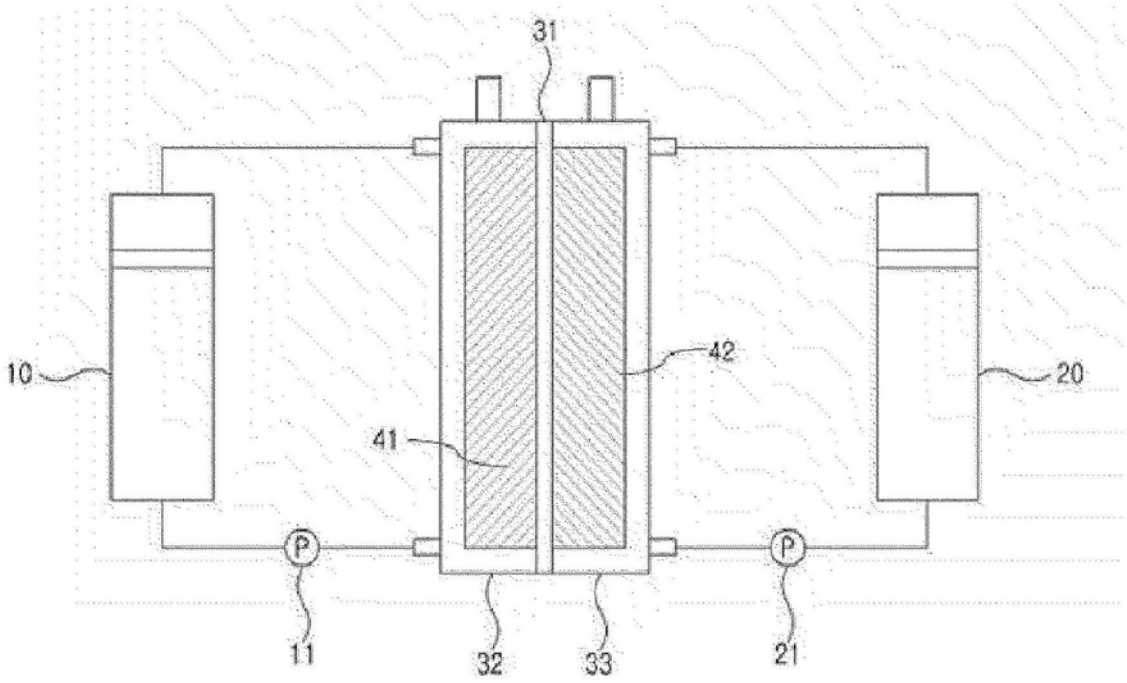


图2

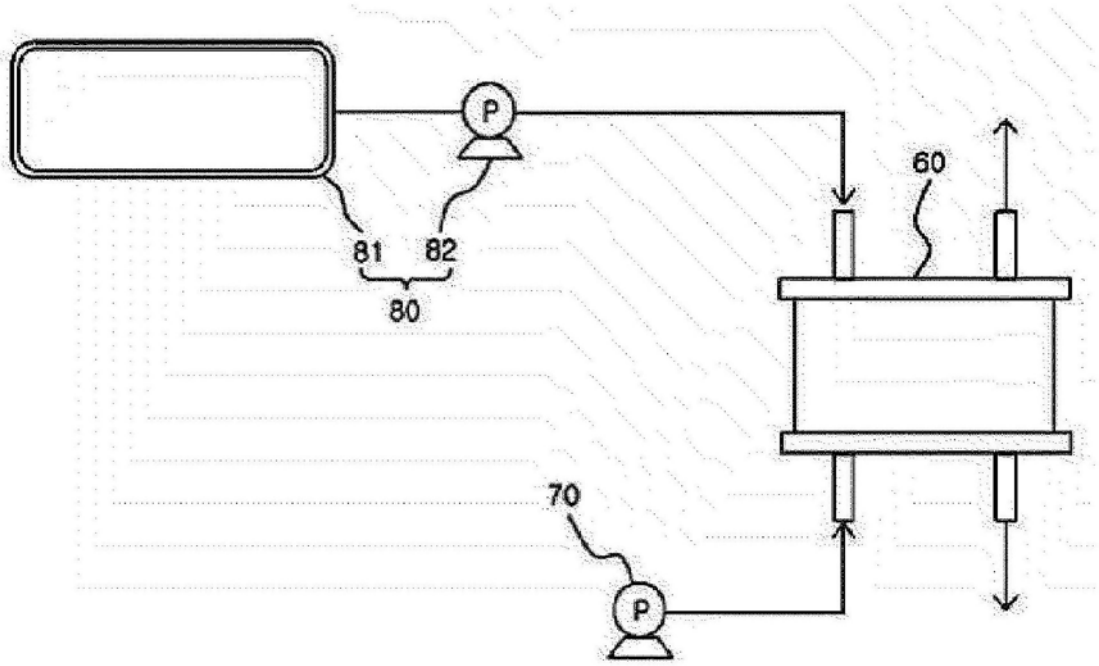

P
60
81
82
80
70
P

图3

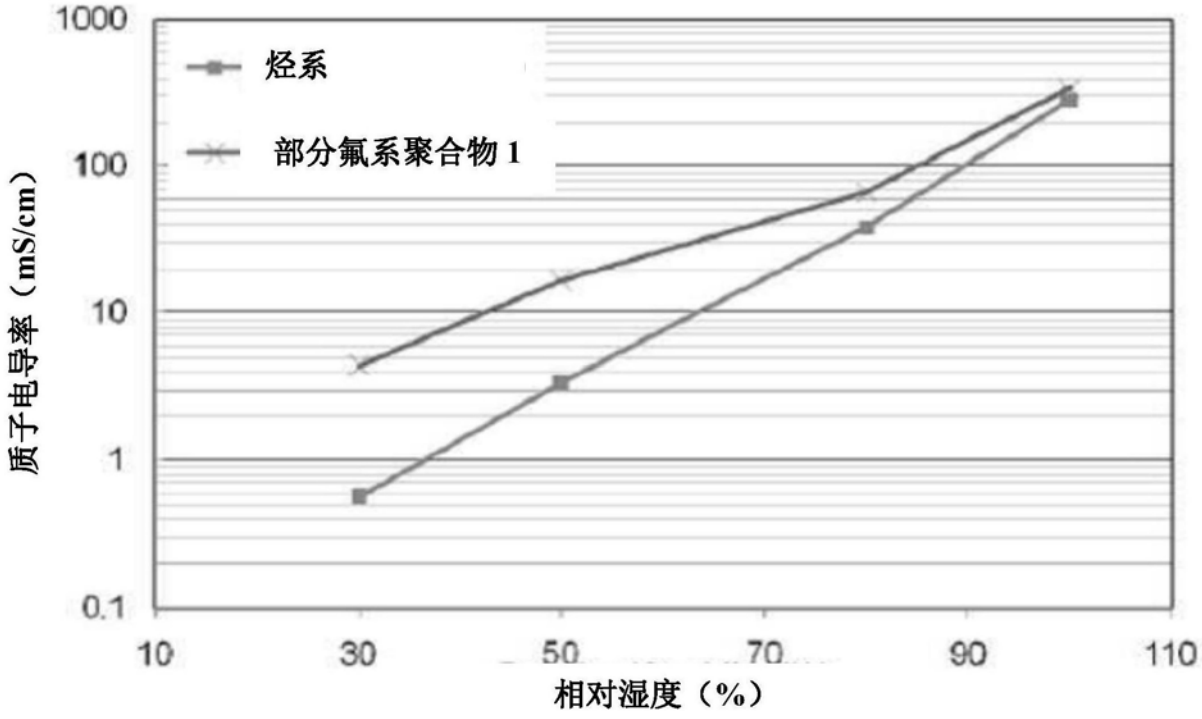

1000
100
10
1
0.1
质子电导率（mS/cm）
烃系
部分氟系聚合物 1
10
30
50
70
90
110
相对湿度（%）

图4

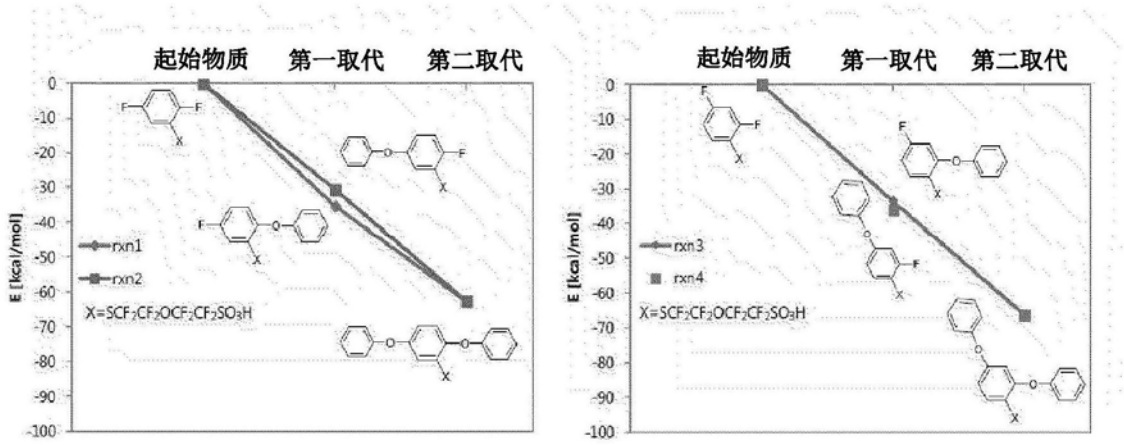

起始物质
第一取代
第二取代
E [kcal/mol]
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
-90
-100
rxn1
rxn2
X=SCF2CF2OCF2CF2SO3H
起始物质
第一取代
第二取代
E [kcal/mol]
rxn3
rxn4
X=SCF2CF2OCF2CF2SO3H

图5