(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118786169 A
(43)申请公布日 2024.10.15

(21)申请号 202380023912.8

(22)申请日 2023.02.23

(30)优先权数据
22159246.2 2022.02.28 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.08.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2023/054579 2023.02.23

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/161356 EN 2023.08.31

(71)申请人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72)发明人 M·韦伯 D·马尔科
B·施密德-汉斯伯格 C·亨舍尔
O·格朗瓦尔德 J·巴拉克

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285
专利代理师 侯婧 周志明

(51)Int.Cl.
C08J 5/22(2006.01)
B01D 53/22(2006.01)
B01D 69/02(2006.01)
B01D 71/68(2006.01)
B01D 71/72(2006.01)
B01D 71/82(2006.01)

权利要求书2页 说明书18页 附图1页

(54)发明名称

用于制备含有磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的隔膜(M)的方法

(57)摘要

本发明涉及用于制备含有磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的隔膜(M)的方法,通过本发明方法来获得的该隔膜(M),包括该隔膜(M)的燃料电池、电透析电池和电解电池,该隔膜(M)在电解电池、电透析电池或燃料电池中的用途,以及用于制备电能和/或氢气的方法。

CN 118786169 A

1.一种用于制备含有磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的隔膜(M)的方法,所述方法包括以下步骤

i)转化反应混合物(R_G),所述反应混合物包含

芳族二卤代砜组分(组分(A)),所述芳族二卤代砜组分包含

至少一种磺化芳族二卤代砜(组分(A1))和至少一种非磺化芳族二卤代砜(组分(A2)),

至少一种芳族二羟基化合物(组分(B)),

至少一种碳酸盐化合物(组分(C)),和

至少一种非质子极性溶剂(组分(D)),

以获得包含磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)、所述至少一种非质子极性溶剂和至少一种无机卤化物化合物的产物混合物(P_G),

ii)从所述产物混合物(P_G)中分离所述至少一种无机卤化物,以获得包含所述磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)和所述至少一种非质子极性溶剂的溶液(S)

iii)从所述溶液(S)中分离所述至少一种非质子极性溶剂,以获得含有所述磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的所述隔膜(M)。

2.根据权利要求1所述的方法,其中组分(A1)包括选自由以下组成的组的至少一种化合物:4,4′-二氯二苯基砜-3,3′-二磺酸、4,4′-二氯二苯基砜-3,3′-二磺酸二钠盐、4,4′-二氯二苯基砜-3,3′-二磺酸二钾盐、4,4′-二氟二苯基砜-3,3′-二磺酸、4,4′-二氟二苯基砜-3,3′-二磺酸二钠盐和4,4′-二氟二苯基砜-3,3′-二磺酸二钾盐。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其中基于反应混合物(R_G)中组分(A2)的总重量,组分(A2)包含不小于80wt%的选自由4,4′-二氯二苯基砜和4,4′-二氟二苯基砜组成的组的至少一种芳族二卤代砜。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中基于反应混合物(R_G)中组分(B)的总重量,组分(B)包含不小于80wt%的4,4′-二羟基联苯。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中基于所述反应混合物(R_G)中组分(C)的总重量,组分(C)包含不小于50wt%的碳酸钾。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其中基于所述反应混合物(R_G)中组分(D)的总重量,组分(D)包含不小于50wt%的选自由N-甲基吡咯烷酮、N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜和二甲基-甲酰胺组成的组的至少一种溶剂。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中基于所述反应混合物(R_G)中组分(A)的总摩尔量,组分(A)包含20mol.-%至70mol.-%的组分(A1)和30mol.-%至80mol.-%的组分(A1)。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的方法,其中步骤iii)包括以下步骤

iii-1)流延在步骤ii)中提供的所述溶液(S),以获得所述溶液(S)的膜,

iii-2)从步骤iii-1)中获得的所述溶液(S)的所述膜中蒸发所述至少一种非质子极性溶剂,以获得呈膜形式的所述隔膜(M)。

9.根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其中在步骤iii)中从所述溶液(S)中分离所述至少一种非质子极性溶剂是通过相转化方法进行的。

10.隔膜(M),所述隔膜通过根据权利要求1至9中任一项所述的方法来获得。

11.根据权利要求10所述的隔膜(M),所述隔膜包括至少一个催化剂涂层。

12.一种催化剂涂覆的隔膜,所述催化剂涂覆的隔膜包括根据权利要求10或11所述的隔膜(M),其中用于阳极和阴极的催化剂层以包含粘合剂的催化剂分散体涂覆在所述隔膜(M)的两侧上,其中所述粘合剂选自由Nafion和Nafion型聚合物(PFSA)、磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)和磺化苯乙烯共聚物组成的组。

13.根据权利要求12所述的催化剂涂覆的隔膜,其中所述催化剂分散体中的所述粘合剂以及所述隔膜(M)包含相同的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)

14.燃料电池,所述燃料电池包括根据权利要求10或11所述的隔膜(M)。

15.电解电池或电透析电池,所述电解电池或电透析电池包括根据权利要求10或11所述的隔膜(M)。

16.根据权利要求10或11所述的隔膜(M)在电解电池、电透析电池或燃料电池中的用途。

17.用于使用根据权利要求10或11所述的隔膜(M)制备电能和/或氢气的方法。

用于制备含有磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的隔膜(M)的方法

[0001] 本发明涉及用于制备含有磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的隔膜(M)的方法,通过本发明方法来获得的该隔膜(M),包括该隔膜(M)的燃料电池、电透析电池和电解电池,该隔膜(M)在电解电池、电透析电池或燃料电池中的用途,以及用于制备电能和/或氢气的方法。

[0002] 政治、社会和工业旨在通过使工业和交通碳减排来减少CO_2排放。在此环境中,绿色氢气发挥着战略作用,因为它可以替代烃类,用于化学和工业过程、能源转换和移动应用中的燃料电池推进。可再生电力可用于操作电解电池,以生产绿色、可持续的氢气。

[0003] 电解电池、电透析电池和燃料电池中的关键组件是所谓的聚合物电解质隔膜(PEM),它必须满足几个要求。它们需要是离子传导的,并且同时它们必须分离氢气和氧气。此外,隔膜必须稳健和稳定,以用于具有恒定性能的长期操作和寿命。

[0004] 现有技术水平的隔膜主要基于具有磺酸侧链的氟化聚合物(PFSA),这些聚合物例如以商品名Nafion®而被得知。由于PFSA生产的复杂性,这些聚合物仍然相当昂贵。此外,氟化化学品的毒性和持续性给这些材料的生产、使用和回收带来了若干挑战。因此,科学和工业试图开发更可持续的解决方案来替换PFSA隔膜。

[0005] 用于这些应用的一类有希望的材料是聚亚芳基砜聚合物。它们属于具有高耐热性、耐化学性、优异的机械性能和耐久性的高性能聚合物组(E.M.Koch,H.-M.Walter,Kunststoffe 80(1990)1146;E.Döring,Kunststoffe 80,(1990)1149,N.Inchaurondo-Nehm,Kunststoffe 98,(2008)190)。

[0006] 聚亚芳基砜聚合物除了用作工程塑料外,还用作用于水处理的隔膜材料。

[0007] 聚亚芳基砜聚合物可以但不限于通过氢氧化物法形成,其中首先由二羟基组分和氢氧化物形成盐,或者通过碳酸盐法形成。

[0008] 关于通过氢氧化物法形成聚亚芳基砜聚合物的一般信息尤其见于R.N.Johnson等人,J.Polym.Sci.A-1 5(1967)2375中,而碳酸盐法描述于J.E.McGrath等人,Polymer 25(1984)1827中。

[0009] 由芳族双卤化合物和芳族双酚或它们的盐在非质子溶剂中在一种或多种碱金属或铵的碳酸盐或碳酸氢盐的存在下形成聚亚芳基砜聚合物的方法是本领域技术人员已知的,并且例如描述于EP-A 297363和EP-A 135130中。

[0010] 高性能热塑性塑料诸如聚亚芳基砜聚合物通过缩聚反应形成,该缩聚反应通常在高反应温度下在极性非质子溶剂例如DMF(二甲基甲酰胺)、DMAc(二甲基乙酰胺)、环丁砜、DMSO(二甲基亚砜)和NMP(N-甲基吡咯烷酮)中进行。

[0011] 为了在水电解电池、电透析电池或燃料电池中用作隔膜材料,该聚合物必须显示出离子传导性,这可以通过用磺酸基团官能化聚亚芳基砜聚合物来实现。

[0012] 磺化聚亚芳基砜聚合物几十年前被得知。虽然聚亚芳基砜聚合物的直接磺化导致副反应,并且仅允许对磺化度进行有限的控制,但使用二磺化芳族二卤代砜(如磺化二氯二苯基砜(sDCDPS)作为共聚单体)允许合成良好限定的磺化聚亚芳基砜聚合物。

[0013] 尽管磺化聚亚芳基砜聚合物显示出若干令人感兴趣的性能以用作燃料电池或电解电池中的离子传导性隔膜,然而,从质子传导性、溶胀和机械稳定性来看,仍存在改善现

有技术中描述的磺化聚亚芳基砜隔膜的空间。

[0014] 因此,本发明的一个目的是提供一种用于制备含有磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的隔膜(M)的方法,该方法不保留现有技术的缺点或仅保留减弱的形式。该方法应易于实施。含有磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的隔膜(M)应适用于电解电池和燃料电池。此外,隔膜(M)应适用于从含氢气的气体混合物中分离氢气。

[0015] 该目的通过一种用于制备含有磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的隔膜(M)的方法来实现,该方法包括以下步骤

[0016] i)转化反应混合物(R_G),该反应混合物包含

[0017] 芳族二卤代砜组分(组分(A)),该芳族二卤代砜组分包含

[0018] 至少一种磺化芳族二卤代砜(组分(A1))和至少一种非磺化芳族二卤代砜(组分(A2)),

[0019] 至少一种芳族二羟基化合物(组分(B)),

[0020] 至少一种碳酸盐化合物(组分(C)),和

[0021] 至少一种非质子极性溶剂(组分(D)),

[0022] 以获得包含磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)、该至少一种非质子极性溶剂和至少一种无机卤化物化合物的产物混合物(P_G),

[0023] ii)从该产物混合物(P_G)中分离该至少一种无机卤化物,以获得包含该磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)和该至少一种非质子极性溶剂的溶液(S)

[0024] iii)从该溶液(S)中分离该至少一种非质子极性溶剂,以获得含有该磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的隔膜(M)。

[0025] 令人惊讶地发现,通过本发明的方法,获得显示出良好的质子传导性、低溶胀和高拉伸伸长率的隔膜(M)。通过本发明的方法,可以显著减少含有磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的隔膜(M)的制备时间。根据步骤i)的缩合产生含有磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)和无机卤化物盐的聚合物悬浮液。在分离盐之后,在现有技术中,通常在异丙醇中进行沉淀以分离磺化聚亚芳基砜聚合物(sP),这导致必须再加工或处置大量的溶剂混合物。

[0026] 此外,一部分产物没有完全沉淀,并且可能导致在后续分离期间堵塞过滤器。此外,为了生产隔膜(M),磺化共聚物必须再次溶解。本发明方法防止生产大量溶剂混合物,并且避免在隔膜制备之前进行分离。

[0027] 以下将更详细地描述本发明。

[0028] 方法

[0029] 用于制备含有磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的隔膜(M)的本发明方法包括步骤i)、ii)和iii)。

[0030] 步骤i)

[0031] 在根据本发明的步骤i)中,转化包含芳族二卤代砜组分、至少一种芳族二羟基化合物、至少一种碳酸盐化合物和至少一种非质子极性溶剂的反应混合物(R_G),以获得包含磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)、该至少一种非质子极性溶剂和至少一种无机卤化物的产物混合物(P_G)。

[0032] 芳族二卤代砜组分也称为组分(A)。本发明中的术语芳族二卤代砜组分和组分(A)同义使用,并且因此具有相同的含义。

[0033] 该至少一种芳族二羟基化合物也被称为组分(B)。本发明中的术语至少一种芳族二羟基化合物和组分(B)同义使用,并且因此具有相同的含义。

[0034] 该至少一种碳酸盐化合物也被称为组分(C)。本发明中的术语至少一种碳酸盐化合物和组分(C)同义使用,并且因此具有相同的含义。

[0035] 该至少一种非质子极性溶剂也被称为组分(D)。本发明中的术语至少一种非质子极性溶剂和组分(D)同义使用,并且因此具有相同的含义。

[0036] 反应混合物(R_G)是在步骤i)中提供的用于形成包含在产物混合物(P_G)中的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的混合物。因此,本文中与反应混合物(R_G)相关的所有组分都是关于在根据步骤i)转化即缩聚之前存在的混合物。

[0037] 通过组分(A)和(B)的缩聚,发生缩聚以将反应混合物(R_G)转化成包含磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的生产混合物(P_G)。

[0038] 在步骤i)中,组分(A)和(B)进入缩聚反应。组分(C)充当碱以使组分(B)的羟基基团去质子化。组分(D)用作溶剂。

[0039] 在根据步骤i)的缩聚之后获得的产物混合物(P_G)包含磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)。产物混合物(P_G)还包含该至少一种无机卤化物化合物和该至少一种非质子极性溶剂(组分(D))。在反应混合物(R_G)的转化期间形成该至少一种无机卤化物化合物。在转化期间,组分(C)与组分(B)反应,使组分(B)去质子化。然后,去质子化的组分(B)与组分(A)反应,其中形成该至少一种无机卤化物化合物。这个方法是本领域技术人员已知的。

[0040] 反应混合物(R_G)的组分优选同时进行反应。各组分可以在上游步骤中混合并随后反应。还可以将各组分供入反应器中,在该反应器中将这些组分混合然后反应。

[0041] 在本发明方法的步骤i)中,反应混合物(R_G)的各组分优选同时进行反应。该反应优选地在一个阶段中进行。这意味着组分(B)的去质子化以及组分(A)和(B)之间的缩合反应优选在单个反应阶段中进行,而不分离中间产物,例如组分(B)的去质子化物质。

[0042] 此外,优选的是在步骤i)中提供的反应混合物(R_G)不包括甲苯或一氯苯。特别地,优选的是反应混合物(R_G)不包括任何与水形成共沸物的物质。这同样适用于产物混合物(P_G)。

[0043] 步骤i)中的组分(A)和组分(B)的比例原则上得自缩聚反应的化学计量,该缩聚反应在理论上消除卤化氢(优选为氯化氢)的情况下进行,并且由本领域技术人员以已知方式建立。

[0044] 优选地,在步骤i)中,衍生自组分(A)的卤素端基与衍生自组分(B)的酚端基的比例通过受控地建立相对于作为起始化合物的组分(B)过量的组分(A)来调整。

[0045] 更优选地,在步骤i)中,组分(A)与组分(B)的摩尔比为0.95至1.08,尤其是0.98至1.06,最优选0.985至1.05。

[0046] 优选地,步骤i)中的缩聚反应中的转化率为至少0.9。

[0047] 步骤i)中的缩聚反应通常在80℃至250℃范围内、优选100℃至220℃范围内的温度下进行。该温度的上限优选由该至少一种非质子极性溶剂(组分(D))在标准压力(1013.25mbar)下的沸点决定。该反应通常在标准压力下进行。该反应优选在0.5小时至14小时,特别是1小时至12小时范围内的时间间隔内进行。

[0048] 在优选的实施方案中,在步骤i)中,转化反应混合物(R_G),该反应混合物包含

[0049] 基于反应混合物(R_G)中芳族二卤代砜组分(组分A))的总摩尔量,

[0050] Xmol的芳族二卤代砜组分(组分A)),

[0051] X^1mol.-%的至少一种磺化芳族二卤代砜(组分(A1)),和

[0052] X^2mol.-%的至少一种非磺化芳族二卤代砜(组分(A2)),其中

[0053] X^1在20至70的范围内,并且

[0054] X^2在30至80的范围内,

[0055] Ymol的至少一种芳族二羟基化合物(组分(B))

[0056] Zmol的至少一种碳酸盐化合物(组分(C)),

[0057] 其中

[0058] X与Y的比率在0.95至1.08的范围内,

[0059] 并且其中

[0060] Z在P至Q的范围内,

[0061] 其中P根据以下公式来计算:

[0062] $P=Y*(1.05+X^1/100*1.05)$,

[0063] 并且其中Q根据以下公式来计算:

[0064] $Q=Y*(1.05+X^1/100*1.4)$。

[0065] 在一个优选的实施方案中,步骤i)中获得的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)不从产物混合物(P_G)中分离。

[0066] 在一个实施方案中,在步骤i)与步骤ii)之间,不进行进一步的方法步骤。在另一个实施方案中,在步骤ii)之前或期间,可以将至少一种另外的组分(FC)添加到产物混合物(P_G)中。在另一个优选的实施方案中,在进行步骤ii)之前,步骤i)获得的产物混合物(P_G)中的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)保持溶解形式。

[0067] 步骤ii)

[0068] 在步骤ii)中,将在步骤i)中在缩合反应期间形成的无机卤化物化合物从产物混合物(P_G)移除。获得包含磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)和组分(D)的溶液(S)。

[0069] 无机卤化物化合物可通过本领域公知的措施来移除,例如过滤、离心、倾析等。

[0070] 因此,本发明还提供一种方法,其中该方法包括以下步骤

[0071] ii)过滤、离心和/或倾析在步骤i)中获得的产物混合物(P_G)以获得溶液(S)。

[0072] 在一个优选的实施方案中,在步骤ii)中获得的溶液(S)不包含固体无机卤化物化合物。在另一个优选的实施方案中,在步骤ii)中获得的溶液(S)包含基于在步骤ii)中获得的溶液(S)的总重量,小于3wt%,更优选小于1.5wt%,并且特别优选小于0.5wt%的无机卤化物组分。

[0073] 在一个更优选的实施方案中,在步骤ii)中获得的溶液(S)不包含固体无机化合物。

[0074] 在另一个优选的实施方案中,在步骤ii)中获得的溶液(S)包含基于在步骤ii)中获得的溶液(S)的总重量,小于0.4wt%,更优选小于0.3wt%,并且特别优选小于0.2wt%的无机组分。

[0075] 在一个优选的实施方案中,步骤ii)中的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)不从溶液(S)中分离。

[0076] 在一个实施方案中,在步骤ii)与步骤iii)之间,不进行进一步的方法步骤。在一个优选的实施方案中,在步骤iii)之前,将至少一种另外的组分(FC)添加到溶液(S)中。

[0077] 在另一个优选的实施方案中,在进行步骤iii)之前,步骤ii)中的溶液(S)中的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)保持溶解形式。

[0078] 在一个特别优选的实施方案中,本发明方法中的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)保持溶解直至进行步骤iii)。

[0079] 在另一个特别优选的实施方案中,在进行步骤iii)之前不分离磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)。换句话说,本发明方法优选仅包括磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的一个分离步骤(步骤iii)),其中形成隔膜(M)。

[0080] 步骤iii)

[0081] 在步骤iii)中,从溶液(S)中分离该至少一种非质子极性溶剂,以获得隔膜(M)。在一个优选的实施方案中,在进行步骤iii)之前将溶液(S)脱气。

[0082] 步骤iii)中的从溶液(S)中分离该至少一种非质子极性溶剂可通过技术人员已知的适合于从聚合物中分离溶剂的任何方法来进行。

[0083] 优选地,步骤iii)中的从溶液(S)中分离该至少一种非质子极性溶剂是经由一种相转化方法来进行的。

[0084] 在本发明的上下文中,相转化方法意指其中使溶解的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)转换成固相的方法。因此,相转化方法也可以表示为沉淀方法。根据步骤iii),通过从磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)中分离该至少一种非质子极性溶剂来进行转换。本领域技术人员已知合适的相转化方法。

[0085] 相转化方法可例如通过将溶液(S)冷却来进行。在该冷却期间,该溶液(S)中包含的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)沉淀。进行相转化方法的另一可能性是使溶液(S)与质子极性液体接触,该质子极性液体是磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的非溶剂。然后磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)也将沉淀。作为磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的非溶剂的合适的质子极性溶剂为例如下文所述的呈液态的质子极性溶剂。在本发明的上下文中优选的另一种相转化方法是通过将溶液(S)浸没到至少一种质子极性溶剂中所进行的相转化。

[0086] 因此,在一个实施方案中,在步骤iii)中,通过将溶液(S)浸没到至少一种质子极性溶剂中,将该溶液(S)中包含的该至少一种非质子极性溶剂与该溶液(S)中包含的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)分离。

[0087] 这意味着步骤iii)中的隔膜(M)是通过将溶液(S)浸没到至少一种质子极性溶剂中而形成的。

[0088] 合适的至少一种质子极性溶剂是技术人员已知的。优选的至少一种质子极性溶剂为水、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、甘油、乙二醇以及它们的混合物。

[0089] 因此,在一个优选的实施方案中,步骤iii)包括以下步骤:

[0090] iii-1)流延在步骤ii)中提供的溶液(S),以获得溶液(S)的膜,

[0091] iii-2)从步骤iii-1)中获得的溶液(S)的膜中分离该至少一种非质子极性溶剂,以获得呈膜形式的隔膜(M)。

[0092] 步骤iii-2)中的分离可如上所述来实施。优选地,步骤iiii-2)中的分离通过从溶液(S)的膜中蒸发该至少一种非质子极性溶剂来实施

[0093] 因此,在一个特别优选的实施方案中,步骤iii)包括以下步骤:

[0094] iii-1)流延在步骤ii)中提供的溶液(S),以获得溶液(S)的膜,

[0095] iii-2)从步骤iii-1)中获得的溶液(S)的膜中蒸发该至少一种非质子极性溶剂,以获得呈膜形式的隔膜(M)。

[0096] 这意味着隔膜(M)是通过从溶液(S)的膜中蒸发该至少一种非质子极性溶剂而形成的。

[0097] 在步骤iii-1)中,溶液(S)可通过技术人员已知的任何方法来流延。通常,将溶液(S)用优选加热至在20℃-150℃范围内、优选在40℃-100℃范围内、更优选在60℃与85℃之间的温度的流延刀、彗形棒、迈耶棒、狭缝模或逆转辊来流延。

[0098] 在步骤iii-1)中,通常将溶液(S)流延在不与溶液(S)中包含的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)和/或该至少一种溶剂反应的基底(载体材料)上。

[0099] 合适的基底(载体材料)例如是钢带、烘缸或聚合物膜。基底(载体材料)通常不是成品隔膜(M)的一部分,而是仅用于加工目的。

[0100] 也可以将溶液(S)流延在成为隔膜(M)的一部分的多孔支撑层上。

[0101] 在步骤iii)之后,隔膜可以进一步加工。隔膜可以例如涂覆有稳定剂或催化剂。

[0102] 合适的稳定剂是例如二氧化铈、含铈的复合物或二氧化钛。

[0103] 合适的催化剂例如选自由以下组成的组:元素形式或它们的氧化物、混合物或合金形式的铂、铱、钌或钯,它们作为粉末或沉积到催化剂载体诸如SnO_2、碳或TiO_2上。

[0104] 为了制备催化剂涂覆的隔膜(CCM),可以将催化剂与粘合剂一起分散在包含水、醇和其它溶剂的介质中。粘合剂可以是质子传导聚合物,如Nafion、磺化聚芳醚、磺化聚苯乙烯共聚物。然后通过普通涂覆技术(狭缝模涂、刮涂刀涂覆、喷涂)将该分散体涂覆在隔膜上。

[0105] 组分(A)

[0106] 组分(A),也称为芳族二卤代砜组分,包含至少一种磺化芳族二卤代砜和至少一种非磺化芳族二卤代砜。

[0107] 该至少一种磺化芳族二卤代砜也称为组分(A1)。本发明中的术语至少一种磺化芳族二卤代砜和组分(A1)同义使用,并且因此具有相同的含义。

[0108] 该至少一种非磺化芳族二卤代砜也称为组分(A2)。本发明中的术语至少一种非磺化芳族二卤代砜和组分(A2)同义使用,并且因此具有相同的含义。

[0109] 本文所意指的“至少一种磺化芳族二卤代砜”确切地是一种磺化芳族二卤代砜,以及两种或更多种磺化芳族二卤代砜的混合物。优选精确地使用一种磺化芳族二卤代砜。

[0110] 本文所意指的“至少一种非磺化芳族二卤代砜”确切地是一种非磺化芳族二卤代砜,以及两种或更多种非磺化芳族二卤代砜的混合物。优选精确地使用一种非磺化芳族二卤代砜。

[0111] 在上述优选的实施方案中,“X”优选表示步骤i)中的反应混合物(R_G)中组分(A)的摩尔量。本文中的“X”优选表示步骤i)中的反应混合物(R_G)中芳族二卤代砜组分(组分(A))的总摩尔量。换句话说,“X”优选表示包含在组分(A)中(优选包含在反应混合物(R_G))中的组分(A1)和组分(A2)的摩尔量之和。基于反应混合物(R_G)中组分(A)的总摩尔量,“X^1”在本文中意指以组分(A1)的mol.-%计的摩尔量,并且“X^2”在本文中意指以组分(A2)的mol.-%

计的摩尔量。

[0112] X^1可以在20mol.-%至70mol.-%的范围内,优选在27.5mol.-%至65mol.-%的范围内,更优选在30mol.-%至60mol.-%的范围内,并且最优选在32.5mol.-%至57.5mol.-%的范围内,在每种情况下都是基于反应混合物(R_G)中芳族二卤代砜组分(组分(A))的总摩尔量。

[0113] X^2可以在30mol.-%至80mol.-%的范围内,优选在35mol.-%至72.5mol.-%的范围内,更优选在40mol.-%至70mol.-%的范围内,并且最优选在42.5mol.-%至67.5mol.-%的范围内,在每种情况下都是基于反应混合物(R_G)中芳族二卤代砜组分(组分(A))的总摩尔量。

[0114] X^1和X^2的量通常合计达100mol.-%。

[0115] 组分(A1)

[0116] 组分(A1),也称为磺化芳族二卤代砜,优选包含至少一个-SO_3X^3基团。

[0117] 组分(A1)优选包含至少一个-SO_3X^3基团。本文所意指的"至少一个-SO_3X^3基团"是组分(A1)可包含恰好一个-SO_3X^3基团以及两个或更多个-SO_3X^3基团。组分(A1)更优选包含两个-SO_3X^3基团。

[0118] 通式-SO_3X^3包含磺酸官能团以及磺酸官能团的衍生物诸如磺酸盐。在-SO_3X^3基团中,X^3可以是氢和/或一个阳离子当量。

[0119] 在本发明的上下文中,"一个阳离子当量"是指单个正电荷的一种阳离子或具有两个或更多个正电荷的阳离子的一个电荷当量,例如Li、Na、K、Mg、Ca、NH_4,优选Na、K。特别优选的是Na或K。

[0120] 组分(A1)优选选自由4,4′-二氯二苯基砜-3,3′-二磺酸和4,4′-二氟二苯基砜-3,3′-二磺酸以及它们的衍生物组成的组。

[0121] 在本发明的上下文中,术语"磺酸"和"-SO_3X^3基团"同义使用,并且具有相同的含义。因此,4,4′-二氯二苯基砜-3,3′-二磺酸和4,4′-二氟二苯基砜-3,3′-二磺酸中的术语"磺酸"表示"-SO_3X^3基团",其中X^3是氢或阳离子当量。

[0122] 在一个实施方案中,组分(A1)优选包含具有阳离子当量的-SO_3X^3基团。特别优选地,组分(A1)选自由以下组成的组:4,4′-二氯二苯基砜-3,3′-二磺酸、4,4′-二氯二苯基砜-3,3′-二磺酸二钠盐、4,4′-二氯二苯基砜-3,3′-二磺酸二钾盐、4,4′-二氟二苯基砜-3,3′-二磺酸、4,4′-二氟二苯基砜-3,3′-二磺酸二钠盐和4,4′-二氟二苯基砜-3,3′-二磺酸二钾盐。

[0123] 因此本发明的另一目的是一种方法,其中组分(A1)包括选自由以下组成的组的至少一种化合物:4,4′-二氯二苯基砜-3,3′-二磺酸、4,4′-二氯-二苯基砜-3,3′-二磺酸二钠盐、4,4′-二氯二苯基砜-3,3′-二磺酸二钾盐、4,4′-二氟二苯基砜-3,3′-二磺酸、4,4′-二氟-二苯基砜-3,3′-二磺酸二钠盐和4,4′-二氟二苯基砜-3,3′-二磺酸二钾盐。

[0124] 在一个实施方案中,组分(A1)包含基于反应混合物(R_G)中组分(A1)的总重量,不小于70wt%,优选不小于90wt%,并且更优选不小于98wt%的至少一种芳族二卤代砜组分,该芳族二卤代砜组分包含选自由以下组成的组的至少一个-SO_3X^3基团:4,4′-二氯二苯基砜-3,3′-二磺酸、4,4′-二氯二苯基砜-3,3′-二磺酸二钠盐、4,4′-二氯二苯基砜-3,3′-二磺酸二钾盐、4,4′-二氟二苯基砜-3,3′-二磺酸、4,4′-二氟二苯基砜-3,3′-二磺酸二钠盐

和4,4′-二氟二苯基砜-3,3′-二磺酸二钾盐。

[0125] 在另一个特别优选的实施方案中,组分(A1)由至少一种芳族二卤代砜组成,该芳族二卤代砜包含选自由以下组成的组的至少一种-SO_3X^3基团:4,4′-二氯二苯基砜-3,3′-二磺酸、4,4′-二氯二苯基砜-3,3′-二磺酸二钠盐、4,4′-二氯二苯基砜-3,3′-二磺酸二钾盐、4,4′-二氟二苯基砜-3,3′-二磺酸、4,4′-二氟二苯基砜-3,3′-二磺酸二钠盐和4,4′-二氟二苯基砜-3,3′-二磺酸二钾盐。

[0126] 在这些实施方案中,4,4′-二氯二苯基砜-3,3′-二磺酸二钾盐和4,4′-二氯二苯基砜-3,3′-二磺酸二钠盐特别优选用作组分(A1)。

[0127] 在另一个特别优选的实施方案中,组分(A1)由4,4′-二氯二苯基砜-3,3′-二磺酸二钾盐或4,4′-二氯-二苯基砜-3,3′-二磺酸二钠盐组成。

[0128] 组分(A2)

[0129] 组分(A2),也称为非磺化芳族二卤代砜组分,优选不包含-SO_3X^3基团。

[0130] 优选地,组分(A2)包含基于反应混合物(R_G)中组分(A2)的总重量,不小于80wt%、优选不小于90wt%并且更优选不小于98wt%的选自由4,4′-二氯二苯基砜和4,4′-二氟二苯基砜组成的组的至少一种芳族二卤代砜。此处关于组分(A2)的重量百分比还涉及所使用的4,4′-二氯二苯基砜和所使用的4,4′-二氟二苯基砜的总和。

[0131] 因此,本发明的另一个目的是一种方法,其中组分(A2)包含基于反应混合物(R_G)中组分(A2)的总重量,不小于80wt%的选自由4,4′-二氯二苯基砜和4,4′-二氟-二苯基砜组成的组的至少一种芳族二卤代砜。

[0132] 在另一个特别优选的实施方案中,组分(A2)由选自由4,4′-二氯二苯基-砜和4,4′-二氟二苯基砜组成的组的至少一种芳族二卤代砜组成。

[0133] 在这些实施方案中,4,4′-二氯二苯基砜特别优选用作组分(A2)。

[0134] 在另一个特别优选的实施方案中,组分(A2)由4,4′-二氯二苯基砜组成。

[0135] 优选地,组分(A2)选自由4,4′-二氯二苯基砜和4,4′-二氟二苯基砜组成的组。

[0136] 组分(B)

[0137] 组分(B),也称为芳族二羟基化合物,通常包含两个羟基基团。

[0138] 本文所意指的“至少一种芳族二羟基化合物”确切地是一种芳族二羟基化合物,以及两种或更多种芳族二羟基化合物的混合物。优选地确切地使用一种芳族二羟基化合物。

[0139] 在上述优选的实施方案中,“Y”优选意指步骤i)中的反应混合物(R_G)中组分(B)的摩尔量。本文中的“Y”优选表示步骤i)中的反应混合物(R_G)中芳族二羟基化合物(组分(B))的总摩尔量。

[0140] 优选地,组分(B)选自由4,4′-二羟基联苯、4,4′-二羟基二苯基砜、双酚A(2,2-双(4-羟基苯基)丙烷)、4,4′-二羟基二苯甲酮和对苯二酚组成的组。在上述芳族二羟基组分中,4,4′-二羟基联苯、4,4′-二羟基二苯基砜和双酚A是优选的,而4,4′-二羟基联苯是特别优选的。

[0141] 因此,本发明还提供一种方法,其中组分(B)选自由4,4′-二羟基联苯、4,4′-二羟基二苯基砜、双酚A、4,4′-二羟基二苯甲酮和对苯二酚组成的组。

[0142] 优选地,组分(B)包含基于反应混合物(R_G)中组分(B)的总重量,不小于80wt%,优选不小于90wt%,并且更优选不小于98wt%的4,4′-二羟基联苯。

[0143] 因此,本发明的另一个目的是一种方法,其中组分(B)包含基于反应混合物(R_G)中组分(B)的总重量,不小于80wt%的4,4′-二羟基联苯。

[0144] 此处关于组分(B)的重量百分比进一步涉及所使用的4,4′-二羟基联苯、4,4′-二羟基二苯基砜、双酚A(2,2-双-(4-羟基苯基)丙烷)、4,4′-二羟基二苯甲酮和对苯二酚的总和。

[0145] 在另一个特别优选的实施方案中,组分(B)由选自由4,4′-二羟基联苯、4,4′-二羟基二苯基砜、双酚A(2,2-双(4-羟基-苯基)丙烷)、4,4′-二羟基二苯甲酮和对苯二酚组成的组的至少一种芳族二羟基组分组成。

[0146] 在这些实施方案中,4,4′-二羟基联苯、双酚A和4,4′-二羟基二苯基砜特别优选用作组分(B),而4,4′-二羟基联苯是最优选的。

[0147] 组分(C)

[0148] 反应混合物(R_G)包含至少一种碳酸盐化合物作为组分(C)。在这种情况下,术语"至少一种碳酸盐化合物"应理解为表示恰好一种碳酸盐化合物,并且也表示两种或更多种碳酸盐化合物的混合物。该至少一种碳酸盐化合物优选地为至少一种金属碳酸盐。该金属碳酸盐优选地是无水的。在这种情况下,术语"至少一种碳酸盐化合物"和"组分(C)"同义使用,并且因此具有相同的含义。

[0149] 优选的是碱金属碳酸盐和/或碱土金属碳酸盐作为金属碳酸盐。选自由碳酸钠、碳酸钾和碳酸钙组成的组的至少一种金属碳酸盐特别优选地作为金属碳酸盐。碳酸钾是最优选的。

[0150] 例如,组分(C)包含基于反应混合物(R_G)中该至少一种碳酸盐组分的总重量,不小于50wt%,更优选按照重量不小于70wt%,并且最优选不小于90wt%的碳酸钾。

[0151] 因此,本发明的另一个目的是一种方法,其中组分(C)包含基于反应混合物(R_G)中组分(C)的总重量,不小于50wt%的碳酸钾。

[0152] 在一个优选的实施方案中,组分(C)由碳酸钾组成。体积加权平均粒度小于200μm的碳酸钾是优选的,更优选小于100μm,甚至更优选小于70μm,并且最优选小于50μm的碳酸钾。使用粒度分析仪在碳酸钾在混合物氯苯/环丁砜(按重量计60/40)中的悬浮液中确定碳酸钾的体积加权平均粒度。

[0153] 在上述优选的实施方案中,"Z"优选意指步骤i)中反应混合物(R_G)中组分(C)的摩尔量。"Z"在本文中优选意指反应混合物(R_G)中该至少一种碳酸盐组分(组分(C))的总摩尔量。

[0154] Z在P至Q的范围内。

[0155] "P"根据以下公式来计算:

[0156] $P=Y*(1.05+X^1/100*1.05)$

[0157] "Q"根据以下公式来计算:

[0158] $Q=Y*(1.05+X^1/100*1.4)$

[0159] 在该公式中,Y是反应混合物(R_G)中组分(B)的摩尔量的值,并且X^1也是反应混合物(R_G)中组分(A1)的mol.-%的值。

[0160] 组分(D)

[0161] 反应混合物(R_G)优选地包含至少一种非质子极性溶剂作为组分(D)。根据本发明,

“至少一种非质子极性溶剂”应理解为意指恰好一种非质子极性溶剂,并且也意指两种或更多种非质子极性溶剂的混合物。在这种情况下,术语“至少一种非质子极性溶剂”和“组分(D)”同义使用,并且因此具有相同的含义。

[0162] 合适的非质子极性溶剂例如选自苯甲醚、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、环丁砜、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮和N-二甲基乙酰胺组成的组。

[0163] 优选地,组分(D)选自由N-甲基吡咯烷酮、N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜和二甲基甲酰胺组成的组。N-甲基吡咯烷酮特别优选地作为组分(D)。

[0164] 优选的是,组分(D)包含基于反应混合物(R_G)中组分(D)的总重量,不小于50wt%、优选不小于70wt%并且更优选不小于90wt%的选自由N-甲基吡咯烷酮、N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜和二甲基甲酰胺组成的组的至少一种溶剂。N-甲基吡咯烷酮特别优选地作为组分(D)。

[0165] 因此本发明的另一个目的是一种方法,其中组分(D)包含基于反应混合物(R_G)中组分(D)的总重量,不小于50wt%的选自由N-甲基吡咯烷酮、N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜和二甲基-甲酰胺组成的组的至少一种溶剂。

[0166] 在一个优选的实施方案中,组分(D)由N-甲基吡咯烷酮组成。N-甲基吡咯烷酮也称之为NMP或N-甲基-2-吡咯烷酮。

[0167] 另外的组分(FC)

[0168] 在一个优选的实施方案中,隔膜(M)包含至少一种另外的组分作为组分(FC)。根据本发明,“至少一种另外的组分”被理解为意指恰好一种另外的组分,并且也意指两种或更多种另外的组分的混合物。在这种情况下,术语“至少一种另外的组分”和“组分(FC)”同义使用,并且因此具有相同的含义。

[0169] 在一个优选的实施方案中,在本发明方法中在步骤iii)之前或期间,优选在进行步骤iii)之前添加组分(FC)。在另一个优选的实施方案中,在进行步骤iii)之前将组分(FC)添加到在步骤ii)中获得的溶液(S)中。

[0170] 组分(FC)优选是选自稳定剂和亲水性聚合物的组的至少一种组分。

[0171] 优选作为组分(FC)的是可溶于组分(D)、该至少一种非质子有机溶剂中的组分。

[0172] 合适的稳定剂例如是热稳定剂、防氧化稳定剂或有机自由基清除剂。

[0173] 作为合适的稳定剂,可以使用位阻酚、亚磷酸盐或醌。合适的自由基清除剂是例如(4—羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基)氧基(TEMPO)。

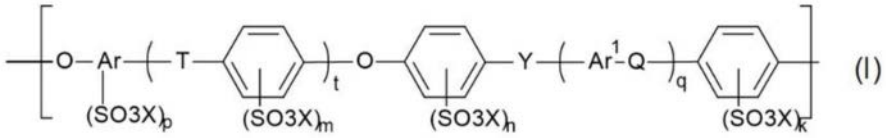
[0174] 关于合适添加剂的更多细节可见于以下中:P.Gijsman,“Polymer Stabilisation”在Handbook of Environmental Degradation of materials中,第3版,William Andrew,2018。

[0175] 合适的亲水性聚合物是例如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚环氧乙烷、聚环氧乙烷-聚环氧丙烷共聚物。

[0176] 含有磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的隔膜(M)

[0177] 本发明的另一个目的是包含通过本发明方法获得的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的隔膜(M)。

[0178] 在用于制备隔膜(M)的本发明方法的步骤i)中获得的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)优选包含通式I的重复单元:

[0179] 

[0180] 其中

[0181] t和q:各自独立地为0、1、2或3,

[0182] Q^1、T和Y^1:各自独立地为化学键或选自-O-、-S-、-SO_2-、-S(=O)-、-C(=O)-、-N=N-和-CR^aR^b,其中R^a和R^b各自独立地为氢原子或C_1-C_{12}-烷基、C_1-C_{12}-烷氧基或C_6-C_{18}-芳基基团,并且其中Q、T和Y中的至少一者为-SO_2-,

[0183] Ar和Ar^1:各自独立地为C_6-C_{18}芳基,其中该C_6-C_{18}芳基是未取代的或被选自C_1-C_{12}烷基、C_1-C_{12}烷氧基、C_6-C_{18}芳基、卤素和-SO_3X的至少一个取代基取代,

[0184] p、m、n和k:各自独立地为0、1、2、3或4,条件是p、m、n和k的总和不小于1,并且

[0185] X^3:是氢或一个阳离子当量。

[0186] 因此,本发明的另一个目的是包含磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的隔膜(M),其中该磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)包含如上定义的通式(I)的重复单元。

[0187] 在一个优选的实施方案中,隔膜(M)中包含的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)包含基于隔膜(M)中包含的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的总摩尔量,至少80mol.-%的通式(I)的重复单元。

[0188] 如果具有上述前提条件的Q^1、T或Y^1是化学键,这意味着左手边上的相邻基团和右手边上的相邻基团通过化学键直接彼此连接。

[0189] R^a和R^b各自独立地为氢或C_1-C_{12}烷基。

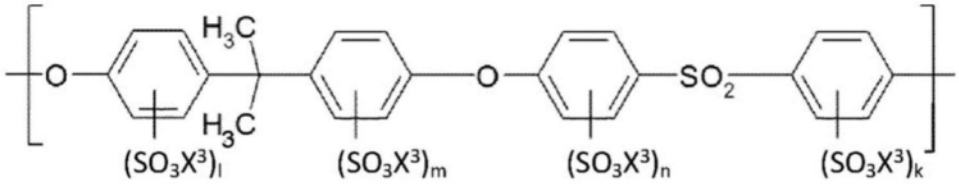
[0190] 优选的C_1-C_{12}烷基基团包括1个至12个碳原子的直链和支链饱和烷基基团。以下部分特别合适:C_1-C_6-烷基,诸如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、2-或3-甲基戊基,或相对长链部分,诸如非支链庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、月桂基以及它们的支链类似物。

[0191] 所使用的C_1-C_{12}烷氧基基团中的烷基部分包括上文定义的1至12个碳原子的烷基基团。优选使用的环烷基部分尤其包括C_3-C_{12}环烷基部分,例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环丙基甲基、环丙基乙基、环丙基丙基、环丁基甲基、环丁基乙基、环戊基乙基、-丙基、-丁基、-戊基、-己基、-环己基甲基、-二甲基、-三甲基。

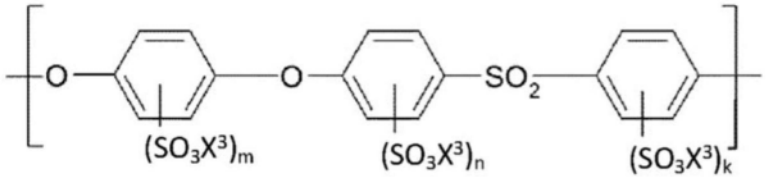
[0192] Ar和Ar^1各自独立地为C_6-C_{18}芳基。来自于本文起始材料,Ar优选地衍生于非常易于受到亲电子攻击的富电子芳族物质,优选选自由磺化或未磺化的对苯二酚、间苯二酚、二羟基萘(特别是2,7-二羟基萘)组成的组。优选地,Ar^1是未取代的C_6或C_{12}亚芳基基团。

[0193] 在式(I)的优选实施方案中,Ar和Ar^1各自优选独立地选自磺化或未磺化的1,4-亚苯基、1,3-亚苯基、亚萘基,特别是2,7-二羟基萘和4,4′-亚联苯基。

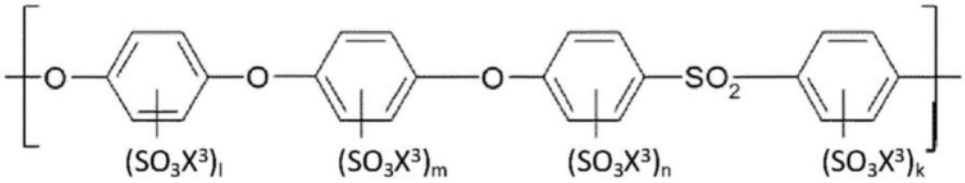
[0194] 优选的是含有具有以下结构单元(Ia)至(Io)中的一者或多者的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)聚合物的隔膜(M):



(Ia)

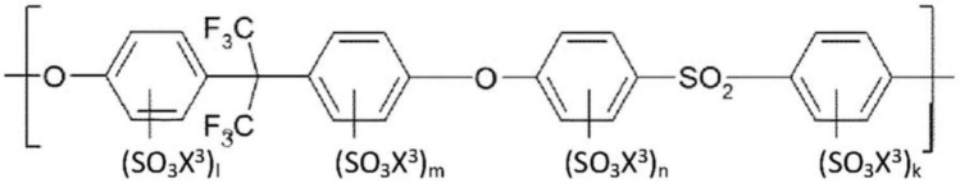


(Ib)

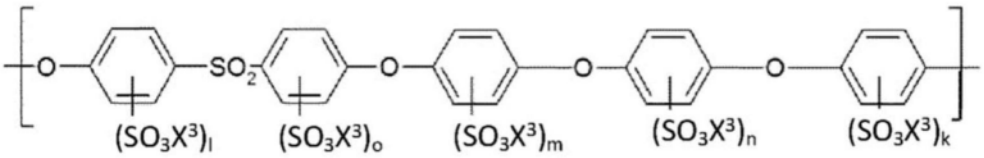


(Ic)

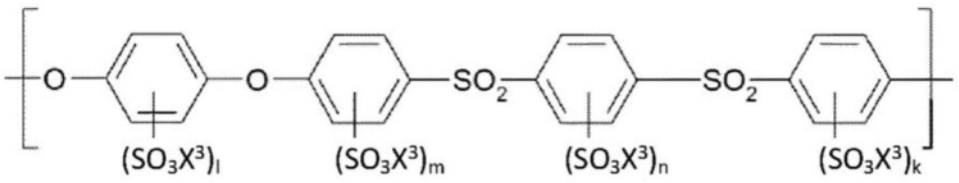
[0195]



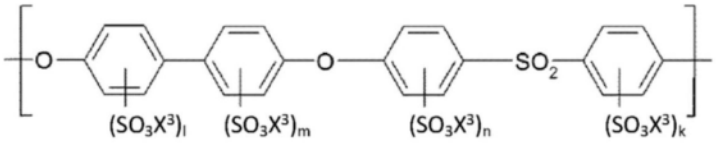
(Id)

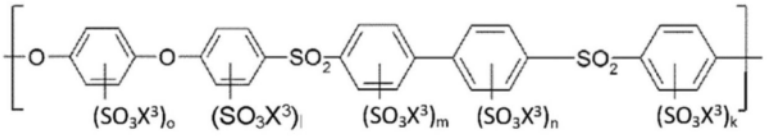


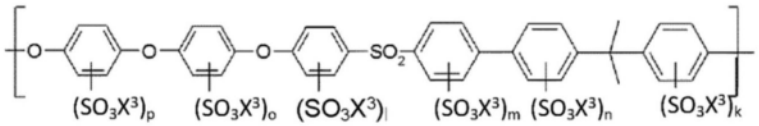
(Ie)

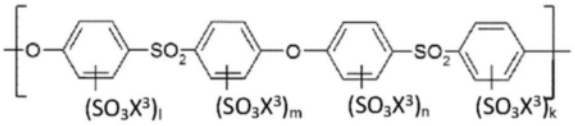


(If)

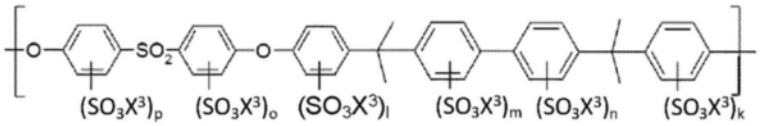

(Ig)

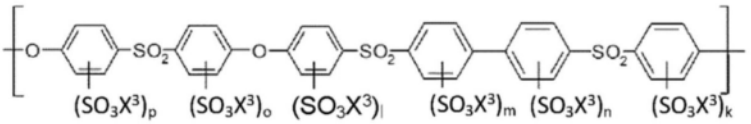

(Ih)

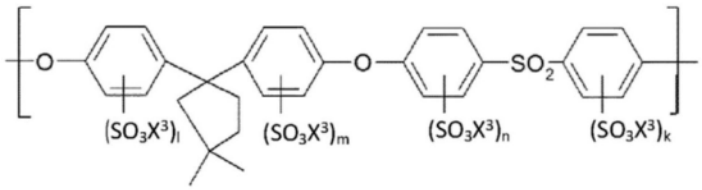

(Ij)

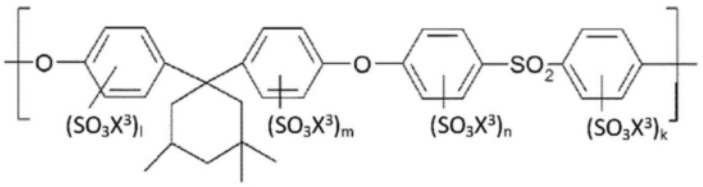

(Ik)

[0196]


(Il)


(Im)


(In)


(Io)

[0197] 其中

[0198] l、k、m、n、o、p各自独立地是0、1、2、3或4,条件是l、k、m、n、o和p的总和≥1,并且

[0199] X^3是氢或一个阳离子当量。

[0200] 在本发明的上下文中,“一个阳离子当量”是指单个正电荷的阳离子或具有两个或更多个正电荷的阳离子的一个电荷当量,例如Li、Na、K、Mg、Ca、NH_4,优选Na、K。

[0201] 除了优选的构建块(Ia)至(Io)之外,还优选其中一个或多个磺化或未磺化的1,4-二羟基苯基单元被间苯二酚或二羟基萘替换的那些结构单元。

[0202] 也可以使用由各种结构单元组合或磺化和非磺化结构单元构造的共聚物。

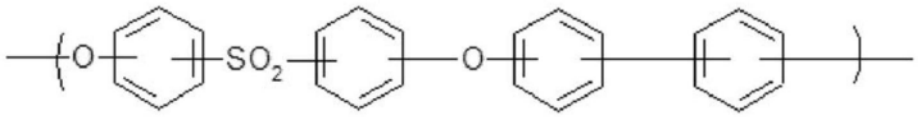
[0203] 特别优选使用结构单元(Ia)、(Ib)、(Ig)和(Ik)或它们的共聚物作为通式(I)的重复单元。

[0204] 在一个特别优选的实施方案中,Ar是1,4-亚苯基,t是1,T是化学键,Y^1是-SO_2-,q是0,p是0,m是0,n是1并且k是1。由该列举的结构重复单元构造的磺化聚亚苯基砜表示为sPPSU。

[0205] 在一个特别优选的实施方案中,Ar是1,4-亚苯基,t是0,Y是-SO_2-,q是0,n是0并且k是0。由该列举的结构重复单元构造的聚亚芳基砜被称为磺化聚醚醚砜(sPEES)。

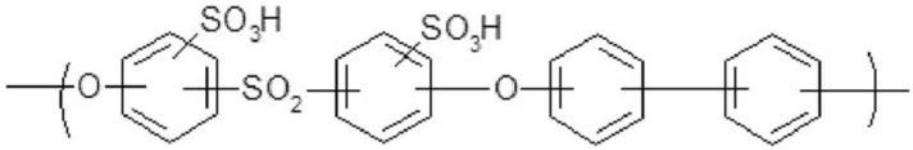
[0206] 在一个有利的实施方案中,隔膜(M)含有磺化聚亚芳基砜聚合物(sP),该磺化聚亚芳基砜聚合物包含

[0207] 式(1)的非磺化重复单元

[0208] 

(1)

[0209] 和式(2)的磺化重复单元

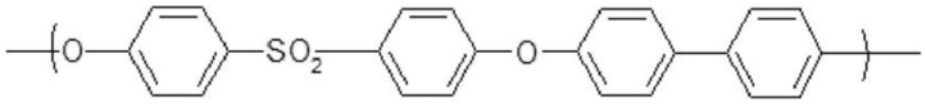
[0210] 

(2)

[0211] 特别地,隔膜(M)中包含的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)仅由式(1)的非磺化重复单元和式(2)的磺化重复单元组成。

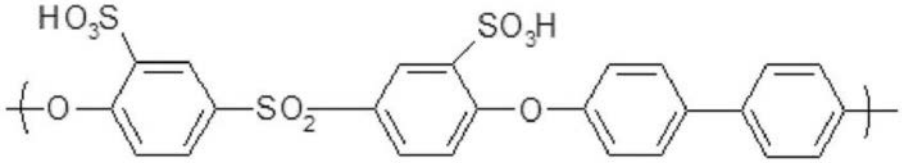
[0212] 在一个非常有利的实施方案中,隔膜中包含的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)包含

[0213] 式(1a)的非磺化重复单元

[0214] 

(1a)

[0215] 和式(2a)的磺化重复单元

[0216] 

(1b)

[0217] 特别地,隔膜(M)中包含的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)仅由式(1a)的非磺化重复单元和式(2a)的磺化重复单元组成。

[0218] 根据本发明的隔膜(M)中包含的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)优选具有20ml/g至

250ml/g、优选50ml/g至200ml/g的粘度数。该粘度数是根据DIN EN ISO 1628-1在25℃下在1％的N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中进行量化。测量也可以在较低聚合物浓度(例如,0.5％)下进行。

[0219] 隔膜(M)中包含的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的重均分子量(M_W)通常在10000g/mol至250000g/mol的范围内,优选在15000g/mol至200000g/mol的范围内,并且更优选在18000g/mol至150000g/mol的范围内。重均分子量(M_W)是使用凝胶渗透色谱法(GPC)测量的。二甲基乙酰胺(DMAc)用作溶剂,并且窄分布的聚甲基丙烯酸甲酯用作测量中的标准。

[0220] 在一个优选的实施方案中,通过本发明方法获得的隔膜(M)具有低溶胀和高传导性的良好平衡。

[0221] 包括隔膜(M)的设备

[0222] 本发明的另一个目的是包括通过本发明方法获得的隔膜(M)的设备。该设备优选是燃料电池或电解电池。

[0223] 本发明的另一个目的是包括通过本发明方法获得的隔膜(M)的燃料电池。此外,本发明的另一个目的是一种包括通过本发明方法获得的隔膜(M)的电解电池。此外,本发明的另一个目的是通过本发明方法获得的隔膜(M)在电解电池或燃料电池中的用途。

[0224] 为了使用通过本发明方法获得的隔膜(M),在一个优选的实施方案中,隔膜(M)被活化。活化可以通过使隔膜(M)与酸性水溶液如含水无机酸接触来进行。优选使用硫酸(H_2SO_4)水溶液进行活化。酸性水溶液的浓度优选在0.1M至4.0M的范围内。在隔膜(M)与酸性水溶液如硫酸水溶液接触后,隔膜可以与水、优选去离子水接触。活化后,隔膜(M)通常以H^+形式获得。

[0225] 换句话说,在活化后,隔膜(M)中包含的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)包含基于磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)中包含的-SO_3X^3基团的总摩尔量,至少70mol.-％,更优选至少80mol.-％,并且特别优选至少90mol.-％的-SO_3H基团。

[0226] 本发明更特别地通过以下实施例来阐明而不限于此。

[0227] 使用的组分:

[0228] DCDPS 4,4′-二氯二苯基砜,

[0229] sDCDPS 4,4′-二氯二苯基砜-3,3′-二磺酸二钠盐

[0230] BP 4,4′-二羟基联苯,

[0231] K_2CO_3: 碳酸钾,无水,平均粒度32.6μm

[0232] NMP: N-甲基吡咯烷酮,无水

[0233] 磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的粘度数VN是根据DINISO 1628-1在按重量计0.5％的NMP溶液中测量的。

[0234] sDCDPS的掺入比(掺入率)是通过$CDCl_3$中的^{1}H-NMR确定的。此外,过滤后聚合物溶液的聚合物含量也通过$CDCl_3$中的^{1}H-NMR来量化。

[0235] 除非另有指明,否则磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的分离是通过在室温下将磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的NMP溶液滴入异丙醇中进行的。落差为0.5m。吞吐量为约2.51/h。然后将获得的珠粒在85℃下用水(水吞吐量1601/h)提取二十小时。然后将珠粒在低于玻璃化转变温度T_g的温度下干燥至残余含水量小于按重量计1.0％。在一些情况下,将珠粒用异丙醇洗涤至少一次,且然后在低于Tg的温度下干燥,优选在真空中干燥至残余异丙醇含量低

于1wt％。在一些情况下,通过沉淀获得粉末,然后过滤出粉末并且用异丙醇洗涤至少一次。然后可以用水或异丙醇提取粉末,并且最后在低于产物的Tg的温度下干燥,优选在真空中干燥至残余含水量或异丙醇含量小于1wt％。

[0236] 产物混合物的过滤是在加热的金属压力过滤器中、使用具有5μm孔径和3巴N_2压力的过滤器来进行。将过滤器加热至60℃以降低反应混合物的粘度。

[0237] 沉淀后聚合物的产率是通过重量分析法确定的。

[0238] 合成实施例1:

[0239] 在配有温度计、进气管和Dean-Stark分离器的4升玻璃反应器中,于氮气气氛中,将288.599g(1.005mol)DCDPS、257.906g(0.525mol)sDCDPS、279.315g(1.50mol)BP和308.209g(2.23mol)具有32.6μm的体积平均粒度的碳酸钾悬浮于938ml NMP中。

[0240] 将混合物在一小时内加热至190℃。在下文中,反应时间应理解为反应混合物保持在190℃的时间。将反应中形成的水通过蒸馏连续移除,补充NMP中的损失。

[0241] 在9小时的反应时间后,通过添加1750ml NMP并且冷却至室温(在一小时内)来停止反应。将反应中形成的氯化钾通过过滤除去。然后将所获得的聚合物溶液分成两等份。使一部分在异丙醇中沉淀,分离所得聚合物珠粒,然后用热水(85℃)提取20h。然后将珠粒在减压(＜100毫巴)下在120℃干燥24h。将溶液的另一部分用于隔膜制备。该溶液的聚合物含量为18.1wt.％。

[0242] 合成实施例2:

[0243] 在配有温度计、进气管和Dean-Stark分离器的4升玻璃反应器中,于氮气气氛中,将267.059g(0.93mol)DCDPS、294.750g(0.60mol)sDCDPS、279.315g(1.50mol)BP和317.883g(2.30mol)具有32.6μm的体积平均粒度的碳酸钾悬浮于938ml NMP中。

[0244] 将混合物在一小时内加热至190℃。在下文中,反应时间应理解为反应混合物保持在190℃的时间。将反应中形成的水通过蒸馏连续移除,补充NMP中的损失。

[0245] 在9小时的反应时间后,通过添加2312ml NMP并且冷却至室温(在一小时内)来停止反应。将反应中形成的氯化钾通过过滤除去。将所获得的聚合物溶液分成相等重量的部分。然后使一部分在异丙醇中沉淀,分离所得聚合物珠粒,然后用热水(85℃)提取20h。然后将珠粒在减压(＜100毫巴)下在120℃干燥24h。将溶液的另一部分用于隔膜制备。该溶液的聚合物含量为18.1wt.％。

[0246] 表1:

[0247]

实施例	1	2
缩合时间[h]	9	9
V.N.[ml/g]	70.1	71.9
sDCDPS-对照单元[mol％]	32.9	38.1
产率[wt.％]	88	81

[0248] 为了制备隔膜,使用17.5wt.％的聚合物含量,制备来自实施例1和2的沉淀的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)在NMP中的溶液。由实施例1和2中获得的沉淀的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)制成的溶液在下文中被命名为1P和2P。

[0249] 用NMP稀释在实施例1和2中获得的未沉淀的溶液,以获得17.5wt.％的聚合物含量,并且这些溶液在下文中被命名为1S和2S。

[0250] 隔膜制备方法1

[0251] 通过用刮涂刀以5mm/s的速度在60℃的温度下将这些溶液流延到玻璃板上,由溶液1P、2P、1S和2S制备隔膜。将玻璃板转移到真空炉中,并且将温度逐渐升高到100℃并保持在此12h。冷却到室温后,将板放入水浴中,这导致隔膜从玻璃板上脱离。然后将湿隔膜固定并在120℃真空干燥12h。从溶液1P获得的隔膜在下文中称为1PM1。从溶液2P获得的隔膜在下文中称为2PM1。从溶液1S获得的隔膜在下文中称为1SM1。从溶液2S获得的隔膜在下文中称为2SM1。

[0252] 隔膜制备方法2

[0253] 还由溶液1P、2P、1S和2S制备了隔膜,其中流延也根据以下程序进行:为了生产单层膜,使用来自Zehntner的自动膜施涂器和通用施涂器。将施涂溶液1P、2P、1S和2S施涂到PET基底(Hostaphan®,Mitsubishi聚酯膜)上。选择刮涂刀的间隙宽度,使得该层在70℃干燥后具有60μm的厚度。随后,将膜从PET载体上脱离,用于进一步加工。从溶液1P获得的隔膜在下文中称为1PM2。从溶液2P获得的隔膜在下文中称为2PM2。从溶液1S获得的隔膜在下文中称为1SM2。从溶液2S获得的隔膜在下文中称为2SM2。

[0254] 将如所述制备的隔膜切割成所需尺寸(5×5cm)。为了活化,将隔膜在80℃浸入0.5M H_2SO_4中2h。随后,将隔膜在80℃浸入去离子水(MiliQ 18.2MOhm)中另外2h,并且最后在室温下储存在新批次的去离子水中。通过测量活化之前及之后相应的长度来确定隔膜在xy方向上的溶胀。通过使用测微器测量活化之前及之后隔膜的厚度来确定在z方向上的溶胀。为了确定传导性,将隔膜夹置在配有两个矩形金电极(0.25cm^2)的特制特氟隆电池中。通过将4个螺钉的扭矩调整至4Nm来实现恒定压力。

[0255] 表2:

[0256]

隔膜	1PM1	2PM1	1SM1	2SM1	1SM2	2SM2
溶胀度xy[%]	36	44	34	40	32	37
传导性[mS/cm]	10.3	12.7	12.5	15	13	15.4

[0257] 从直接使用磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)溶液获得的隔膜显示出较少的溶胀,并且同时改善了传导性。

[0258] 催化剂涂覆的隔膜(CCM)的制备

[0259] 为了制备催化剂涂覆的隔膜CCM,将活化的隔膜1SM1(呈H^+形式)在室温下干燥,夹置在两个多孔PE片(SP Bel-Art Fritware多孔聚乙烯片中等孔隙率,0.125英寸厚)之间以避免卷曲。

[0260] 隔膜1SM1的催化剂涂层是通过将催化剂墨(91.6wt%的H2O、3.4wt%的Nafion、0.8wt%的催化剂、4,2wt%的分散剂)喷涂到隔膜1SM1的两侧上进行的,该隔膜被放置在60℃的热板上。在两侧处涂覆后(阳极侧用2mg Ir黑cm^{-2},并且阴极侧用1mg Pt黑cm-2),将催化剂涂覆的隔膜1SM1在130℃压光。然后将最终的CCM 1SM1组装到单电池PEM测试装备中,并且在80℃经历极化曲线。

[0261] 使用活化的隔膜1PM1制备另一种催化剂涂覆的隔膜,其中如上所述进行制备。

[0262] 作为比较例,测量了涂覆有相同催化剂量的现有技术Nafion117。

[0263] 在CCM 1SM1情况下,实现了与Nafion 117相当的性能(图1),而CMC 1PM1则显示出高得多的电阻。

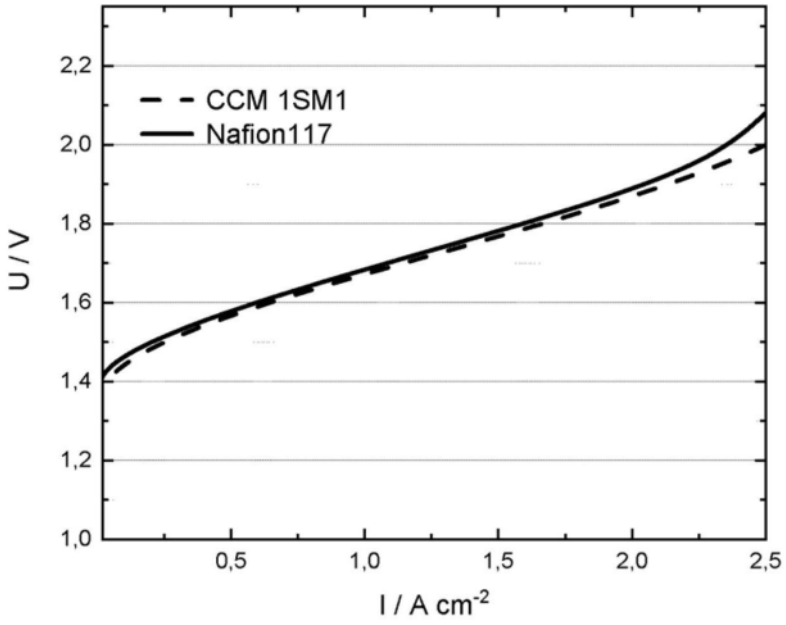


图1