



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117916218 A

(43) 申请公布日 2024. 04. 19

(21) 申请号 202280055556.3

(22) 申请日 2022.08.10

(30) 优先权数据

63/231,491 2021.08.10 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.02.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/039908 2022.08.10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/018765 EN 2023.02.16

(71) 申请人 生态电子学公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 K·胡加尔 R·塞尔霍斯特

S·L·普尔 C·西蒙诺

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 李勇 何茜

(51) Int.Cl.

C07C 49/786 (2006.01)

C07C 49/794 (2006.01)

C07C 49/84 (2006.01)

C07C 43/205 (2006.01)

C08F 230/02 (2006.01)

C08F 30/02 (2006.01)

C08F 8/40 (2006.01)

C08G 61/06 (2006.01)

C08G 61/08 (2006.01)

C08G 79/02 (2016.01)

C08L 85/02 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 8/02 (2016.01)

H01M 8/10 (2016.01)

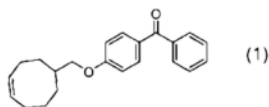
权利要求书19页 说明书58页 附图5页

(54) 发明名称

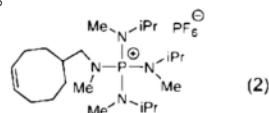
环辛烯-二苯甲酮单体、以及阳离子聚合物、交联聚电解质、复合材料、膜、电极和由此制备的电化学装置,例如电解槽

(57) 摘要

本发明涉及例如二苯甲酮单体,例如诸如环辛烯(COE)二苯甲酮单体(1)。还公开的是例如四氨基磷(tetrakis®)单体,诸如异丙基甲基 tetrakis® 单体(2)。本发明还涉及例如由所述单体制备的阳离子聚合物(聚电解质,离聚物),以及由其制备的交联聚电解质。本发明还涉及例如包含所述交联聚电解质的复合材料、膜和膜电极组件。本发明还涉及例如包含所述膜电极组件的电化学

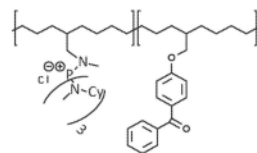


(1)

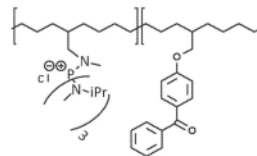


(2)

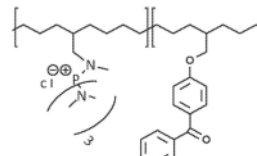
装置,例如电解槽。



Tetrakis® 阳离子 = CyMe

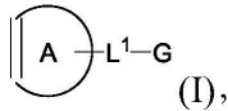


Tetrakis® 阳离子 = iPrMe

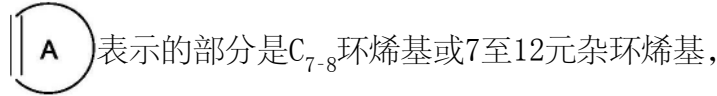


Tetrakis® 阳离子 = MeMe

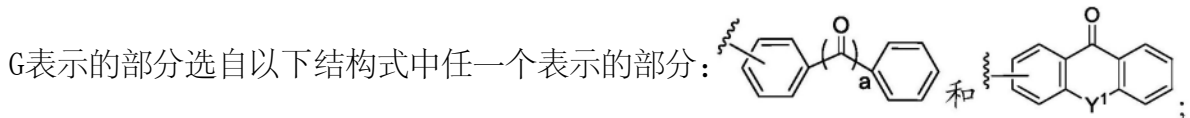
1. 一种结构式 (I) 所示的化合物:



其中:



$\text{L}^1$  选自  $(\text{O}-\text{C}_{1-12}\text{亚烷基})_k$ 、 $(\text{C}_{1-12}\text{亚烷基}-\text{O})_k$ 、 $\text{C}_{1-12}\text{亚烷基}$ 、 $\text{C}_{6-12}\text{亚芳基}$ 、 $\text{C}_{6-12}\text{亚芳基}-\text{C}_{1-12}\text{亚烷基}$ 、 $\text{C}_{1-12}\text{亚烷基}-\text{C}_{6-12}\text{亚芳基}$ 、 $\text{C}_{1-12}\text{亚烷基}-\text{O}-\text{C}_{1-12}\text{亚烷基}$ 、 $\text{C}_{1-12}\text{亚烷基}-\text{NH}-\text{C}_{1-12}\text{亚烷基}$ 、 $\text{C}_{1-12}\text{亚烷基}-\text{N}(\text{C}_{1-12}\text{烷基})-\text{C}_{1-12}\text{亚烷基}$ 、 $(\text{NH}-\text{C}_{1-12}\text{亚烷基})_k$ 、 $(\text{C}_{1-12}\text{亚烷基}-\text{NH})_k$ ;



$\text{}$  是 G 表示的部分与  $\text{L}^1$  的连接点;

k 是 1 至 6 的整数;

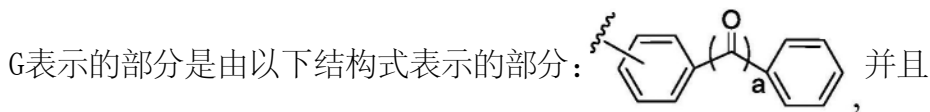
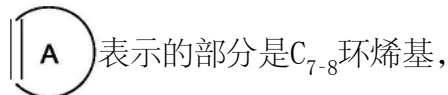
a 是 1 或 2;

$\text{Y}^1$  是  $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $\text{N}(\text{C}_{1-12}\text{烷基})$  或键; 以及

以及进一步其中:

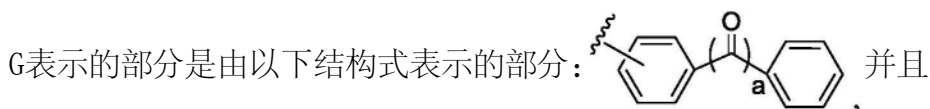
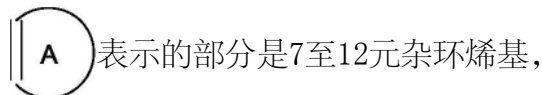
每个  $\text{C}_{1-12}\text{亚烷基}$ 、 $\text{C}_{6-12}\text{亚芳基}$ 、 $\text{C}_{1-12}\text{烷基}$ 、 $\text{C}_{7-8}$  环烯基和 7 至 12 元杂环烯基独立地任选被 1 至 6 个选自下组的取代基取代: F、Cl、Br、OH、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_{1-12}\text{烷基}$ 、 $\text{C}_{6-12}\text{芳基}$ 、 $\text{C}_{1-12}\text{卤代烷基}$ 、 $\text{C}_{1-12}\text{烷氧基}$ 、 $\text{C}_{6-12}\text{芳基}$ 、 $\text{C}_{6-12}\text{芳基氧基}$ 、 $\text{NH}(\text{C}_{1-12}\text{烷基})$ 、 $\text{N}(\text{C}_{1-12}\text{烷基})_2$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{C}_{1-12}\text{烷基})$  和  $\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{C}_{1-12}\text{烷基})$ 。

2. 权利要求 1 所述的化合物, 其中



$\text{L}^1$  是  $\text{C}_{1-12}\text{亚烷基}$ 、 $(\text{O}-\text{C}_{1-12}\text{亚烷基})_k$  或  $(\text{C}_{1-12}\text{亚烷基}-\text{O})_k$ 。


3. 权利要求 1 所述的化合物, 其中

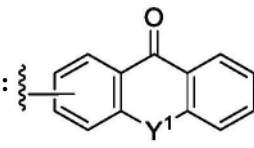


$\text{L}^1$  是  $\text{C}_{1-12}\text{亚烷基}$ 、 $(\text{O}-\text{C}_{1-12}\text{亚烷基})_k$  或  $(\text{C}_{1-12}\text{亚烷基}-\text{O})_k$ 。

4. 权利要求 1-3 中任一项所述的化合物, 其中 a 是 1。

5. 权利要求 1 所述的化合物, 其中

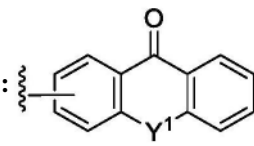
表示的部分是C<sub>7-8</sub>环烯基，

G表示的部分是由以下结构式表示的部分： 并且

L<sup>1</sup>是C<sub>1-12</sub>亚烷基、(O-C<sub>1-12</sub>亚烷基)<sub>k</sub>或(C<sub>1-12</sub>亚烷基-O)<sub>k</sub>。

6. 权利要求1所述的化合物，其中

表示的部分是7至12元杂环烯基，

G表示的部分是由以下结构式表示的部分： 并且

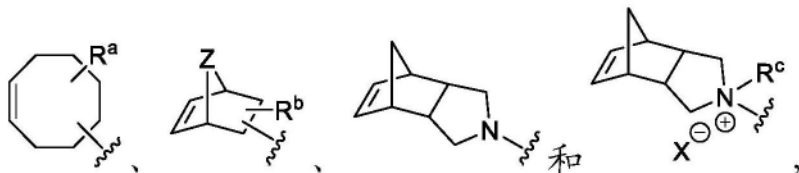
L<sup>1</sup>是C<sub>1-12</sub>亚烷基、(O-C<sub>1-12</sub>亚烷基)<sub>k</sub>或(C<sub>1-12</sub>亚烷基-O)<sub>k</sub>。

7. 权利要求1、5和6中任一项所述的化合物，其中Y<sup>1</sup>是-C(=O)-、O、S。

8. 权利要求1、5和6中任一项所述的化合物，其中Y<sup>1</sup>是NH或N(C<sub>1-12</sub>烷基)。

9. 权利要求1、5和6中任一项所述的化合物，其中Y<sup>1</sup>是键。

10. 权权利要求1所述的化合物，其中表示的部分是以下结构式中任一个表示的部分：


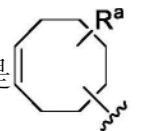


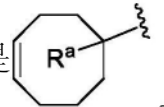
其中：

R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>和R<sup>c</sup>各自独立地是H或C<sub>1-12</sub>烷基；

Z选自CH<sub>2</sub>、O、NH和N(C<sub>1-12</sub>烷基)；并且


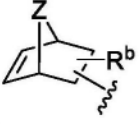
X<sup>-</sup>选自F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、C<sub>1-12</sub>羧酸根和C<sub>1-12</sub>醇盐。

11. 权利要求10所述的化合物，其中表示的部分是。

12. 权利要求11所述的化合物，其中表示的部分是。

13. 权利要求11或12所述的化合物，其中R<sup>a</sup>是H。

14. 权利要求11或12所述的化合物，其中R<sup>a</sup>是甲基。


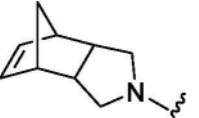
15. 权利要求10所述的化合物,其中  表示的部分是 。

16. 权利要求15所述的化合物,其中Z是CH<sub>2</sub>。

17. 权利要求15所述的化合物,其中Z是O、NH和N(C<sub>1-12</sub>烷基)。

18. 权利要求15-17中任一项所述的化合物,其中R<sup>b</sup>是H。

19. 权利要求15-17中任一项所述的化合物,其中R<sup>b</sup>是甲基。

20. 权利要求10所述的化合物,其中  表示的部分是 。

21. 权利要求10所述的化合物,其中  表示的部分是 。

22. 权利要求21所述的化合物,其中R<sup>c</sup>是甲基。

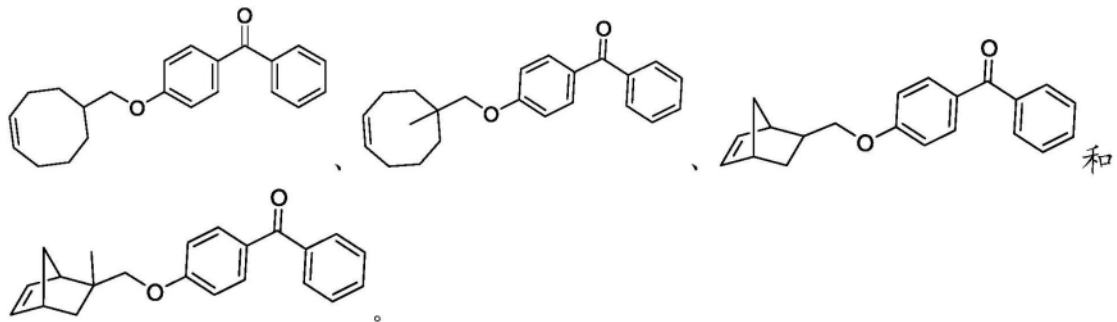
23. 权利要求1-22中任一项所述的化合物,其中L<sup>1</sup>是(O-C<sub>1-12</sub>亚烷基)<sub>k</sub>或(C<sub>1-12</sub>亚烷基-0)<sub>k</sub>。

24. 权利要求1-23中任一项所述的化合物,其中k是1。

25. 权利要求23所述的化合物,其中L<sup>1</sup>是-CH<sub>2</sub>O-或-OCH<sub>2</sub>-。

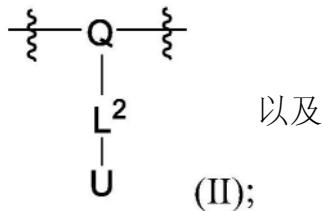
26. 权利要求1-22中任一项所述的化合物,其中L<sup>1</sup>是C<sub>1-12</sub>亚烷基。

27. 权利要求1所述的化合物,其中所述化合物选自:

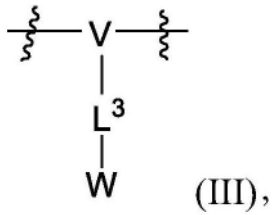


28. 一种聚合物,其包含:

多个由结构式(II)表示的第一重复单元:

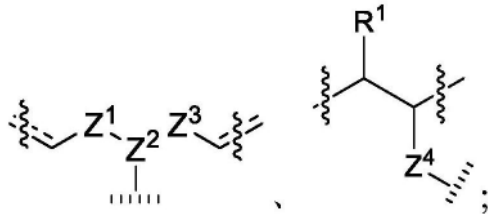


多个由结构式(III)表示的第二重复单元:

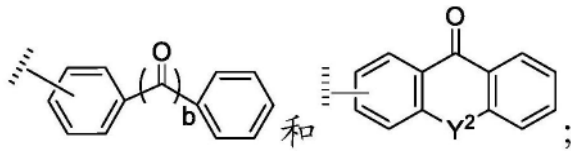


其中:

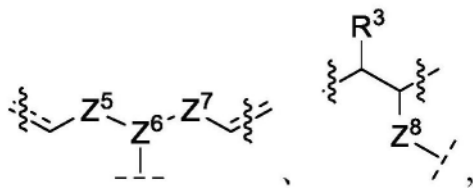
Q是由以下结构式之一表示的部分:



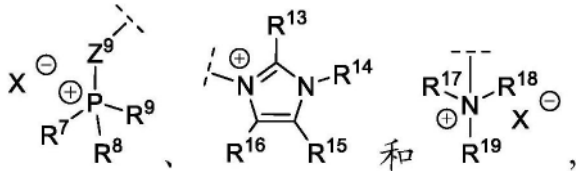
U是由以下结构式之一表示的部分:



V是由以下结构式之一表示的部分:



W是C<sub>1-12</sub>烷基或由选自以下的结构式之一表示的部分:



⋈是与所述聚合物的相邻重复单元的连接点;

≡是至L<sup>2</sup>的连接点;

⋈是至L<sup>3</sup>的连接点

以及进一步其中:

==是双键或单键;

Z<sup>1</sup>、Z<sup>3</sup>、Z<sup>5</sup>和Z<sup>7</sup>各自独立地是C<sub>1-3</sub>亚烷基或键;

Z<sup>2</sup>选自-CHR<sup>5</sup>-、C<sub>5-12</sub>亚环烷基和5至16元亚杂环基;

Z<sup>4</sup>选自键、C<sub>6-12</sub>亚芳基和CR<sup>2</sup>,在Z<sup>4</sup>是CR<sup>2</sup>情况下R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>与它们所连接的碳原子一起形成C<sub>5-12</sub>环烷基或5至12元杂环基;

Z<sup>6</sup>选自-CHR<sup>6</sup>-、C<sub>5-12</sub>亚环烷基和5至16元亚杂环基;

$Z^8$ 选自键、 $C_{6-12}$ 亚芳基和 $CR^4$ ,在 $Z^8$ 是 $CR^4$ 情况下 $R^3$ 和 $R^4$ 与它们所连接的碳原子一起形成 $C_{5-12}$ 环烷基或5至12元杂环基;

$Z^9$ 是 $NR^{10}$ 或键;

$R^1$ ,如果存在,和 $R^3$ ,如果存在,各自独立地选自H、 $C_{1-12}$ 烷基和 $C_{6-12}$ 芳基;

$R^5$ 和 $R^6$ 各自独立地是H或 $C_{1-12}$ 烷基;

$R^7$ 、 $R^8$ 和 $R^9$ 各自独立地选自 $NR^{11}R^{12}$ 、 $C_{6-12}$ 芳基和5至12元杂环基;

$R^{10}$ 是 $C_{1-12}$ 烷基;

$R^{11}$ 和 $R^{12}$ 各自独立地是 $C_{1-12}$ 烷基或 $C_{3-12}$ 环烷基,或 $R^{11}$ 和 $R^{12}$ 与它们所连接的氮原子一起形成5至12元杂环基;

$R^{13}$ 选自 $C_{1-12}$ 烷基、 $C_{6-12}$ 芳基和5至12元杂环基;

$R^{14}$ 是 $C_{1-12}$ 烷基或 $C_{3-12}$ 环烷基;

$R^{15}$ 和 $R^{16}$ 各自独立地选自 $C_{1-12}$ 烷基、 $C_{6-12}$ 芳基和5至12元杂环基;或 $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 与它们所连接的碳原子一起形成 $C_{6-12}$ 芳基或5至12元杂环基;以及

$R^{17}$ 、 $R^{18}$ 和 $R^{19}$ 各自独立地是 $C_{1-12}$ 烷基或 $C_{3-12}$ 环烷基;或者

$R^{18}$ 和 $R^{19}$ 与它们所连接的氮原子一起形成5至12元杂环基,并且(i) $R^{17}$ 是 $C_{1-12}$ 烷基或 $C_{3-12}$ 环烷基,或(ii) $R^{17}$ 和如果存在的 $L^3$ 的至少一个原子与 $L^3$ 和 $R^{17}$ 所连接的氮原子一起形成5至12元杂环基;或者

$R^{17}$ 、 $R^{18}$ 和 $R^{19}$ 与它们所连接的氮原子一起形成双环5至12元杂环基;以及

$L^2$ 选自 $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{6-12}$ 亚芳基、 $C_{6-12}$ 亚芳基- $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{1-12}$ 亚烷基- $C_{6-12}$ 亚芳基、 $C_{1-12}$ 亚烷基- $O$ - $C_{1-12}$ 亚烷基、 $(O-C_{1-12}$ 亚烷基) $_m$ 、 $(C_{1-12}$ 亚烷基- $O$ ) $_m$ 、 $C_{1-12}$ 亚烷基-NH- $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{1-12}$ 亚烷基-N( $C_{1-12}$ 烷基)- $C_{1-12}$ 亚烷基、 $(NH-C_{1-12}$ 亚烷基) $_m$ 和 $(C_{1-12}$ 亚烷基-NH) $_m$ ;

$L^3$ 选自 $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{6-12}$ 亚芳基、 $C_{6-12}$ 亚芳基- $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{1-12}$ 亚烷基- $C_{6-12}$ 亚芳基、 $C_{1-12}$ 亚烷基- $O$ - $C_{1-12}$ 亚烷基、 $(O-C_{1-12}$ 亚烷基) $_n$ 、 $(C_{1-12}$ 亚烷基- $O$ ) $_n$ 、 $C_{1-12}$ 亚烷基-NH- $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{1-12}$ 亚烷基-N( $C_{1-12}$ 烷基)- $C_{1-12}$ 亚烷基、 $(NH-C_{1-12}$ 亚烷基) $_n$ 、 $(C_{1-12}$ 亚烷基-NH) $_n$ 和键;

$m$ 是1至6的整数;

$n$ 是1至6的整数;

$b$ 是1或2;

$Y^2$ 选自 $-C(=O)-$ 、 $O$ 、 $S$ 、 $NH$ 、 $N(C_{1-12}$ 烷基)和键;

$X$ 选自 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $OH^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $CN^-$ 、 $HCO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $C_{1-12}$ 羧酸根和 $C_{1-12}$ 醇盐;

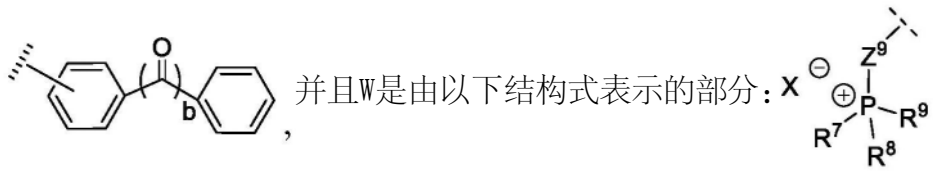
条件是仅当 $V$ 是阳离子部分时 $W$ 是 $C_{1-12}$ 烷基,

并且其中:

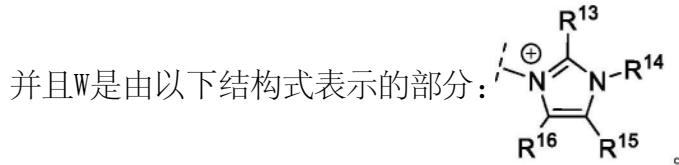
每个 $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{6-12}$ 亚芳基、 $C_{5-12}$ 亚环烷基、5至16元亚杂环基、 $C_{1-12}$ 烷基、 $C_{3-12}$ 环烷基、 $C_{5-12}$ 环烷基、 $C_{6-12}$ 芳基和5至12元杂环基独立地任选被1至6个选自下组的取代基取代: $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $OH$ 、 $NH_2$ 、氧代、 $C_{1-12}$ 烷基、 $C_{6-12}$ 芳基、 $C_{1-12}$ 卤代烷基、 $C_{1-12}$ 烷氧基、 $C_{6-12}$ 芳基、 $C_{6-12}$ 芳基氧基、 $NH(C_{1-12}$ 烷基)、 $N(C_{1-12}$ 烷基) $_2$ 、 $C(O)O(C_{1-12}$ 烷基)和 $C(O)NH(C_{1-12}$ 烷基)。

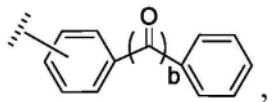
29. 权利要求28所述的聚合物,其中:

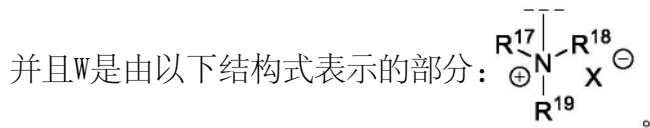
$U$ 是由以下结构式表示的部分:

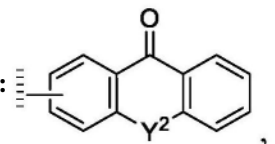


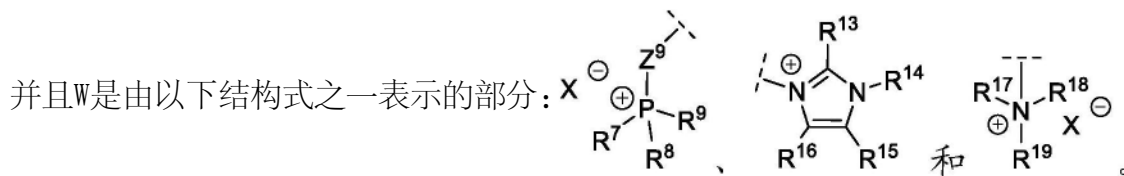
30. 权利要求28所述的聚合物,其中:U是由以下结构式表示的部分:



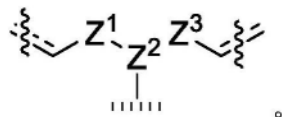
31. 权利要求28所述的聚合物,其中:U是由以下结构式表示的部分:



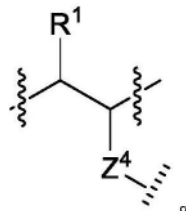
32. 权利要求28所述的聚合物,其中:U是由以下结构式表示的部分:



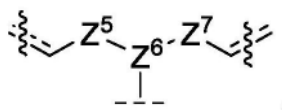
33. 权利要求28-32中任一项所述的聚合物,其中Q是由以下结构式表示的部分:



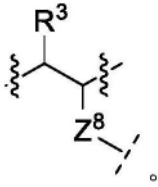
34. 权利要求28-32中任一项所述的聚合物,其中Q是由以下结构式表示的部分:



35. 权利要求28-34中任一项所述的聚合物,其中V是由以下结构式表示的部分:

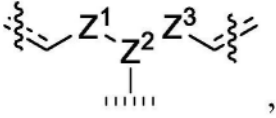


36. 权利要求28-34中任一项所述的聚合物,其中V是由以下结构式表示的部分:

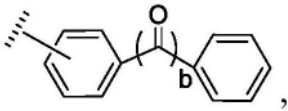


37. 权利要求28所述的聚合物,其中:

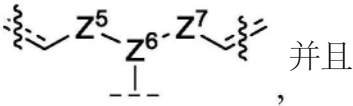
Q是由以下结构式表示的部分:



U是由以下结构式表示的部分:

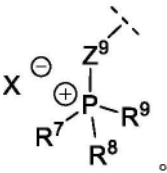


V是由以下结构式表示的部分:

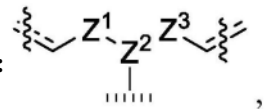


并且

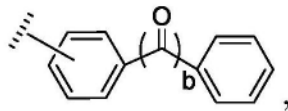
W是由以下结构式表示的部分:



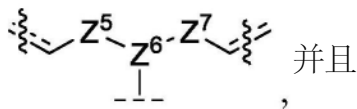
38. 权利要求28所述的聚合物,其中:Q是由以下结构式表示的部分:



U是由以下结构式表示的部分:

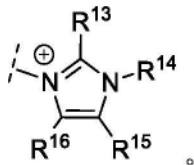


V是由以下结构式表示的部分:



并且

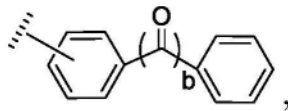
W是由以下结构式表示的部分:

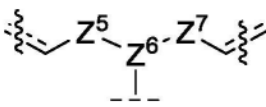


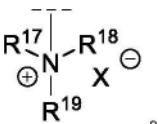
39. 权利要求28所述的聚合物,其中:Q是由以下结构式表示的部分:



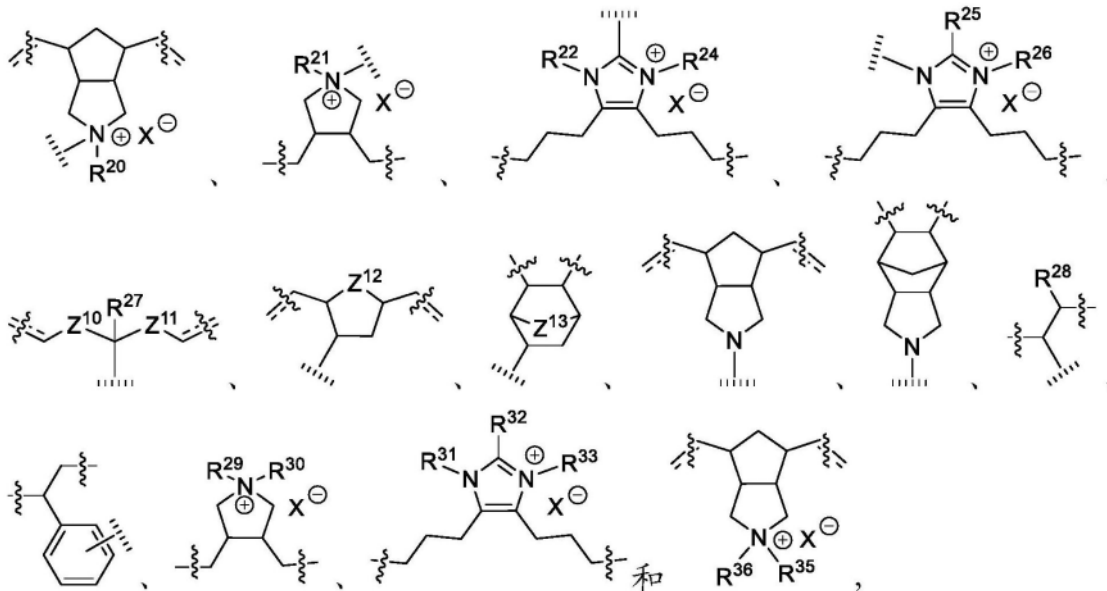
U是由以下结构式表示的部分:



V是由以下结构式表示的部分： 并且

W是由以下结构式表示的部分：。

40. 权利要求28所述的聚合物,其中Q是由以下结构式中的任一个表示的部分:



其中:

R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>29</sup>、R<sup>30</sup>、R<sup>31</sup>和R<sup>33</sup>各自独立地是C<sub>1-12</sub>烷基;

R<sup>25</sup>和R<sup>32</sup>各自独立地是C<sub>6-12</sub>芳基;

R<sup>27</sup>是H或C<sub>1-12</sub>烷基;

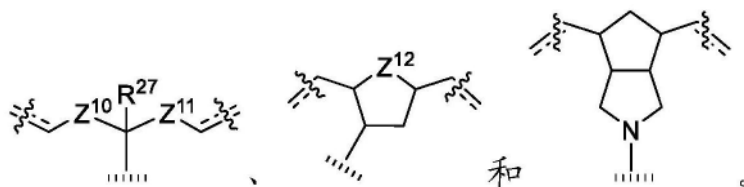
R<sup>28</sup>是H、C<sub>1-12</sub>烷基或C<sub>6-12</sub>芳基;

R<sup>36</sup>和R<sup>35</sup>各自独立地是C<sub>1-12</sub>烷基,或R<sup>36</sup>和R<sup>35</sup>与它们所连接的氮原子一起形成5至12元杂环基;

Z<sup>10</sup>和Z<sup>11</sup>各自独立地是C<sub>1-3</sub>亚烷基或键;以及

Z<sup>12</sup>和Z<sup>13</sup>各自独立地选自CH<sub>2</sub>、O、NH和N(C<sub>1-12</sub>烷基)。

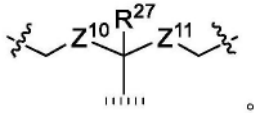
41. 权利要求40所述的聚合物,其中Q是由以下结构式中的任一个表示的部分:



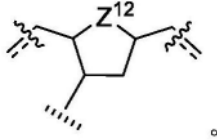
42. 权利要求41所述的聚合物,其中Q是由以下结构式表示的部分:



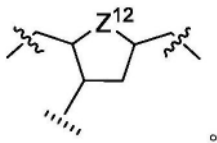
43. 权利要求42所述的聚合物,其中Q是由以下结构式表示的部分:



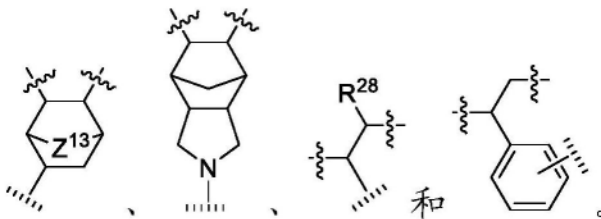
44. 权利要求41-43中任一项所述的聚合物,其中 $Z^{10}$ 和 $Z^{11}$ 各自独立地是 $C_{1-3}$ 亚烷基。  
 45. 权利要求41-44中任一项所述的聚合物,其中 $Z^{10}$ 是 $C_2$ 亚烷基并且 $Z^{11}$ 是 $C_3$ 亚烷基。  
 46. 权利要求41-45中任一项所述的聚合物,其中 $R^{27}$ 是H或甲基。  
 47. 权利要求41所述的聚合物,其中Q是由以下结构式表示的部分:



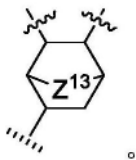
48. 权利要求47所述的聚合物,其中Q是由以下结构式表示的部分:



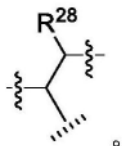
49. 权利要求47或48所述的聚合物,其中 $Z^{12}$ 是 $CH_2$ 或O。  
 50. 权利要求47-49中任一项所述的聚合物,其中 $Z^{12}$ 是NH或N( $C_{1-12}$ 烷基)。  
 51. 权利要求40所述的聚合物,其中Q是由以下结构式中的任一个表示的部分:



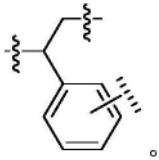
52. 权利要求51所述的聚合物,其中Q是由以下结构式表示的部分:



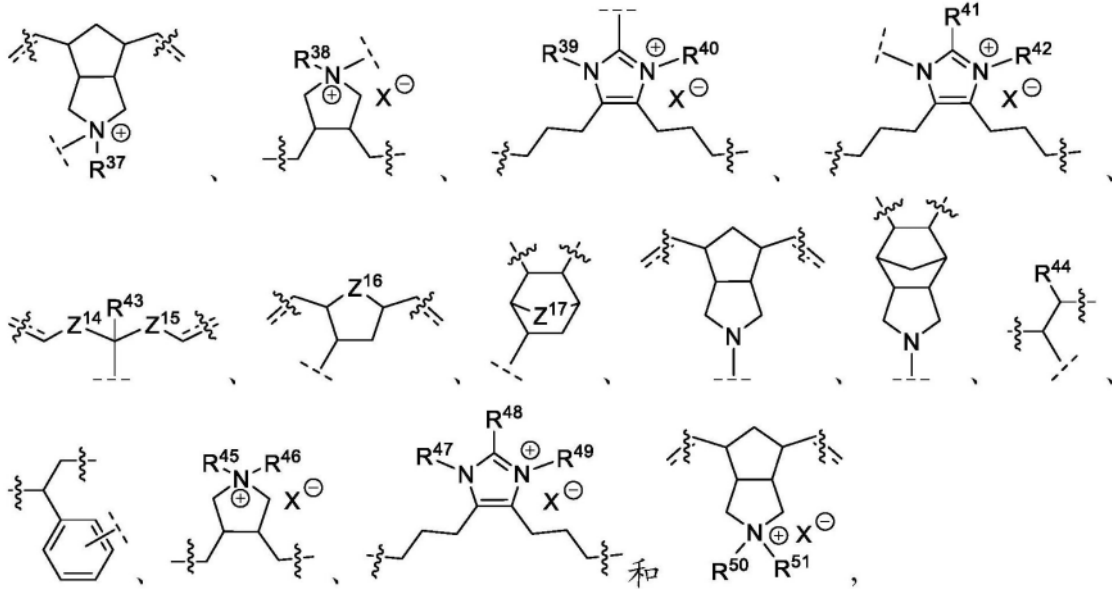
53. 权利要求52所述的聚合物,其中 $Z^{13}$ 是 $CH_2$ 或O。  
 54. 权利要求52所述的聚合物,其中 $Z^{13}$ 是NH或N( $C_{1-12}$ 烷基)。  
 55. 权利要求51所述的聚合物,其中Q是由以下结构式表示的部分:



56. 权利要求55所述的聚合物,其中 $R^{28}$ 是H或甲基。  
 57. 权利要求51所述的聚合物,其中Q是由以下结构式表示的部分:



58. 权利要求28所述的聚合物,其中V是由以下结构式中的任一个表示的部分:



其中:

$R^{37}$ 、 $R^{38}$ 、 $R^{39}$ 、 $R^{40}$ 、 $R^{42}$ 、 $R^{45}$ 、 $R^{46}$ 、 $R^{47}$ 和 $R^{49}$ 各自独立地是 $C_{1-12}$ 烷基;

$R^{41}$ 和 $R^{48}$ 各自独立地是 $C_{6-12}$ 芳基;

$R^{43}$ 是H或 $C_{1-12}$ 烷基;

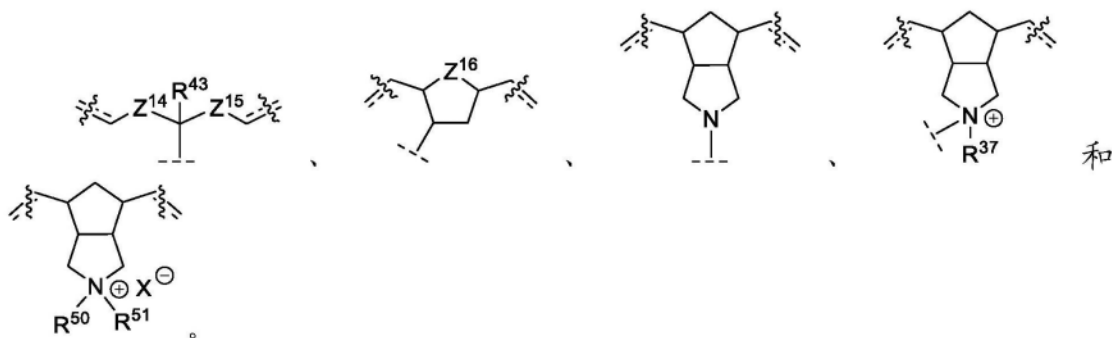
$R^{44}$ 是H、 $C_{1-12}$ 烷基或 $C_{6-12}$ 芳基;

$R^{50}$ 和 $R^{51}$ 各自独立地是 $C_{1-12}$ 烷基,或 $R^{36}$ 和 $R^{35}$ 与它们所连接的氮原子一起形成5至12元杂环基;

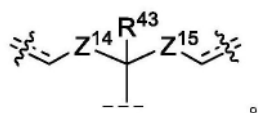
$Z^{14}$ 和 $Z^{15}$ 各自独立地是 $C_{1-3}$ 亚烷基或键;以及

$Z^{16}$ 和 $Z^{17}$ 各自独立地选自 $CH_2$ 、O、NH和N( $C_{1-12}$ 烷基)。

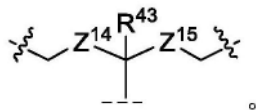
59. 权利要求58所述的聚合物,其中V是由以下结构式中的任一个表示的部分:



60. 权利要求59所述的聚合物,其中V是由以下结构式表示的部分:



61. 权利要求60所述的聚合物,其中V是由以下结构式表示的部分:

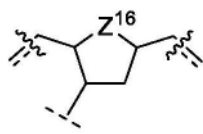


62. 权利要求60或61所述的聚合物,其中Z<sup>14</sup>和Z<sup>15</sup>各自独立地是C<sub>1-3</sub>亚烷基。

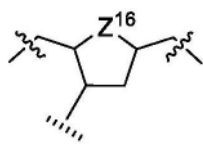
63. 权利要求62所述的聚合物,其中Z<sup>14</sup>是C<sub>2</sub>亚烷基并且Z<sup>15</sup>是C<sub>3</sub>亚烷基。

64. 权利要求60-63中任一项所述的聚合物,其中R<sup>43</sup>是H或甲基。

65. 权利要求59所述的聚合物,其中V是由以下结构式表示的部分:



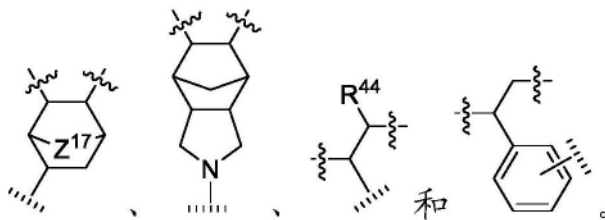
66. 权利要求59所述的聚合物,其中V是由以下结构式表示的部分:



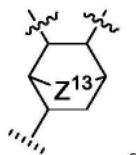
67. 权利要求65或66所述的聚合物,其中Z<sup>16</sup>是CH<sub>2</sub>或O。

68. 权利要求65或66所述的聚合物,其中Z<sup>16</sup>是NH或N(C<sub>1-12</sub>烷基)。

69. 权利要求33所述的聚合物,其中V是由以下结构式中的任一个表示的部分:



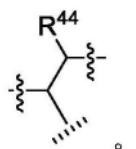
70. 权利要求59所述的聚合物,其中V是由以下结构式表示的部分:



71. 权利要求70所述的聚合物,其中Z<sup>13</sup>是CH<sub>2</sub>或O。

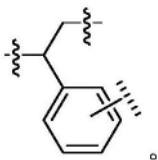
72. 权利要求70所述的聚合物,其中Z<sup>13</sup>是NH或N(C<sub>1-12</sub>烷基)。

73. 权利要求59所述的聚合物,其中V是由以下结构式表示的部分:

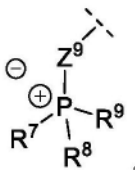


74. 权利要求73所述的聚合物,其中R<sup>44</sup>是H或甲基。

75. 权利要求59所述的聚合物,其中V是由以下结构式表示的部分:



76. 权利要求28和40-75中任一项所述的聚合物,其中W是

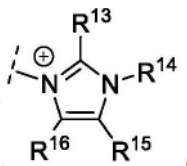


77. 权利要求76所述的聚合物,其中 $Z^9$ 是键,并且 $R^7$ 、 $R^8$ 和 $R^9$ 各自独立地是 $C_{6-12}$ 芳基。

78. 权利要求76所述的聚合物,其中 $Z^9$ 是 $NR^{10}$ 并且 $R^7$ 、 $R^8$ 和 $R^9$ 各自独立地是 $NR^{11}R^{12}$ 。

79. 权利要求78所述的聚合物,其中 $R^{11}$ 和 $R^{12}$ 各自独立地是 $C_{1-12}$ 烷基或 $C_{3-12}$ 环烷基。

80. 权利要求28和40-75中任一项所述的聚合物,其中W是



81. 权利要求80所述的聚合物,其中 $R^{13}$ 是未取代的 $C_{6-12}$ 芳基。

82. 权利要求81所述的聚合物,其中 $R^{13}$ 是被1至3个独立地选自 $C_{1-12}$ 烷基、 $C_{1-12}$ 烷氧基和 $(C_{1-12} \text{烷基})_2$ 的取代基取代的 $C_{6-12}$ 芳基。

83. 权利要求80-82中任一项所述的聚合物,其中 $R^{14}$ 是 $C_{1-12}$ 烷基。

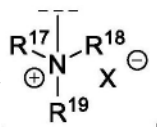
84. 权利要求80-82中任一项所述的聚合物,其中 $R^{14}$ 是 $C_{3-8}$ 环烷基。

85. 权利要求80-84中任一项所述的聚合物,其中 $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 各自独立地是 $C_{1-12}$ 烷基。

86. 权利要求80-84中任一项所述的聚合物,其中 $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 各自独立地是 $C_{6-12}$ 芳基。

87. 权利要求80-84中任一项所述的聚合物,其中 $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 与它们所连接的碳原子一起形成 $C_{6-12}$ 芳基。

88. 权利要求28和40-75中任一项所述的聚合物,其中W是



89. 权利要求88所述的聚合物,其中 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 和 $R^{19}$ 各自独立地选自 $C_{1-12}$ 烷基。

90. 权利要求88所述的聚合物,其中 $R^{17}$ 是 $C_{1-12}$ 烷基,并且 $R^{18}$ 和 $R^{19}$ 与它们所连接的氮原子一起形成5至12元杂环基。

91. 权利要求88所述的聚合物,其中 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 和 $R^{19}$ 与它们所连接的氮原子一起形成双环5至12元杂环基。

92. 权利要求28-91中任一项所述的聚合物,其中 $L^2$ 是 $C_{1-12}$ 亚烷基。

93. 权利要求28-91中任一项所述的化合物,其中 $L^2$ 是 $(O-C_{1-12} \text{亚烷基})_m$ 或 $(C_{1-12} \text{亚烷基}-O)_m$ 。

94. 权利要求93所述的化合物,其中 $m$ 是1。

95. 权利要求94所述的化合物,其中 $L^2$ 是 $-CH_2O-$ 或 $-OCH_2-$ 。

96. 权利要求28-95中任一项所述的聚合物,其中 $L^3$ 是 $C_{1-12}$ 亚烷基。

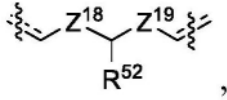
97. 权利要求28-95中任一项所述的化合物,其中 $L^3$ 是 $(O-C_{1-12} \text{亚烷基})_n$ 或 $(C_{1-12} \text{亚烷基}-$

0)。<sub>n</sub>。

98. 权利要求97所述的化合物,其中n是1。

99. 权利要求98所述的化合物,其中L<sup>3</sup>是-CH<sub>2</sub>O-或-OCH<sub>2</sub>-。

100. 权利要求28-99中任一项所述的聚合物,其进一步包含多个由以下结构式表示的第三重复单元:



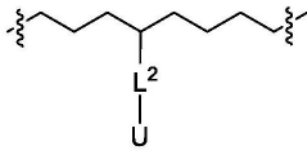
其中:

Z<sup>18</sup>和Z<sup>19</sup>各自独立地是C<sub>1-3</sub>亚烷基或键;以及

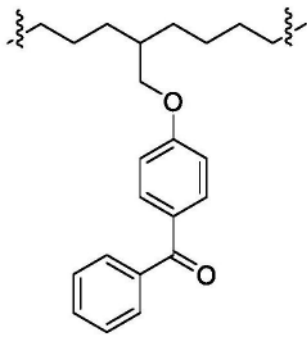
R<sup>52</sup>是H、C<sub>1-12</sub>烷基或C<sub>6-12</sub>芳基。

101. 权利要求100所述的聚合物,其中R<sup>52</sup>是H或C<sub>1-3</sub>烷基。

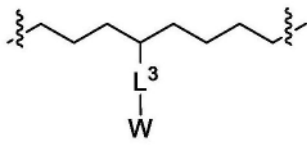
102. 权利要求28所述的聚合物,其中所述多个第一重复单元包括由以下结构式表示的重复单元:



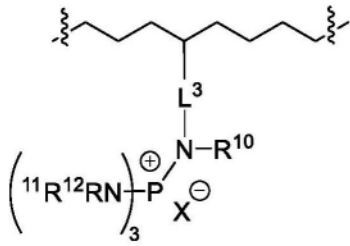
103. 权利要求102所述的聚合物,其中所述多个第一重复单元包括由以下结构式表示的重复单元:



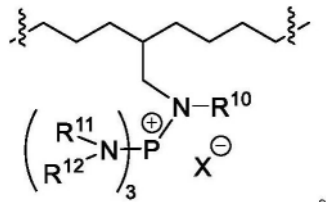
104. 权利要求28和103-103中任一项所述的聚合物,其中所述多个第二重复单元包括由以下结构式表示的重复单元:



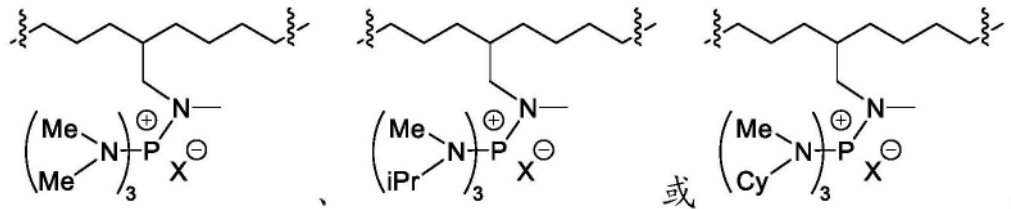
105. 权利要求28和103-103中任一项所述的聚合物,其中所述多个第二重复单元包括由以下结构式表示的重复单元:



106. 权利要求28和103-103中任一项所述的聚合物,其中所述多个第二重复单元包括由以下结构式表示的重复单元:



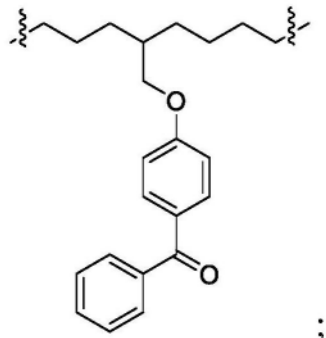
107. 权利要求28和103-103中任一项所述的聚合物,其中所述多个第二重复单元包括由以下结构式中任一个表示的重复单元:



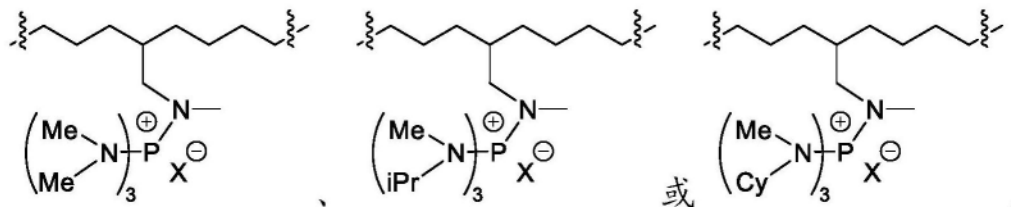
其中Me是甲基, iPr是异丙基并且Cy是环己基。

108. 权利要求28所述的聚合物,其中

所述多个第一重复单元包括由以下结构式表示的重复单元:



所述多个第二重复单元包括由以下结构式之一表示的重复单元:



109. 权利要求28-108中任一项所述的聚合物,其中所述聚合物包含约0.5摩尔%至约50摩尔%的所述第一重复单元。

110. 权利要求28-109中任一项所述的聚合物,其中所述聚合物包含约2摩尔%至约20

摩尔%的所述第一重复单元。

111. 权利要求28-110中任一项所述的聚合物,其中所述聚合物包含约10摩尔%至约80摩尔%的所述第二重复单元。

112. 权利要求28-111中任一项所述的聚合物,其中所述聚合物包含约20摩尔%至约60摩尔%的所述第二重复单元。

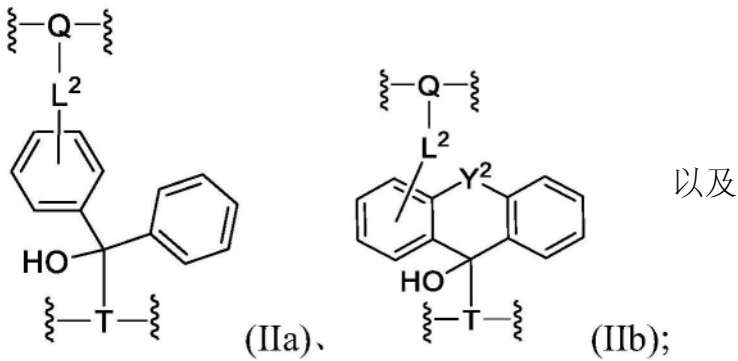
113. 权利要求28-112中任一项所述的聚合物,其中所述聚合物的分子量是约30,000g/mol至约500,000g/mol。

114. 权利要求28-113中任一项所述的聚合物,其中所述聚合物的分子量是约50,000g/mol至约360,000g/mol。

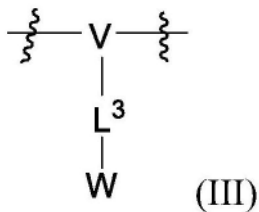
115. 权利要求28-114中任一项所述的聚合物,其中所述聚合物是交联的。

116. 一种交联聚合物,其包含:

多个第一重复单元,所述第一重复单元选自结构式(IIa)或结构式(IIb)所表示的交联部分:



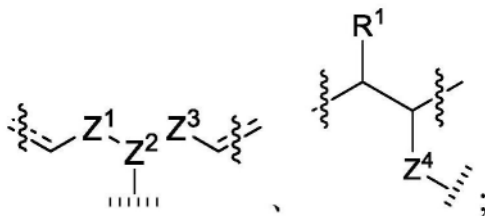
多个由结构式(III)表示的第二重复单元:



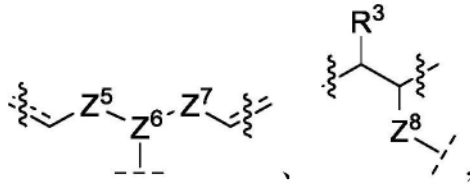
其中:

⋯是与所述聚合物的相邻重复单元的连接点;

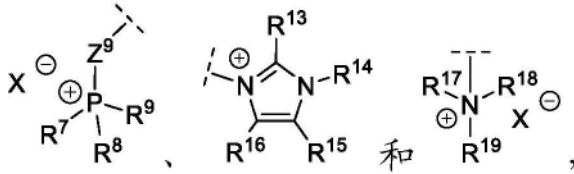
Q是由以下结构式之一表示的部分:



V是由以下结构式之一表示的部分:



W是C<sub>1-12</sub>烷基或由选自以下的结构式之一表示的部分：



T对于每次出现独立地是C<sub>2-8</sub>亚烷基，

⋯是与所述聚合物的相邻重复单元的连接点；

≡是至L<sup>2</sup>的连接点；

⋮是至L<sup>3</sup>的连接点

以及进一步其中：

==是双键或单键；

Z<sup>1</sup>、Z<sup>3</sup>、Z<sup>5</sup>和Z<sup>7</sup>各自独立地是C<sub>1-3</sub>亚烷基或键；

Z<sup>2</sup>选自—CHR<sup>5</sup>—、C<sub>5-12</sub>亚环烷基和5至16元亚杂环基；

Z<sup>4</sup>选自键、C<sub>6-12</sub>亚芳基和CR<sup>2</sup>，在Z<sup>4</sup>是CR<sup>2</sup>情况下R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>与它们所连接的碳原子一起形成C<sub>5-12</sub>环烷基或5至12元杂环基；

Z<sup>6</sup>选自—CHR<sup>6</sup>—、C<sub>5-12</sub>亚环烷基和5至16元亚杂环基；

Z<sup>8</sup>选自键、C<sub>6-12</sub>亚芳基和CR<sup>4</sup>，在Z<sup>8</sup>是CR<sup>4</sup>情况下R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>与它们所连接的碳原子一起形成C<sub>5-12</sub>环烷基或5至12元杂环基；

Z<sup>9</sup>是NR<sup>10</sup>或键；

R<sup>1</sup>，如果存在，和R<sup>3</sup>，如果存在，各自独立地选自H、C<sub>1-12</sub>烷基和C<sub>6-12</sub>芳基；

R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>各自独立地是H或C<sub>1-12</sub>烷基；

R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>和R<sup>9</sup>各自独立地选自NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>、C<sub>6-12</sub>芳基和5至12元杂环基；

R<sup>10</sup>是C<sub>1-12</sub>烷基；

R<sup>11</sup>和R<sup>12</sup>各自独立地是C<sub>1-12</sub>烷基或C<sub>3-12</sub>环烷基，或R<sup>11</sup>和R<sup>12</sup>与它们所连接的氮原子一起形成5至12元杂环基；

R<sup>13</sup>选自C<sub>1-12</sub>烷基、C<sub>6-12</sub>芳基和5至12元杂环基；

R<sup>14</sup>是C<sub>1-12</sub>烷基或C<sub>3-12</sub>环烷基；

R<sup>15</sup>和R<sup>16</sup>各自独立地选自C<sub>1-12</sub>烷基、C<sub>6-12</sub>芳基和5至12元杂环基；或R<sup>15</sup>和R<sup>16</sup>与它们所连接的碳原子一起形成C<sub>6-12</sub>芳基或5至12元杂环基；以及

R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>和R<sup>19</sup>各自独立地是C<sub>1-12</sub>烷基或C<sub>3-12</sub>环烷基；或者

R<sup>18</sup>和R<sup>19</sup>与它们所连接的氮原子一起形成5至12元杂环基，并且(i)R<sup>17</sup>是C<sub>1-12</sub>烷基或C<sub>3-12</sub>环烷基，或(ii)R<sup>17</sup>和如果存在的L<sup>3</sup>的至少一个原子与L<sup>3</sup>和R<sup>17</sup>所连接的氮原子一起形成5至12元杂环基；或者

R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>和R<sup>19</sup>与它们所连接的氮原子一起形成双环5至12元杂环基；以及

L<sup>2</sup>选自C<sub>1-12</sub>亚烷基、C<sub>6-12</sub>亚芳基、C<sub>6-12</sub>亚芳基-C<sub>1-12</sub>亚烷基、C<sub>1-12</sub>亚烷基-C<sub>6-12</sub>亚芳基、C<sub>1-12</sub>亚烷基-O-C<sub>1-12</sub>亚烷基、(O-C<sub>1-12</sub>亚烷基)<sub>m</sub>、(C<sub>1-12</sub>亚烷基-O)<sub>m</sub>、C<sub>1-12</sub>亚烷基-NH-C<sub>1-12</sub>亚烷基、C<sub>1-12</sub>亚烷基-N(C<sub>1-12</sub>烷基)-C<sub>1-12</sub>亚烷基、(NH-C<sub>1-12</sub>亚烷基)<sub>m</sub>和(C<sub>1-12</sub>亚烷基-NH)<sub>m</sub>；

L<sup>3</sup>选自C<sub>1-12</sub>亚烷基、C<sub>6-12</sub>亚芳基、C<sub>6-12</sub>亚芳基-C<sub>1-12</sub>亚烷基、C<sub>1-12</sub>亚烷基-C<sub>6-12</sub>亚芳基、C<sub>1-12</sub>亚烷基-O-C<sub>1-12</sub>亚烷基、(O-C<sub>1-12</sub>亚烷基)<sub>n</sub>、(C<sub>1-12</sub>亚烷基-O)<sub>n</sub>、C<sub>1-12</sub>亚烷基-NH-C<sub>1-12</sub>亚烷基、C<sub>1-12</sub>亚烷基-N(C<sub>1-12</sub>烷基)-C<sub>1-12</sub>亚烷基、(NH-C<sub>1-12</sub>亚烷基)<sub>n</sub>、(C<sub>1-12</sub>亚烷基-NH)<sub>n</sub>和键；

m是1至6的整数；

n是1至6的整数；

Y<sup>2</sup>选自-C(=O)-、O、S、NH、N(C<sub>1-12</sub>烷基)和键；

X<sup>-</sup>选自F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、C<sub>1-12</sub>羧酸根和C<sub>1-12</sub>醇盐；

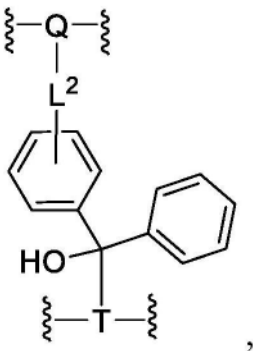
条件是仅当V是阳离子部分时W是C<sub>1-12</sub>烷基，

并且其中：

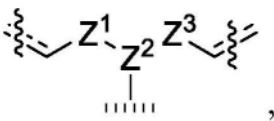
每个C<sub>1-12</sub>亚烷基、C<sub>6-12</sub>亚芳基、C<sub>5-12</sub>亚环烷基、5至16元亚杂环基、C<sub>1-12</sub>烷基、C<sub>3-12</sub>环烷基、C<sub>5-12</sub>环烷基、C<sub>6-12</sub>芳基和5至12元杂环基独立地任选被1至6个选自下组的取代基取代：F、Cl、Br、OH、NH<sub>2</sub>、氧代、C<sub>1-12</sub>烷基、C<sub>6-12</sub>芳基、C<sub>1-12</sub>卤代烷基、C<sub>1-12</sub>烷氧基、C<sub>6-12</sub>芳基、C<sub>6-12</sub>芳基氧基、NH(C<sub>1-12</sub>烷基)、N(C<sub>1-12</sub>烷基)<sub>2</sub>、C(O)O(C<sub>1-12</sub>烷基)和C(O)NH(C<sub>1-12</sub>烷基)。

117. 权利要求116所述的交联聚合物，其中

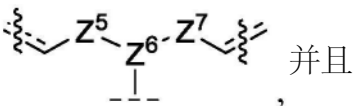
所述多个第一重复单元包含由以下结构式表示的交联部分：



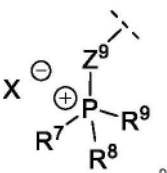
Q是由以下结构式表示的部分：



V是由以下结构式表示的部分：

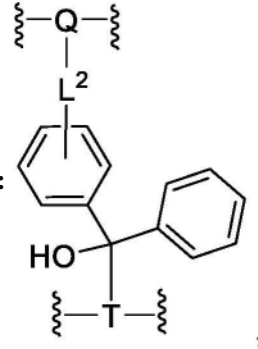


W是C<sub>1-12</sub>烷基或由以下结构式表示的部分：

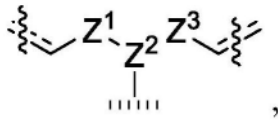


118. 权利要求116所述的交联聚合物,其中

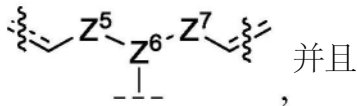
所述多个第一重复单元包含由以下结构式表示的交联部分:



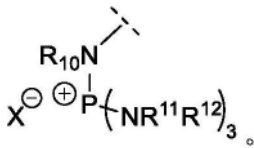
Q是由以下结构式表示的部分:



V是由以下结构式表示的部分:

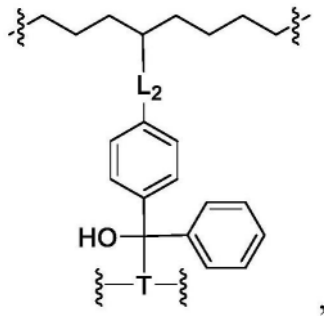


W是C<sub>1-12</sub>烷基或由以下结构式表示的部分:



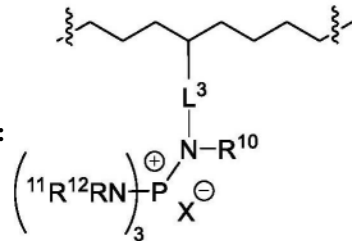
119. 权利要求116所述的交联聚合物,其中所述多个第一重复单元包含由以下结构式

表示的交联部分:

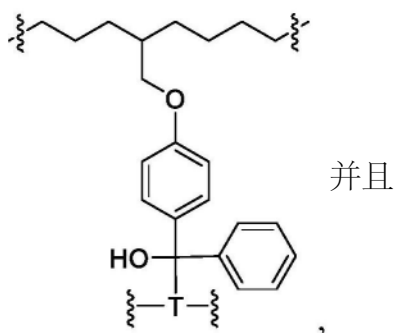


并且

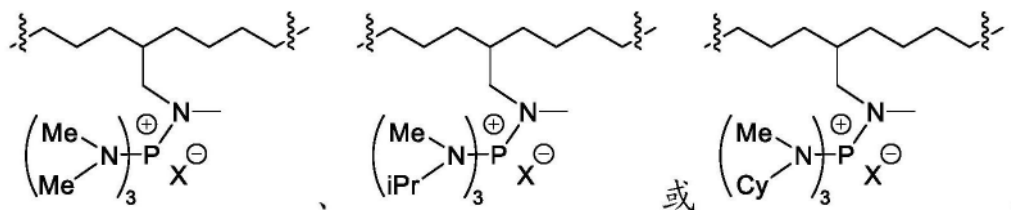
所述多个第二重复单元包括由以下结构式表示的重复单元:



120. 权利要求116所述的交联聚合物,其中所述多个第一重复单元包含由以下结构式表示的交联部分:



所述多个第二重复单元包括由以下结构式之一表示的重复单元：



其中Me是甲基, iPr是异丙基, 并且Cy是环己基。

121. 一种复合材料, 其包含增强材料和与所述增强材料接触的权利要求28-115中任一项所述的聚合物或权利要求116-120中任一项所述的交联聚合物。

122. 权利要求121所述的复合材料, 其中:

所述增强材料是多孔材料; 以及

所述多孔材料浸渍有所述聚合物或所述交联聚合物。

123. 一种膜, 其包含权利要求28-115中任一项所述的聚合物、权利要求116-120中任一项所述的交联聚合物、或权利要求121或122中任一项所述的复合材料的薄膜。

124. 一种膜电极组件, 其包含权利要求123所述的膜和电极。

125. 一种电化学装置, 其包含权利要求124所述的膜电极组件和集电器。

126. 权利要求125所述的电化学装置, 其中所述装置是电解槽。

## 环辛烯-二苯甲酮单体、以及阳离子聚合物、交联聚电解质、复合材料、膜、电极和由此制备的电化学装置,例如电解槽

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求以下申请的权益:于2021年8月10日提交的美国临时申请号63/231,491。将上述申请的全部教导内容通过引用并入本文。

[0003] 政府支持

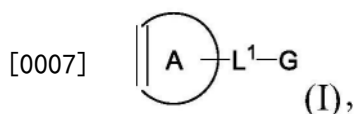
[0004] 本发明是在美国国家科学基金会(National Science Foundation,NSF)授予的拨款号1951215和能源高级研究计划局(Advanced Research Projects Agency-Energy, ARPA-E)授予的拨款号DE-AR0001058的政府支持下完成的。政府对本发明享有某些权利。

### 背景技术


[0005] 目前用于燃料电池、电解槽、氧化还原液流电池和水净化的聚合物电解质的耐久性、机械强度和电导率较低。目前材料并未针对性能、耐用性和成本进行优化,这降低了新技术的商业可行性。因此,需要高性能聚合物电解质,其特征是在恶劣化学条件和高温下具有高离子电导率以及耐久性。

### 发明内容

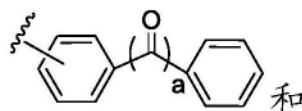
[0006] 在第一实施方案中,本发明为结构式(I)所示的化合物:

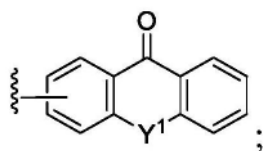


[0008] 其中:

[0009]  表示的部分是C<sub>7-8</sub>环烯基或7至12元杂环烯基,

[0010] L<sup>1</sup>选自 (O-C<sub>1-12</sub>亚烷基)<sub>k</sub>、(C<sub>1-12</sub>亚烷基-O)<sub>k</sub>、C<sub>1-12</sub>亚烷基、C<sub>6-12</sub>亚芳基、C<sub>6-12</sub>亚芳基-C<sub>1-12</sub>亚烷基、C<sub>1-12</sub>亚烷基-C<sub>6-12</sub>亚芳基、C<sub>1-12</sub>亚烷基-O-C<sub>1-12</sub>亚烷基、C<sub>1-12</sub>亚烷基-NH-C<sub>1-12</sub>亚烷基、C<sub>1-12</sub>亚烷基-N(C<sub>1-12</sub>烷基)-C<sub>1-12</sub>亚烷基、(NH-C<sub>1-12</sub>亚烷基)<sub>k</sub>、(C<sub>1-12</sub>亚烷基-NH)<sub>k</sub>;

[0011] G表示的部分选自以下结构式中任一个表示的部分:  和



[0012]  是G表示的部分与L<sup>1</sup>的连接点;

[0013] k是1至6的整数;

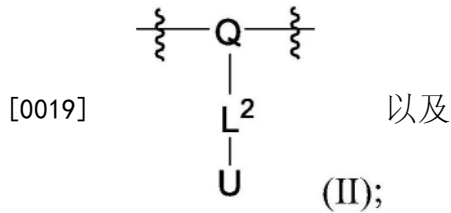
[0014] a是1或2;

[0015] Y<sup>1</sup>是-C(=O)-、O、S、NH、N(C<sub>1-12</sub>烷基)或键;以及

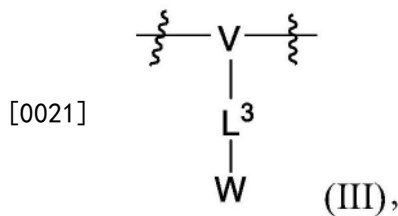
[0016] 以及进一步其中:

[0017] 每个C<sub>1-12</sub>亚烷基、C<sub>6-12</sub>亚芳基、C<sub>1-12</sub>烷基、C<sub>7-8</sub>环烯基和7至12元杂环烯基独立地任选被1至6个选自下组的取代基取代:F、Cl、Br、OH、NH<sub>2</sub>、C<sub>1-12</sub>烷基、C<sub>6-12</sub>芳基和C<sub>1-12</sub>卤代烷基、C<sub>1-12</sub>烷氧基、C<sub>6-12</sub>芳基、C<sub>6-12</sub>芳基氧基、NH(C<sub>1-12</sub>烷基)、N(C<sub>1-12</sub>烷基)<sub>2</sub>、C(O)O(C<sub>1-12</sub>烷基)和C(O)NH(C<sub>1-12</sub>烷基)。

[0018] 在第二实施方案中,本发明是一种聚合物,其包含:多个由结构式(II)表示的第一重复单元:

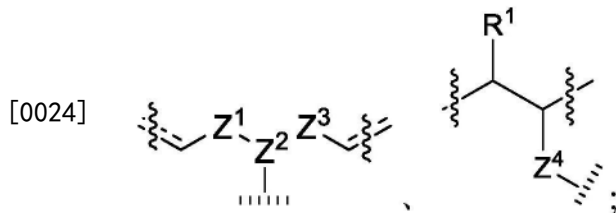


[0020] 多个由结构式(III)表示的第二重复单元:

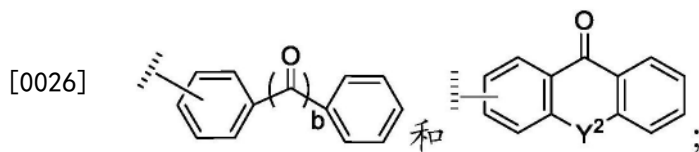


[0022] 其中:

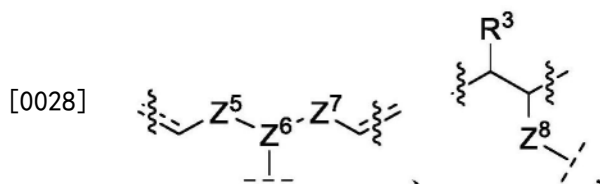
[0023] Q是由以下结构式之一表示的部分:



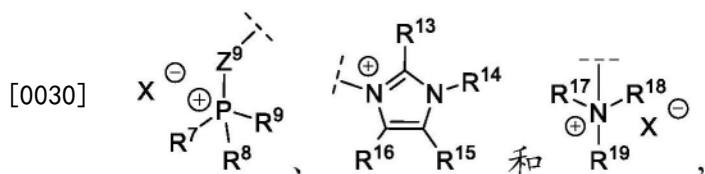
[0025] U是由以下结构式之一表示的部分:



[0027] V是由以下结构式之一表示的部分:



[0029] W是C<sub>1-12</sub>烷基或由选自以下的结构式之一表示的部分:



[0031]  $\text{---}$ 是与聚合物的相邻重复单元的连接点；

[0032]  $\text{---}$ 是至 $L^2$ 的连接点；

[0033]  $\text{---}$ 是至 $L^3$ 的连接点

[0034] 以及进一步其中：

[0035]  $\text{---}$ 是双键或单键；

[0036]  $Z^1$ 、 $Z^3$ 、 $Z^5$ 和 $Z^7$ 各自独立地是 $C_{1-3}$ 亚烷基或键；

[0037]  $Z^2$ 选自 $-\text{CHR}^5-$ 、 $C_{5-12}$ 亚环烷基和5至16元亚杂环基；

[0038]  $Z^4$ 选自键、 $C_{6-12}$ 亚芳基和 $\text{CR}^2$ ，在 $Z^4$ 是 $\text{CR}^2$ 情况下 $R^1$ 和 $R^2$ 与它们所连接的碳原子一起形成 $C_{5-12}$ 环烷基或5至12元杂环基；

[0039]  $Z^6$ 选自 $-\text{CHR}^6-$ 、 $C_{5-12}$ 亚环烷基和5至16元亚杂环基；

[0040]  $Z^8$ 选自键、 $C_{6-12}$ 亚芳基和 $\text{CR}^4$ ，在 $Z^8$ 是 $\text{CR}^4$ 情况下 $R^3$ 和 $R^4$ 与它们所连接的碳原子一起形成 $C_{5-12}$ 环烷基或5至12元杂环基；

[0041]  $Z^9$ 是 $\text{NR}^{10}$ 或键；

[0042]  $R^1$ ，如果存在，和 $R^3$ ，如果存在，各自独立地选自H、 $C_{1-12}$ 烷基和 $C_{6-12}$ 芳基；

[0043]  $R^5$ 和 $R^6$ 各自独立地是H或 $C_{1-12}$ 烷基；

[0044]  $R^7$ 、 $R^8$ 和 $R^9$ 各自独立地选自 $\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ 、 $C_{6-12}$ 芳基和5至12元杂环基；

[0045]  $R^{10}$ 是 $C_{1-12}$ 烷基；

[0046]  $R^{11}$ 和 $R^{12}$ 各自独立地是 $C_{1-12}$ 烷基或 $C_{3-12}$ 环烷基，或 $R^{11}$ 和 $R^{12}$ 与它们所连接的氮原子一起形成5至12元杂环基；

[0047]  $R^{13}$ 选自 $C_{1-12}$ 烷基、 $C_{6-12}$ 芳基和5至12元杂环基；

[0048]  $R^{14}$ 是 $C_{1-12}$ 烷基或 $C_{3-12}$ 环烷基；

[0049]  $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 各自独立地选自 $C_{1-12}$ 烷基、 $C_{6-12}$ 芳基和5至12元杂环基；或 $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 与它们所连接的碳原子一起形成 $C_{6-12}$ 芳基或5至12元杂环基；以及

[0050]  $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 和 $R^{19}$ 各自独立地是 $C_{1-12}$ 烷基或 $C_{3-12}$ 环烷基；或者

[0051]  $R^{18}$ 和 $R^{19}$ 与它们所连接的氮原子一起形成5至12元杂环基，并且(i)  $R^{17}$ 是 $C_{1-12}$ 烷基或 $C_{3-12}$ 环烷基，或(ii)  $R^{17}$ 和如果存在的 $L^3$ 的至少一个原子与 $L^3$ 和 $R^{17}$ 所连接的氮原子一起形成5至12元杂环基；或者

[0052]  $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 和 $R^{19}$ 与它们所连接的氮原子一起形成双环5至12元杂环基；以及

[0053]  $L^2$ 选自 $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{6-12}$ 亚芳基、 $C_{6-12}$ 亚芳基- $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{1-12}$ 亚烷基- $C_{6-12}$ 亚芳基、 $C_{1-12}$ 亚烷基- $O-C_{1-12}$ 亚烷基、 $(O-C_{1-12}$ 亚烷基) $_m$ 、 $(C_{1-12}$ 亚烷基- $O$ ) $_m$ 、 $C_{1-12}$ 亚烷基-NH- $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{1-12}$ 亚烷基-N( $C_{1-12}$ 烷基)- $C_{1-12}$ 亚烷基、 $(\text{NH}-C_{1-12}$ 亚烷基) $_m$ 和 $(C_{1-12}$ 亚烷基-NH) $_m$ ；

[0054]  $L^3$ 选自 $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{6-12}$ 亚芳基、 $C_{6-12}$ 亚芳基- $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{1-12}$ 亚烷基- $C_{6-12}$ 亚芳基、 $C_{1-12}$ 亚烷基- $O-C_{1-12}$ 亚烷基、 $(O-C_{1-12}$ 亚烷基) $_n$ 、 $(C_{1-12}$ 亚烷基- $O$ ) $_n$ 、 $C_{1-12}$ 亚烷基-NH- $C_{1-12}$ 亚

烷基、 $C_{1-12}$ 亚烷基-N( $C_{1-12}$ 烷基)- $C_{1-12}$ 亚烷基、(NH- $C_{1-12}$ 亚烷基) $_n$ 、( $C_{1-12}$ 亚烷基-NH) $_n$ 和键；

[0055] m是1至6的整数；

[0056] n是1至6的整数；

[0057] b是1或2；

[0058]  $Y^2$ 选自-C(=O)-、O、S、NH、N( $C_{1-12}$ 烷基)和键；

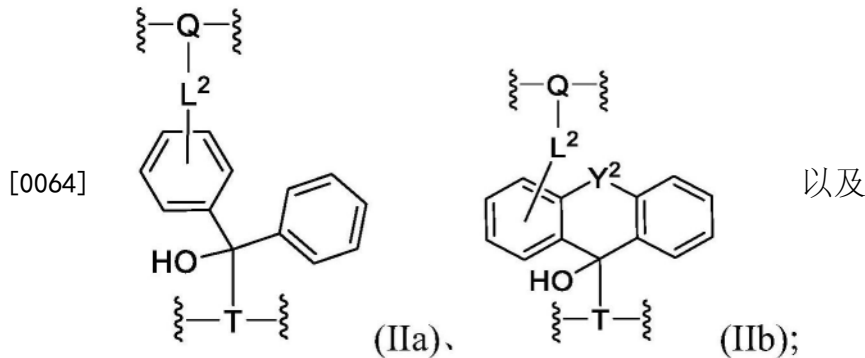
[0059]  $X^-$ 选自 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $OH^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $CN^-$ 、 $HCO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $C_{1-12}$ 羧酸根和 $C_{1-12}$ 醇盐；

[0060] 条件是仅当V是阳离子部分时W是 $C_{1-12}$ 烷基，

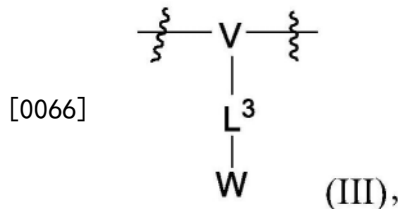
[0061] 并且其中：

[0062] 每个 $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{6-12}$ 亚芳基、 $C_{5-12}$ 亚环烷基、5至16元亚杂环基、 $C_{1-12}$ 烷基、 $C_{3-12}$ 环烷基、 $C_{5-12}$ 环烷基、 $C_{6-12}$ 芳基和5至12元杂环基独立地任选被1至6个选自下组的取代基取代：F、Cl、Br、OH、 $NH_2$ 、氧代、 $C_{1-12}$ 烷基、 $C_{6-12}$ 芳基、 $C_{1-12}$ 卤代烷基、 $C_{1-12}$ 烷氧基、 $C_{6-12}$ 芳基、 $C_{6-12}$ 芳基氧基、NH( $C_{1-12}$ 烷基)、N( $C_{1-12}$ 烷基) $_2$ 、C(O)O( $C_{1-12}$ 烷基)和C(O)NH( $C_{1-12}$ 烷基)。

[0063] 在第三实施方案中，本发明是一种交联聚合物，其包含：多个第一重复单元，所述第一重复单元选自结构式(IIa)或结构式(IIb)所表示的交联部分：



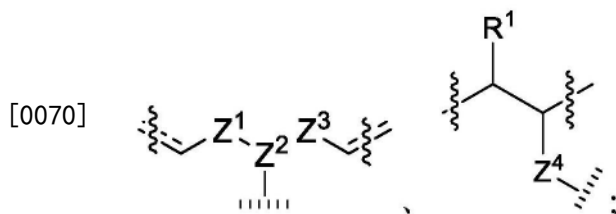
[0065] 多个由结构式(III)表示的第二重复单元：



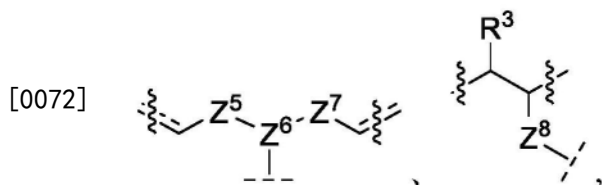
[0067] 其中：

[0068]  $\sim$ 是与聚合物的相邻重复单元的连接点；

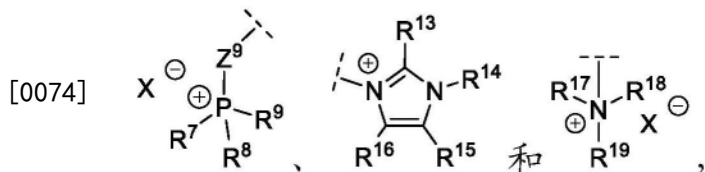
[0069] Q是由以下结构式之一表示的部分：



[0071] V是由以下结构式之一表示的部分：



[0073] W是C<sub>1-12</sub>烷基或由选自以下的结构式之一表示的部分：



[0075] T对于每次出现独立地是C<sub>2-8</sub>亚烷基，

[0076]  $\xi$ 是与聚合物的相邻重复单元的连接点；

[0077]  $\equiv$ 是至L<sup>2</sup>的连接点；

[0078]  $\vdash$ 是至L<sup>3</sup>的连接点

[0079] 以及进一步其中：

[0080]  $\equiv$ 是双键或单键；

[0081] Z<sup>1</sup>、Z<sup>3</sup>、Z<sup>5</sup>和Z<sup>7</sup>各自独立地是C<sub>1-3</sub>亚烷基或键；

[0082] Z<sup>2</sup>选自-CHR<sup>5</sup>-、C<sub>5-12</sub>亚环烷基和5至16元亚杂环基；

[0083] Z<sup>4</sup>选自键、C<sub>6-12</sub>亚芳基和CR<sup>2</sup>，在Z<sup>4</sup>是CR<sup>2</sup>情况下R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>与它们所连接的碳原子一起形成C<sub>5-12</sub>环烷基或5至12元杂环基；

[0084] Z<sup>6</sup>选自-CHR<sup>6</sup>-、C<sub>5-12</sub>亚环烷基和5至16元亚杂环基；

[0085] Z<sup>8</sup>选自键、C<sub>6-12</sub>亚芳基和CR<sup>4</sup>，在Z<sup>8</sup>是CR<sup>4</sup>情况下R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>与它们所连接的碳原子一起形成C<sub>5-12</sub>环烷基或5至12元杂环基；

[0086] Z<sup>9</sup>是NR<sup>10</sup>或键；

[0087] R<sup>1</sup>，如果存在，和R<sup>3</sup>，如果存在，各自独立地选自H、C<sub>1-12</sub>烷基和C<sub>6-12</sub>芳基；

[0088] R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>各自独立地是H或C<sub>1-12</sub>烷基；

[0089] R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>和R<sup>9</sup>各自独立地选自NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>、C<sub>6-12</sub>芳基和5至12元杂环基；

[0090] R<sup>10</sup>是C<sub>1-12</sub>烷基；

[0091] R<sup>11</sup>和R<sup>12</sup>各自独立地是C<sub>1-12</sub>烷基或C<sub>3-12</sub>环烷基，或R<sup>11</sup>和R<sup>12</sup>与它们所连接的氮原子一起形成5至12元杂环基；

[0092] R<sup>13</sup>选自C<sub>1-12</sub>烷基、C<sub>6-12</sub>芳基和5至12元杂环基；

[0093] R<sup>14</sup>是C<sub>1-12</sub>烷基或C<sub>3-12</sub>环烷基；

[0094] R<sup>15</sup>和R<sup>16</sup>各自独立地选自C<sub>1-12</sub>烷基、C<sub>6-12</sub>芳基和5至12元杂环基；或R<sup>15</sup>和R<sup>16</sup>与它们所连接的碳原子一起形成C<sub>6-12</sub>芳基或5至12元杂环基；以及

[0095] R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>和R<sup>19</sup>各自独立地是C<sub>1-12</sub>烷基或C<sub>3-12</sub>环烷基；或者

[0096] R<sup>18</sup>和R<sup>19</sup>与它们所连接的氮原子一起形成5至12元杂环基，并且(i) R<sup>17</sup>是C<sub>1-12</sub>烷基或C<sub>3-12</sub>环烷基，或(ii) R<sup>17</sup>和如果存在的L<sup>3</sup>的至少一个原子与L<sup>3</sup>和R<sup>17</sup>所连接的氮原子一起形成5至12元杂环基；或者

- [0097]  $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 和 $R^{19}$ 与它们所连接的氮原子一起形成双环5至12元杂环基；以及
- [0098]  $L^2$ 选自 $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{6-12}$ 亚芳基、 $C_{6-12}$ 亚芳基- $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{1-12}$ 亚烷基- $C_{6-12}$ 亚芳基、 $C_{1-12}$ 亚烷基- $O$ - $C_{1-12}$ 亚烷基、 $(O-C_{1-12}$ 亚烷基) $_m$ 、 $(C_{1-12}$ 亚烷基- $O$ ) $_m$ 、 $C_{1-12}$ 亚烷基-NH- $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{1-12}$ 亚烷基-N( $C_{1-12}$ 烷基)- $C_{1-12}$ 亚烷基、 $(NH-C_{1-12}$ 亚烷基) $_m$ 和 $(C_{1-12}$ 亚烷基-NH) $_m$ ；
- [0099]  $L^3$ 选自 $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{6-12}$ 亚芳基、 $C_{6-12}$ 亚芳基- $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{1-12}$ 亚烷基- $C_{6-12}$ 亚芳基、 $C_{1-12}$ 亚烷基- $O$ - $C_{1-12}$ 亚烷基、 $(O-C_{1-12}$ 亚烷基) $_n$ 、 $(C_{1-12}$ 亚烷基- $O$ ) $_n$ 、 $C_{1-12}$ 亚烷基-NH- $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{1-12}$ 亚烷基-N( $C_{1-12}$ 烷基)- $C_{1-12}$ 亚烷基、 $(NH-C_{1-12}$ 亚烷基) $_n$ 、 $(C_{1-12}$ 亚烷基-NH) $_n$ 和键；
- [0100]  $m$ 是1至6的整数；
- [0101]  $n$ 是1至6的整数；
- [0102]  $Y^2$ 选自- $C(=O)$ -、 $O$ 、 $S$ 、 $NH$ 、 $N(C_{1-12}$ 烷基)和键；
- [0103]  $X^-$ 选自 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $OH^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $CN^-$ 、 $HCO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $C_{1-12}$ 羧酸根和 $C_{1-12}$ 醇盐；
- [0104] 条件是仅当 $V$ 是阳离子部分时 $W$ 是 $C_{1-12}$ 烷基，并且其中：
- [0105] 每个 $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{6-12}$ 亚芳基、 $C_{5-12}$ 亚环烷基、5至16元亚杂环基、 $C_{1-12}$ 烷基、 $C_{3-12}$ 环烷基、 $C_{5-12}$ 环烷基、 $C_{6-12}$ 芳基和5至12元杂环基独立地任选被1至6个选自下组的取代基取代： $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $OH$ 、 $NH_2$ 、氧代、 $C_{1-12}$ 烷基、 $C_{6-12}$ 芳基、 $C_{1-12}$ 卤代烷基、 $C_{1-12}$ 烷氧基、 $C_{6-12}$ 芳基、 $C_{6-12}$ 芳基氧基、 $NH(C_{1-12}$ 烷基)、 $N(C_{1-12}$ 烷基) $_2$ 、 $C(O)O(C_{1-12}$ 烷基)和 $C(O)NH(C_{1-12}$ 烷基)。
- [0106] 在第四实施方案中，本发明是一种复合材料，其包含增强材料和本文关于第二实施方案及其各个方面描述的聚合物，或本文关于第三实施方案及其各个方面描述的交联聚合物。
- [0107] 在第五实施方案中，本发明是一种膜，其包含本文关于第二实施方案及其各个方面所述的聚合物、本文关于第三实施方案及其各个方面所述的交联聚合物的薄膜；或本文关于第四实施方案及其各个方面所述的复合材料的薄膜。
- [0108] 在第六实施方案中，本发明是膜电极组件，其包含本文关于第五实施方案及其各个方面所述的膜以及电极。
- [0109] 在第七实施方案中，本发明是一种电化学装置，其包括本文关于第六实施方案及其各个方面所述的膜电极组件以及集电器。

## 附图说明

- [0110] 图1显示了包含在磷阳离子中具有各种取代模式的Tetrakis®阳离子的某些Tetrakis®-BXL聚合物的结构式。
- [0111] 图2显示了矩阵，该矩阵展示了用于无支撑体AEM(其中含有带环己基、甲基取代的磷阳离子)的Tetrakis®-BXL聚合物组合物。
- [0112] 图3显示了AEM的贯穿平面氢氧化物电导率和面积表面电阻与聚合物负载量的函数关系图(聚合物负载量绘制在x轴上)。
- [0113] 图4显示了AEM的贯穿平面氢氧化物电导率和面积表面电阻与聚合物掺入方法的函数关系图。
- [0114] 图5显示了室温下支撑在聚丙烯(PP)(Celgard)上的各种Tetrakis®-BXL rAEM的贯穿平面氢氧化物电导率图。
- [0115] 图6显示了室温下支撑在PP(Celgard)上的各种Tetrakis®-BXL rAEM的面积表面

电阻电导率图。

[0116] 图7显示了在80°C下支撑在PP (Celgard) 上的各种Tetrakis®-BXL rAEM的贯穿平面氢氧化物电导率图。

[0117] 图8显示了在80°C下支撑在PP (Celgard) 上的各种Tetrakis®-BXL rAEM的面积表面电阻电导率图。

### 具体实施方式

[0118] 燃料电池、电解槽、氧化还原液流电池、净水器和其他电化学设备的商业化需要开发包含耐久性聚合物主链和阳离子基团的阴离子交换膜 (AEM)。与酸性系统相比,碱性系统具有多种优势,特别是可以使用更便宜的电极和双极板制造装置,并且具有更长的使用寿命。碱性电化学装置是质子交换膜 (PEM) 装置的令人兴奋的替代品,因为在升高的pH值下,氧还原更容易,并且需要更低的过电势,并且允许使用铂以外的金属作为电催化剂。

[0119] 本文公开了阴离子交换离聚物 (AEI) 和包含所述AEI的AEM,其在严酷的碱性环境下表现出期望的化学耐久性、吸水能力和低水溶性。与现有技术材料相比,所公开的AEM表现出在高温下吸水性降低。AEM保持高离子电导率和低电阻,而不会损失机械性能。

[0120] I. 本发明聚合物的概述

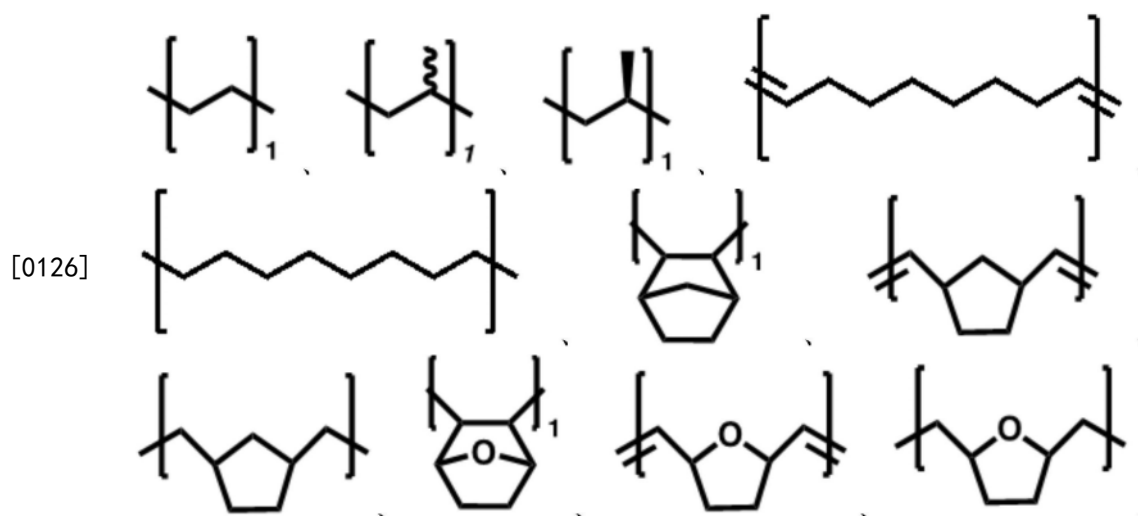
[0121] 在一些实施方案中,AEI可以交联以改善材料的性能。以下段落中呈现的是可交联AEI的示例性组分(例如,主链、重复单元、阳离子部分或可交联部分)。AEI可以包括下面公开的组分的任意组合。

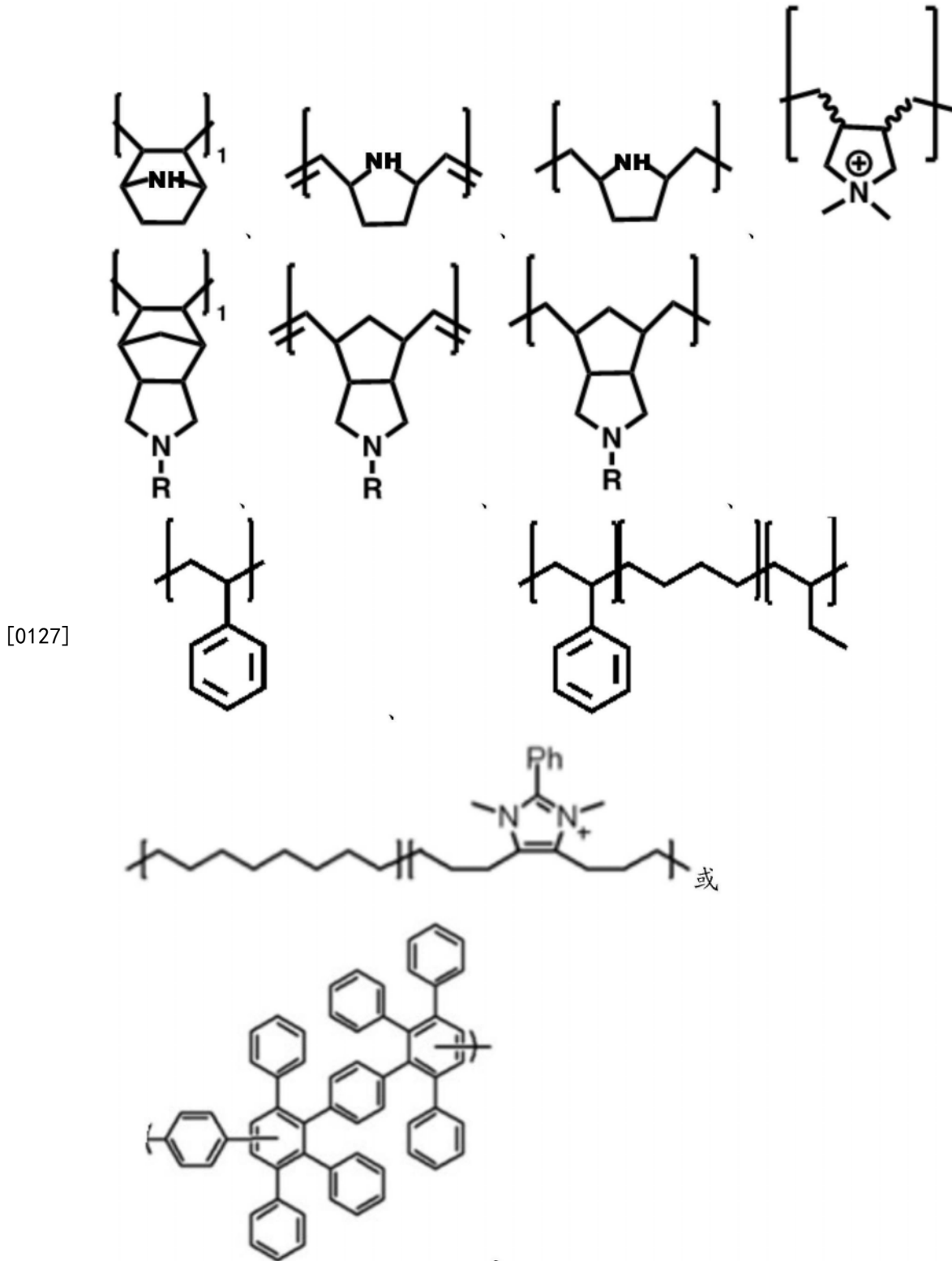
[0122] 1. 可交联部分

[0123] AEI可以通过例如将可交联侧基引入聚合物的一些重复单元来交联,例如II型光引发剂,如二苯甲酮、樟脑醌、异丙基噻吨酮和噻吨酮(参见Allushi等人, Polymer Chemistry, 2017, 8, 1972-1977)。也可以将I型光引发剂例如二甲氧基苯基苯乙酮、 $\alpha$ -羟基苯乙酮、 $\alpha$ -氨基苯乙酮、苯甲酰氧化膦、双苯甲酰氧化膦引入到聚合物的一些重复单元中。

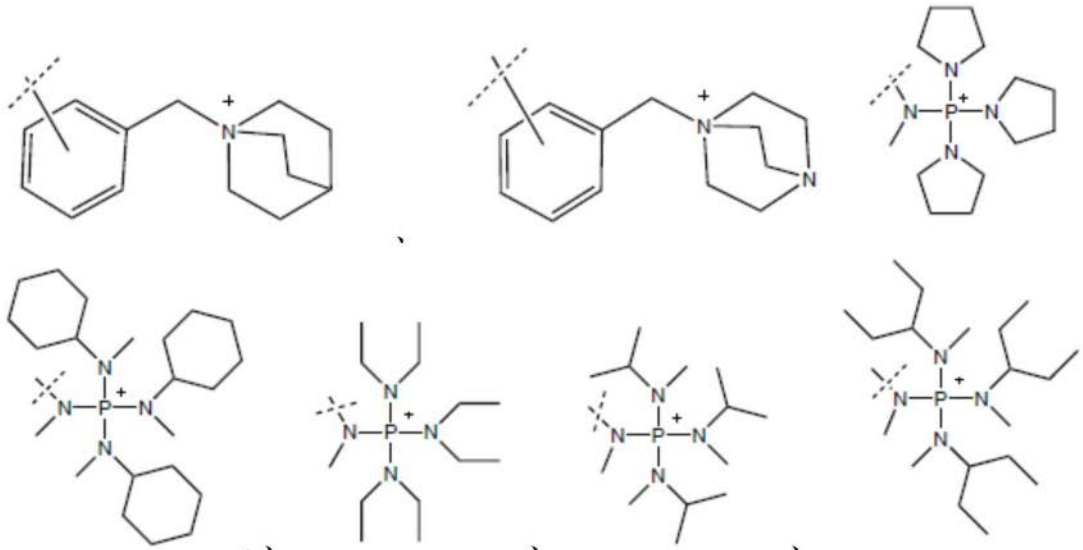
[0124] 2. 聚合物主链

[0125] 通过将可交联侧基连接至重复单元,可将可交联侧基掺入聚合物中。例如,以下重复单元或聚合物主链可以用可交联侧基官能化:

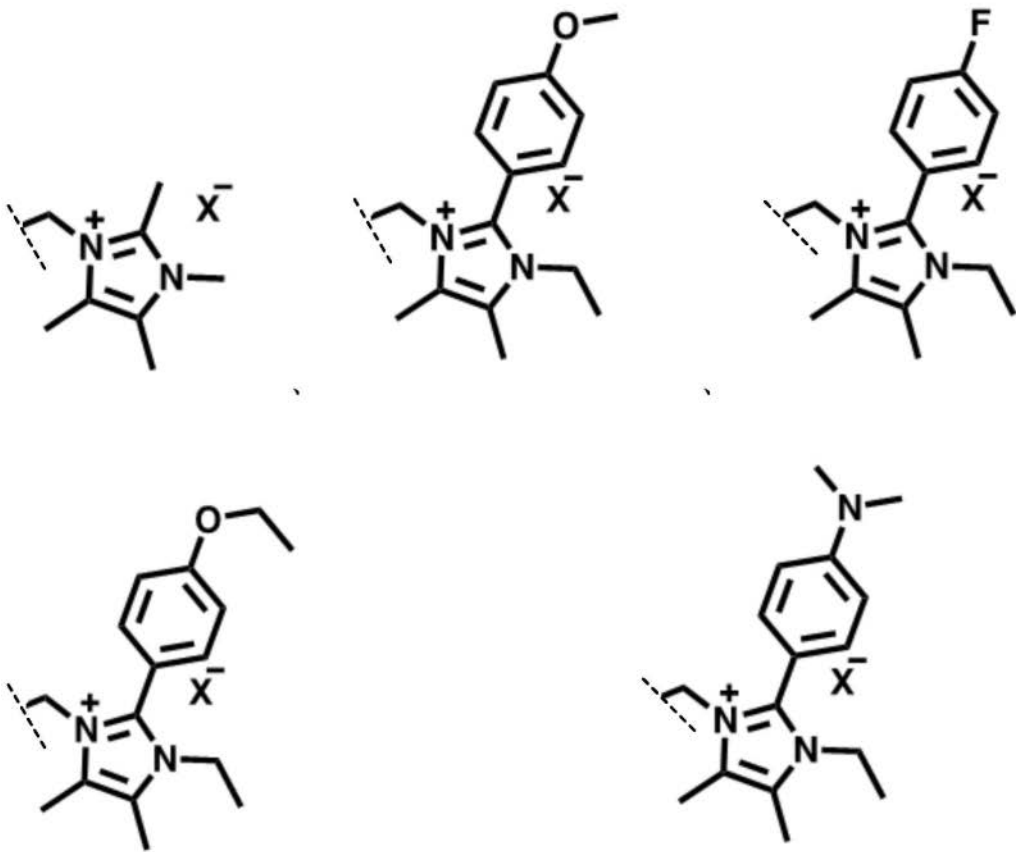


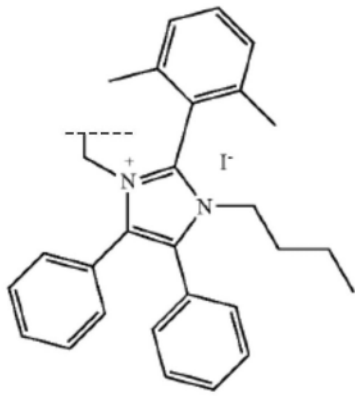




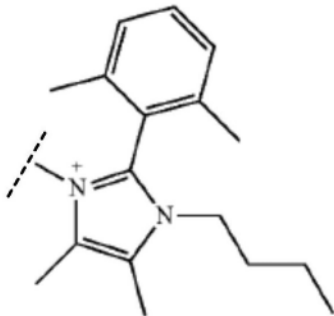
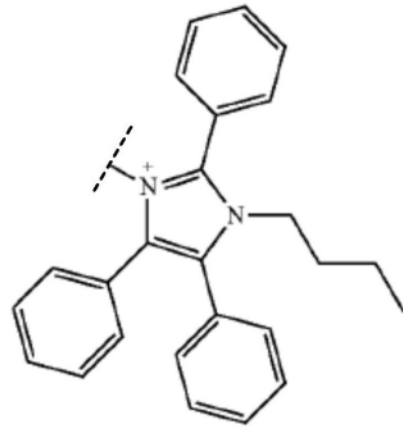


[0131]

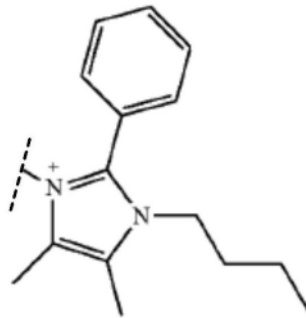




[0132]



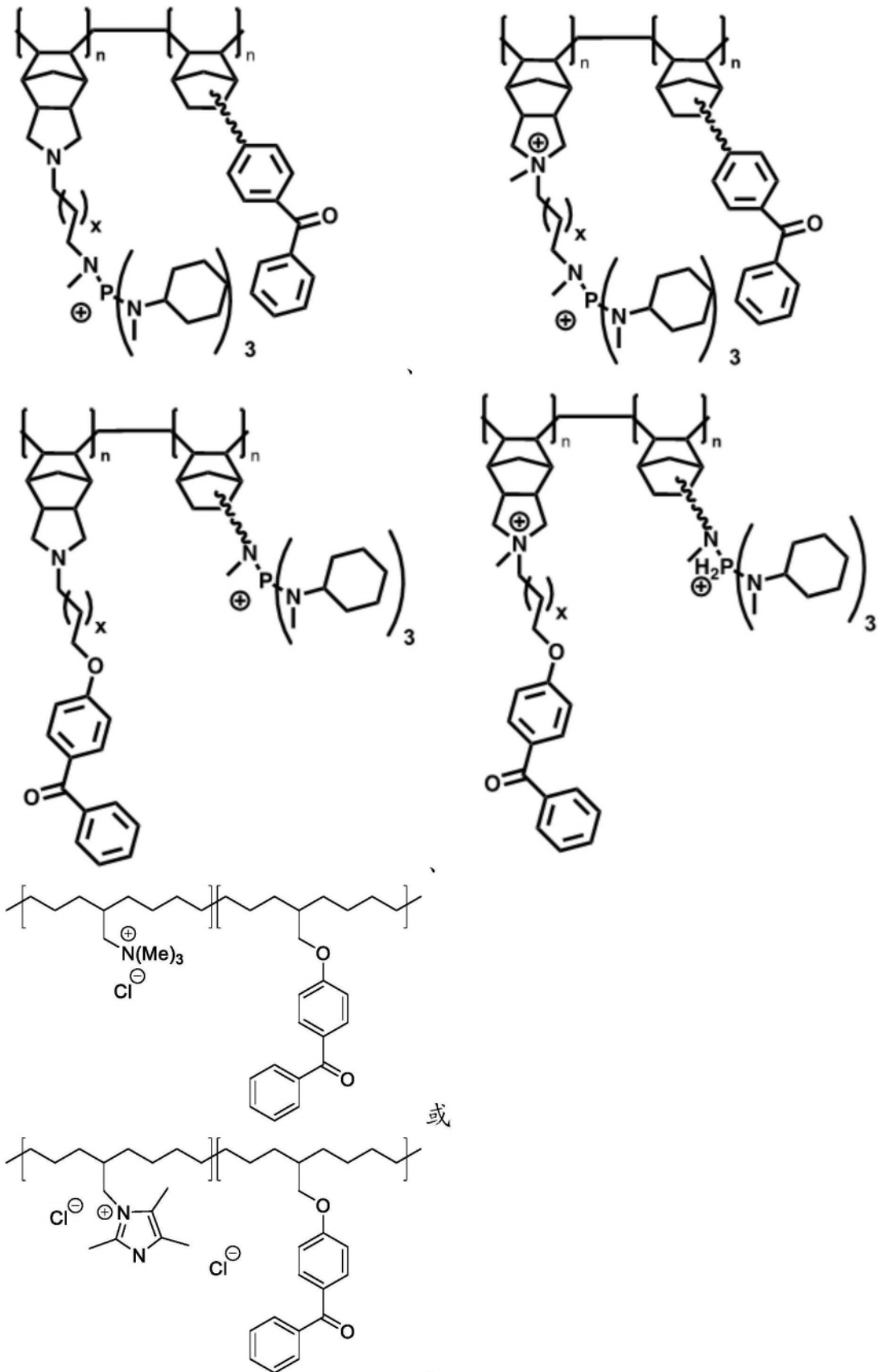
或



[0133] 4. 重复单元

[0134] AEI可包含以下重复单元的组合：

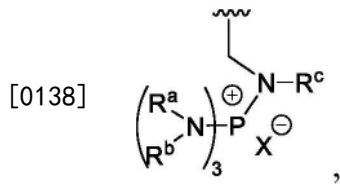
[0135]



[0136] II. 本发明聚合物的某些实例

[0137] 对上述AEI的实例进行了进一步研究。本文公开了一类包含 Tetrakis® 阳离子和

二苯甲酮的聚合物,即 **Tetrakis®**-BXL 系列(图1),其可以使用UV光交联。术语 **Tetrakis®** 是指具有以下结构式的阳离子:

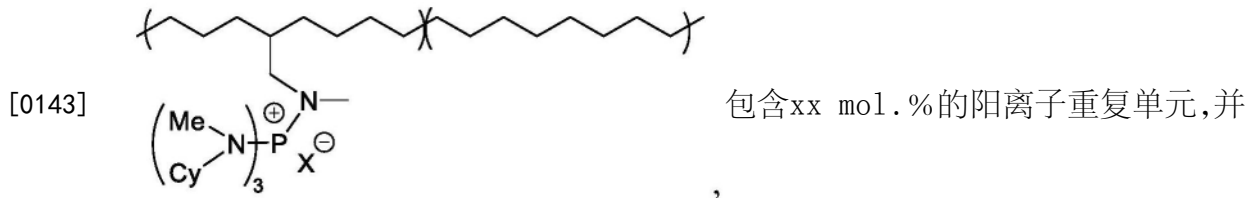


[0139] 其中  $\xi$  是与聚合物的连接点或与聚合物连接的接头,并且  $R^a$ 、 $R^b$  和  $R^c$  各自独立地是烷基或环烷基。

[0140] 使用光催化交联聚合物是有利的,因为在不可逆交联之前可以以任何所需的形状因素(薄膜、粉末、溶液)合成和制造聚合物。涂料的紫外线固化在聚合物制造中很常见,可以简化大规模生产的加工过程。这优于原位交联或制造后通过化学浸泡交联的方法,因为这些方法难以转化为大规模制造。

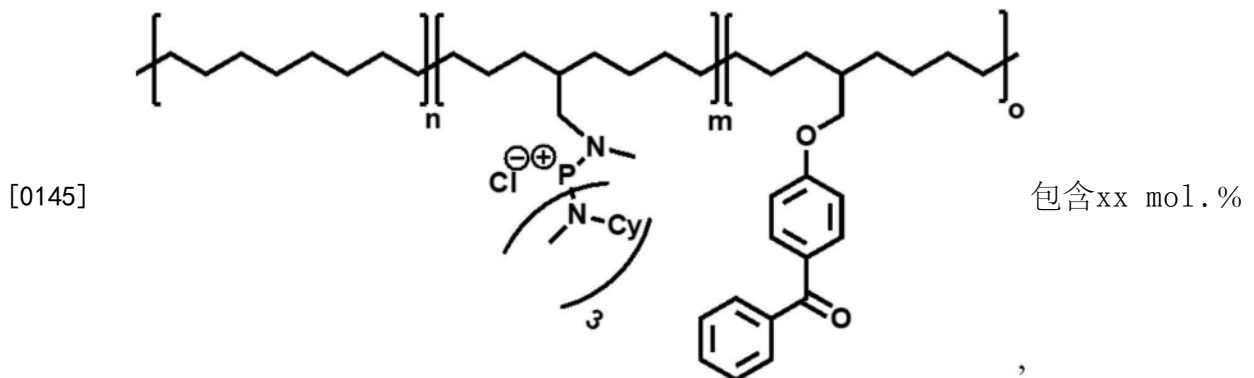
[0141] 含 **Tetrakis®** 的聚合物标记如下:

[0142] T-xx-yyy 是指由以下结构式表示的聚电解质:



具有 yyy,000g/mol 的  $MW_n$ 。

[0144] T-xx-yyy-BXLz 是指由以下结构式表示的聚电解质:



的阳离子重复单元, z mol.% 的含二苯甲酮重复单元的%, 并且 yyy,000g/mol 的  $MW_n$ 。

[0146] *Ila*. **Tetrakis®**-BXL AEI 和独立式 **Tetrakis®**-BXL AEM。

[0147] **Tetrakis®**-BXL AEI 的一个实例是 T-28-120-BXL2, 它不需要纯化, 与以前不含二苯甲酮的含有 **Tetrakis®** 的 AEI 相比, 其水溶性较低, 并且在 80°C 下保持高吸水率。含二苯甲酮 (BXL) 聚合物在紫外线固化之前在有机溶剂中具有高度溶解性和可加工性。交联后, 新的 AEI 可配制为不溶性粉末分散体。

[0148] 无支撑体交联的含 BXL 的 AEM 由 **Tetrakis®** 官能化环辛烯、二苯甲酮官能化环辛烯和环辛烯共聚制备。基准非交联 **Tetrakis®** 原型是 T-23-300, 含有 23% 阳离子, 分子量为 300,000g/mol。最初, 制备了一系列探索阳离子含量的聚合物, BXL 含量为 15%, 分子量与 T-

23-300相似。所得聚合物难以处理,在操作和水合时过度卷曲。由于1) 薄膜不一致或2) 不可避免的测量误差,不良处理导致聚合物性能无法再现。研究发现,高分子量和高二苯甲酮交联(BXL)含量(>15%)的组合对于独立式AEM来说并不理想。因此,制备并分析了一系列具有较低分子量和交联密度的聚合物。T-28-120-BXL2和T-28-120-BXL5被确定为无支撑、交联AEM和T-28-120-BXL5的有前途的AEI。此外,还将Tetrakis®-BXL AEM和Tetrakis® AEM与市售AEM进行了比较。表1列出了Tetrakis®和Tetrakis®-BXL AEM以及市售AEM的结构特征。

[0149] 表1. 评估的材料的结构特征。

<b>Tetrakis® AEM: T-25-360 T-23-300 T-28-120-BX L5 AEI: T-28-120 T<sub>p</sub>-23-275* T-28-120-BX L2</b>	<b>Pention AEM-72-30-1 5%</b>	<b>Fumapem® AEM: FAA-3-50 AEI: FAA-SOLU T-10</b>	<b>Sustainion® AEM: X37-50 AEI: XB-7</b>	<b>Xion Durion™ AEM: LMW-215-30</b>	<b>Fumasep® AEM: FAS-50</b>
阳离子: 二烷基(氨基) 磷  主链: 直链、脂肪 族、烃类  交联 (BXL系列) 非交联 (所有其他) 非增强型  厚度: 45-55 μm	阳离子: 长链烷基铵  主链: 聚降冰 片烯  交联 PTFE增强型  厚度: 30 μm	阳离子: 铵  主链: 聚芳 烃  轻微交联 非增强型  厚度: 45 -50 μm	阳离子: 苄基咪唑鎓  主链: 基于聚苯乙烯  交联 非增强型  厚度: 50 μm	阳离子: 长链烷基铵  主链: 聚(三联 苯) 具有CF <sub>3</sub> 基团  交联 PTFE增强型  厚度: 30 μm	阳离子: 铵  主链: 烃  轻微交联 非增强型  厚度: 45-55 μm

[0151] \*T<sub>p</sub>-23-275指纯化的T-23-275。

[0152] 1. 含非交联和交联Tetrakis®离聚物的比较。

[0153] 已对三种离聚物、非交联T-28-120和T<sub>p</sub>-23-275以及交联T-28-120-BXL2的AEM性能的许多重要参数进行了检查。表2总结了特性数据。

[0154] 表2. 含Tetrakis®离聚物的非原位表征。

AEI 非原位表征	T-28-120	T <sub>p</sub> -23-275	T-28-120-BXL2
有机溶解度	96.1 ± 1.6 [正丙醇-5 wt%]	80.4 [H <sub>2</sub> O:n-PrOH:DMF, 1:2:7]	> 99%[非 X 连接] 14.9 ± 8.3[X 连接] [正丙醇-5 wt%]
水溶性 在 RT 和 80 °C 下	< 2% 45.4 ± 1.1	< 2% 9.10 ± 2.1	4.1 ± 1.2 15.3 ± 7.3
离子交换容量 (IEC)	1.15 ± 0.06	1.01 ± 0.06	1.20 ± 0.20
吸水量 在 RT 和 80 °C 下	147 ± 27 可溶	95.0 ± 14.4 281 ± 6	117 ± 10 347 ± 65
X-Y 膨胀 在 RT 和 80 °C 下	31.0 ± 7.7 可溶	18.0 ± 1.2 43.7 ± 2.5	29.9 ± 2.3 62.4 ± 6.1
Z 膨胀 在 RT 和 80 °C 下	44.1 ± 11.2 可溶	24.1 ± 5.0 78.8 ± 16.3	2.9 ± 21 47.0 ± 24.2
碱性稳定性 通过 IEC*	N/A	< 10%损耗(200 小时) <i>i</i> = 1.01 ± 0.06 <i>f</i> = 1.03 ± 0.03	< 2%损耗(2000h) <i>i</i> = 1.10 ± 0.1 <i>f</i> = 1.20 ± 0.2
碱性稳定性 通过电导率*	N/A	N/A	< 10%损耗(200 小时) <i>i</i> = 27.5 ± 2.0 <i>f</i> = 24.2 ± 1.2

[0155]

[0156] \**i*-初始;*f*-最终

[0157] 与基准T-28-120相比, T<sub>p</sub>-23-275和T-28-120-BXL2均具有显著更低的水溶性和更高的吸水率。

[0158] T-28-120-BXL2被证明是一种多功能AEI。交联前可将其配制成5wt%的正丙醇溶液。该材料可以作为离聚物溶液和催化剂油墨进行操作,并在电极制造的最后进行光交联。此外,如果电极制造中需要这种方法,T-28-120-BXL2也可以配制为异丙醇中的不溶性粉末

分散体。

[0159] 2. 含交联 **Tetrakis®** 的离聚物与市售离聚物的比较。

[0160] 交联的 AEI T-28-120-BXL2 与 Fumatech (Fumion FAA-3-50) 和二氧化物材料 (**Sustainion®** XB-7) 的市售离聚物进行了进一步比较。表3总结了 T-28-120-BXL2 和市售 AEI 的表征数据。

[0161] 表3. T-28-120-BXL2 与市售 AEI 的比较。

[0162]

<i>AEI 非原位表征</i>	<b>T-28-120-BXL2</b>	<b>Fumion FAA-3-SOLUT-10</b>	<b>Sustainion® XB-7</b>
有机溶解度	14.9 ± 8.3 [正丙醇-5 wt%] * 不溶性粉末分散体 * X 连接前 > 99% 可溶	95.9 ± 1.3 [10.9 wt%]	90.6 ± 3.2 [4.5 wt%]
水溶性 在 RT 和 80 °C 下	4.1 ± 1.2 15.3 ± 7.3	2.10 ± 0.95 7.50 ± 0.20	30.8 ± 10.6 48.6 ± 17.7
离子交换容量(IEC)	1.20 ± 0.20	1.15 ± 0.09	2.47 ± 0.44
吸水量 在 RT 和 80 °C 下	117 ± 10 347 ± 65	40.5 ± 10.8 209 ± 35	86.3 ± 31.1 机械故障
X-Y 膨胀 在 RT 和 80 °C 下	29.9 ± 2.3 62.4 ± 6.1	19.9 ± 1.0 43.7 ± 2.5	机械故障 机械故障
Z 膨胀 在 RT 和 80 °C 下	2.9 ± 21 47.0 ± 24.2	18.2 ± 5.7 60.7 ± 10.6	36.7 ± 20.0 机械故障
碱性稳定性 通过 IEC*	< 2% 损耗(2000h) $i = 1.10 \pm 0.1$ $f = 1.20 \pm 0.2$	N/A	N/A

[0163]	碱性稳定性 通过电导率*	< 10%损耗(200 小时) $i = 27.5 \pm 2.0$ $f = 24.2 \pm 1.2$	N/A	N/A
--------	-----------------	---	-----	-----

[0164] \*i-初始;f-最终

[0165] 表3中的数据表明,T-28-120-BXL2的性能优于Fumion和Sustainion离聚物。

[0166] 3.含非交联和交联 **Tetrakis®**的AEM的比较。

[0167] 将交联AEM T-28-120-BXL5与含有**Tetrakis®**的非交联膜T-25-360和T-23-300进行比较。比较数据如表4所示。

[0168] 表4.AEM比较:T-28-120-BXL5比T-25-300和T-25-360。

AEM 非原位表征	T-25-360	T-23-300	T-28-120 BXL5
面内电导率, 氢氧化物在 RT 和 80 °C 下	33.3 ± 2.9 29.6 ± 6.9	28.7 ± 4.3 28 ± 3.7	25.6 ± 1.2 59.9 ± 8.3
贯穿平面电导率, 氢氧化物在 RT 和 80 °C 下	26.4 ± 1.5 N/A	26.4 ± 1.5 80.7 ± 8.4	27.6 ± 2.1 72.9 ± 7.3
面积电阻率, 氢氧化物在 RT 和 80 °C 下	0.23 ± 0.02 N/A	0.21 ± 0.02 0.10 ± 0.01	0.19 ± 0.01 0.05 ± 0.01
离子交换容量(IEC)	1.11 ± 0.23	1.04 ± 0.06	1.60 ± 0.4
吸水量 在 RT 和 80 °C 下	93.1 ± 4.1 1040 ± 222	99.0 ± 21.9 317 ± 78	56.6 ± 9.7 96.9 ± 13.3
X-Y 膨胀 在 RT 和 80 °C 下	28.1 ± 1.0 101 ± 9.0	21.4 ± 1.1 48.7 ± 2.8	14.5 ± 5.0 16.9 ± 5.2
Z 膨胀 在 RT 和 80 °C 下	19.4 ± 5.0 102 ± 25	11.6 ± 3.7 60.2 ± 23.0	< 2% < 2%
[0169] 机械的 断裂应力	0.862 ± 0.594	6.98 ± 2.45	20.3 ± 1.4
机械的 断裂应力	299 ± 81	1140 ± 306	165 ± 11
湿度稳定系数(HSF)	3.0	23.4	9.9
碱性稳定性 通过 IEC*	< 5%损耗(200 小时) $i = 1.10 \pm 0.23$ $f = 2.70 \pm 0.50$	< 5%损耗(200 小时) $i = 1.04 \pm 0.06$ $f = 1.11 \pm 0.13$	< 2%损耗(2000h) $i = 0.90 \pm 0.10$ $f = 1.49 \pm 0.26$
碱性稳定性 通过电导率*	< 5%损耗(200 小时) $i = 33.3 \pm 2.9$ $f = 38.9 \pm 3.0$	< 5%损耗(200 小时) $i = 28.7 \pm 4.3$ $f = 27.9 \pm 2.1$	< 5%损耗(200 小时) $i = 25.6 \pm 1.2$ $f = 24.3 \pm 3.3$

[0170] \*i-初始;f-最终

[0171] 表4中的数据表明 **Tetrakis®** AEM(T-28-120-BXL5)的交联版本显示出膜膨胀和吸水性降低,并在室温和80°C下具有高电导率和低电阻。T-28-120-BXL5在室温和80°C下的处理性能非常出色,即使厚度较低(30微米)也是如此。AEM的机械强度非常高,但不易碎。

[0172] 4. 含交联 **Tetrakis®** 的 AEM 与市售 AEM 的比较。

[0173] 交联 AEM、T-28-120-BXL5 与 Xergy (Xion Durion™ LMW-215-30 & Pention 215-72-30)、Fumatech (FAA-3-50 & FAS-50)、二氧化物材料 (**Sustainion®** X37-50) 的市售膜进行了进一步比较。比较数据如表 5 所示。市售 AEM 的结构特征列于表 1 中。

[0174] 表 5. 交联 AEM T-28-120-BXL5 与市售 AEM 的比较。

[0175]

<b>AEM 非原位特征</b>	<b>T-28-120-BXL5</b>	<b>Pention AEM-72-30-15</b>	<b>Fumapem FAA-3-50</b>	<b>Sustainion X37-50</b>	<b>Xion Durion LMW-215-30</b>
面内电导率, OH <sup>-</sup> 在 RT 和 80 °C 下	25.6 ± 1.2 59.9 ± 8.3	29.8 ± 2.8 109 ± 14	40.0 ± 2.9 59.9 ± 4.8	37.7 ± 1.5 16.2 ± 3.2	39.2 ± 4.3 78.6 ± 23.3
贯穿平面电导率, OH <sup>-</sup> 在 RT 和 80 °C 下	27.6 ± 2.1 72.9 ± 7.3	23.4 ± 2.8 40.3 ± 5.7	7.9 ± 1.1 N/A	38.5 ± 3.3 N/A	N/A N/A
面积电阻率, OH <sup>-</sup> 在 RT 和 80 °C 下	0.19 ± 0.01 0.08 ± 0.01	0.17 ± 0.02 0.11 ± 0.02	0.78 ± 0.09 N/A	0.26 ± 0.02 N/A	N/A N/A
离子交换容量(IEC)	1.60 ± 0.40	2.79 ± 0.40	2.00 ± 0.10	3.00 ± 0.20	1.54 ± 0.06
吸水量 在 RT 和 80 °C 下	56.6 ± 9.7 96.9 ± 13.3	65.3 ± 19.9 56.6 ± 4.9	24.5 ± 4.1 302 ± 55	170 ± 4 581 ± 116	133 ± 31 500 ± 47
X-Y 膨胀 在 RT 和 80 °C 下	14.5 ± 5.0 16.9 ± 5.2	8.5 ± 12.2 8.8 ± 15.9	14.1 ± 2.2 99.3 ± 6.1	62.5 ± 1.4 98.4 ± 7.7	1.4 ± 1.3 N/A
Z 膨胀 在 RT 和 80 °C 下	< 2% < 2%	9.3 ± 3.6 18.8 ± 3.0	11.9 ± 2.6 77.3 ± 8.9	59.3 ± 2.7 81.7 ± 21.2	126 ± 30 448 ± 23
机械的 断裂应力	20.3 ± 1.4	27.7 ± 3.4	13.2 ± 4.6	0.32 ± 0.16	38.2 ± 2.6
机械的 断裂应力	165 ± 11	5.1 ± 1.6	13.5 ± 4.1	33.9 ± 9.4	6.6 ± 1.1
湿度稳定系数(HSF)	9.9	0.3	0.1	0.3	0.07
碱性稳定性	< 2% 损耗	N/A	64% 损耗	54% 损耗	N/A

	通过 IEC*	(2000h) $i = 0.90 \pm 0.10$ $f = 1.49 \pm 0.26$		(500h) $i = 1.52 \pm 0.15$ $f = 0.98 \pm 0.35$	(500h) $i = 2.82 \pm 0.95$ $f = 1.52 \pm 0.23$	
[0176]	碱性稳定性 通过电导率 *	< 5%损耗(200 小时) $i = 25.6 \pm 1.2$ $f = 24.3 \pm 3.3$	< 5%损耗(200 小时) $i = 29.8 \pm 2.8$ $f = 44.5 \pm 2.2$	93%损耗 (500h) $i = 40.0 \pm 2.9$ $f = 2.78 \pm 1.47$	50%损耗 (500h) $i = 37.7 \pm 1.5$ $f = 18.9 \pm 1.0$	N/A

[0177] \*i-初始;f-最终

[0178] 除T-28-120-BXL5和Pention 72-30-15外,AEM在80°C下吸收过量的水。AEM中的高吸水性和膨胀性导致高温下电导率降低,此外还导致软化和难以处理。

[0179] 据报道,Xion Durion™215-30是一种交联增强材料,在室温(RT)和80°C下具有高吸水率。Pention 72-30-15也通过聚四氟乙烯(PTFE)支撑体进行交联和增强。相比之下,T-28-120-BXL5是交联的,但未增强。T-28-120-BXL5无需增强即可实现低膨胀和高电导率的能力对于制造来说是一个优势,因为它需要较少的加工、资源和开发。此外,Pention 72-30-15需要化学交联过程,将薄膜浸泡在胺溶液中。这种类型的化学交联可能难以大规模、可重复地实现。T-28-120-BXL5 AEM具有出色的面内和贯穿平面氢氧根离子电导率,以及80°C时的低面积电阻率(ASR)。因此,吸水率可以足够低以获得优异的装置性能。

[0180] IIb. 增强型Tetrakis®-BXL AEM(rAEM)。

[0181] 如果聚合物对水的亲和力太大,则增加AEM电荷密度的优点就会减弱。适当的离子传输需要一定的水分吸收,但过多的膨胀会产生负面影响。它会降低无支撑AEM的机械性能,并且3D膨胀会通过增加离子行进距离来降低离子电导率。在湿度循环过程中,聚合物尺寸的巨大变化会增加膜上的应力,这对于燃料电池电解质来说尤其成问题。此外,AEM在非常高的IEC下可以变成水溶性的。增强AEM(复合材料)不太容易受到机械问题的影响,但水溶性仍然是一个问题。尽管通过所公开的聚合程序可以容易地实现增加聚合物分子量,但仍需要进一步修改以在最佳IEC值下抑制水溶性。交联聚合物是完全防止溶解的常用方法。

[0182] 为了使AEM更加引人注目,重要的是在不牺牲机械强度的情况下,通过减少电解质层的厚度和增加离子电导率来降低整体电阻。提高电导率的传统方法包括增加聚合物或IEC中的离子含量。使用ROMP技术可以轻松实现此策略。然而,较高的离子含量会导致聚合物电解质的较高的吸水率和过度膨胀,从而导致机械故障。某些AEM是柔韧的薄膜,在厚度减小时不会脆化,但此类薄膜在高温下在水中膨胀会使它们过于粘弹性。包括系统的另外面,同时允许更薄的电解质具有更高的IEC、机械强度,并减少水合电解质的尺寸变化,从而产生理想的AEM产品。

[0183] 1. 多孔支撑体

[0184] 本公开提供了将AEM材料注入各种多孔聚合物结构支撑体内的未占据空间中的方法。支撑体的结构刚性和机械强度成功地与聚合物电解质的电化学性能相结合。对所得复合材料进行了全面表征,以分析聚合物浸渍水平、吸水水平、热特性和电化学性能。聚合物材料来自多家国际公司,包括聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)。

[0185] 制造后,干燥的AEM复合材料中保留有最佳的空隙空间量。本质上,裸露的多孔支撑体具有限定量的孔体积。在制造过程中,AEM材料溶解在与支撑体相容的溶剂中,然后将混合物施加到支撑体上以填充支撑体材料的孔。当溶剂被去除时,干燥的复合材料具有新的空隙体积。增强型AEM在用于电化学装置之前先进行水合,并且嵌入支撑体中的聚合物会膨胀,再次填充大部分空隙空间。干燥AEM中需要一定量的空隙空间,以维持用于离子传输的高阳离子密度,同时还包含适量的水空间。每种类型的聚合物电解质和多孔支撑体组合的精确的空隙空间量都是独特的。

[0186] BET可用于分析裸支撑体和干燥复合材料的空隙体积如何变化。调节空隙空间的主要变量是溶剂特性和溶液中聚合物的浓度,以及将溶液引入支撑基质的方法。所选溶剂必须与支撑聚合物相容,并将AEM溶解至所需水平。通常也会探索共溶剂混合物。还必须优化浓度,因为过高的浓度可能会阻止AEM进入支撑体,而如果浓度太低,则没有足够的AEM会穿透支撑体。流变仪可用于表征聚合物溶液的粘度,而Zetasizer可用于分析聚合物颗粒的均匀性和分散性。测量这些影响AEM在支撑体中的数量和分布的溶液特性有助于复合材料优化。离子电导率可以与空隙体积一起测量,以建立物理性质和电化学性能之间的联系。

[0187] 多孔聚合物支撑体通常设计用于固体、液体和气体的过滤和分离或生物溶液的灭菌,并且没有经过优化以填充另一种聚合物以生成电化学装置的高性能组件。一般来说,优化这些应用的支撑体规格并不能为复合材料所需的支撑体类别提供足够的重叠。因此,开发以复合材料为最终应用的独特设计的聚合物支撑体非常重要。

[0188] 定制设计复合材料支撑体的首要考虑因素是确定使用哪种聚合物材料。PE和PP是具有高耐化学性的聚合物。PTFE具有最佳的热性能;然而,它是一种非常昂贵的原材料,并且不可回收,并且用PTFE制造多孔材料的加工方法仅限于膨胀。PE和PP都比PTFE便宜得多,它们都是可回收的,并且可以使用多种方法进行加工。

[0189] 设计定制支撑体的下一个考虑因素是选择纤维以及将纤维制造成材料垫或材料片的方法。该方法对于某些聚合物可能受到限制,例如PTFE只能膨胀成片材。PE和PP薄膜可以通过多种聚合物制造方法来制备。制造类型对聚合物链的形态和排列有显著影响。这些特征可以影响聚合物电解质与支撑体的相互作用以及其填充空隙的容易程度,从而影响复合材料的性能。此外,支撑体的机械性能将根据所用纤维的直径以及纤维彼此之间的排列方式而变化,从而影响复合材料的耐久性。必须考虑这两个特征才能获得最终材料的最佳特性。还必须设计支撑体的整体厚度。初步结果表明,厚度较低的AEM的电阻也较低(57 $\mu\text{m}$ 厚的AEM的电阻为256m $\Omega$ ,而74 $\mu\text{m}$ 厚的AEM的电阻为458m $\Omega$ )。

[0190] 可定制的多孔支撑体的其他特征包括孔径和孔隙率。孔径仅表示给定支撑体部分的平均孔径有多大。孔隙率表示给定区域内的体积有多少是自由体积,与支撑体所占据的体积相比。孔隙率是表征裸支撑体自由体积的另一种方法。这两个特征都会影响聚合物电解质如何填充支撑体中的空隙以及由此产生的复合材料的机械强度。

[0191] 在填充聚合物电解质之前和之后,使用BET测量支撑体的孔径和孔隙率,以验证制造方法并支持优化复合材料的开发。使用Zetasizer进行动态光散射(DLS)和流变测量可用于表征浸涂溶液和催化剂油墨配方。

[0192] 表6总结了所探索的多孔支撑体。

[0193] 表6. **Tetrakis®**-BXL rAEM中探索了PP和PE支撑体。

PP Celgard	Gurley: 100 sec/dL	Gurley: 255	Gurley: 230	Gurley: 200	Gurley: 620
主链:	厚度: 12 $\mu\text{m}$	厚度: 12 $\mu\text{m}$	厚度: 16 $\mu\text{m}$	厚度: 25 $\mu\text{m}$	厚度: 25 $\mu\text{m}$
聚丙烯	孔隙率: 52%	孔隙率: 42%	孔隙率: 50%	孔隙率: 55%	孔隙率: 41%
	孔径: n/a	孔径: n/a	孔径: n/a	孔径: n/a	孔径: n/a

PE (J) Teijin	Gurley: 未知
主链:	厚度: 30 $\mu\text{m}$
聚丙烯	孔隙率: 85%
	孔径: 1 $\mu\text{m}$

PE (R)	Gurley: 70 sec/dL	Gurley: 70	Gurley: 110
主链:	厚度: 7 $\mu\text{m}$	厚度: 9 $\mu\text{m}$	厚度: 5 $\mu\text{m}$
聚丙烯	孔隙率: 40%	孔隙率: 46%	孔隙率: 33%
	孔径: n/a	孔径: n/a	孔径: n/a

[0195] Gurley值是指在规定的压力下,规定量的空气通过电池内隔膜规定面积所需的时间。当隔膜的孔隙率和厚度固定时,Gurley值反映了孔隙的曲折度。

[0196] 在一些实施方案中,期望的更薄的电解质包含通过用AEM材料填充多孔聚合物支撑体的复合AEM。PE和PP结构支撑体用作支撑体材料。除了允许更高的IEC之外,多孔复合材料还可以提供一条不那么曲折的路径,以促进阴离子通过电解质层,进一步提高性能,而不影响力学或稳定性。通过使用支撑体,将薄膜浇铸成薄的复合材料,可以实现更广泛的厚度范围。

## [0197] 2. rAEM的制造方法。

[0198] 使用多种类型的市售介孔支撑体和Tetrakis®-BXL AEI探索了rAEM的各种制造方法。所制备的聚合物组合物的总结示于图2中。用聚丙烯支撑体制备了两种rAEM,其具有高电导率、低ASR、低中度吸水性和优异的机械性能。此外,一种用聚乙烯支撑体材料制备的rAEM具有良好的导电性和低ASR。为了获得最佳rAEM性能,应将多少聚合物掺入支撑体材料中存在一个最佳值。实验表明,空隙体积可以增强rAEM的性能,并且完全填充支撑体材料并不能产生最佳的rAEM。非常高的聚合物负载导致材料处理不良,使其难以在各种条件下使用。许多市售AEM过度“卷曲”成紧密锁定的DNA样链并且无法展开,这使得它们的灵活性和机械刚性较差。图3中的数据显示AEM的电导率和ASR在高聚合物负载量(x轴)下趋于平稳。

[0199] 作为将聚合物掺入支撑体的方法,对浸涂、滴涂和喷涂进行了评估。对于滴涂方法,探索了多种溶液粘度以改善对支撑体的渗透,包括具有更多聚合物固体的较高粘度溶液和含有较少聚合物固体的较低粘度溶液。然而,人们发现这种方法会在支撑体材料的表面上形成厚厚的聚合物涂层,并且没有使掺入的聚合物的量最大化。因此,选择喷涂方法是因为它具有作为可扩展技术的潜力。喷涂方法使用定向力施加聚合物溶液,而不是让重力缓慢地促进结合。喷涂生产的rAEM具有出色的均匀性,并且比目前无支撑的薄膜规模更大。选择喷涂作为将Tetrakis®-BXL聚合物结合到支撑体材料中以产生rAEM的方法。该方法通过提供温和且一致的力将聚合物推入支撑体中来提供良好的结合。

[0200] 以下参数已被确定对于通过喷涂制造AEM非常重要。

[0201] i. 浇铸溶液中聚合物的固体百分比

[0202] 含有4wt%聚合物固体的溶液(Tetrakis®-BXL系列)粘度低,与喷涂相容。通过喷

涂技术可以轻松地涂覆多层聚合物,与其他涂层方法相比具有许多优点。**Tetrakis®-BXL**的这一优势归因于以下因素:

[0203] 1) 二苯甲酮的存在使聚合物的部分疏水性更强。当将溶剂混合物(含水)添加到BXL系列聚合物中时,聚合物会形成紧密的小球,从而形成低粘度的均匀、同质的悬浮液。通过添加疏水性更强的组分,聚合物不易完全溶解在亲水性溶剂中,而是形成均匀的悬浮液;

[0204] 2) 二苯甲酮的加入有助于打破聚合物中阳离子链段的聚集。在不含二苯甲酮的聚合物中,聚合物链的阳离子部分强烈相互偏好,并且它们聚集,从而降低“溶解度”或增加粘度。添加二苯甲酮疏水链段会破坏阳离子聚集,从而降低粘度。

[0205] ii. 溶剂选择

[0206] 2:1的水:正丙醇的共溶剂被认为是一种有效的溶剂系统,可将**Tetrakis®-BXL**系列聚合物喷涂到各种介孔基材上。该溶剂系统与PP(聚丙烯)和PE(聚乙烯)配合良好,并且通过短时间干燥步骤(80°C,1小时)即可轻松干燥。

[0207] iii. 支撑体材料的选择

[0208] PP和PE已被强调作为非氟化支撑体材料。有多种市售选项具有多种属性,可用于评估定制支撑体设计并为其提供信息。

[0209] iv. rAEM制造之前准备支撑体材料

[0210] 用乙醇清洗PP和PE支撑体提供了改进的rAEM特征。

[0211] v. 将聚合物掺入到支撑体中以产生rAEM的方法

[0212] 研究了以下喷涂参数:

[0213] • 手动3D打印与自动3D打印

[0214] • 单面涂层与双面涂层

[0215] • 喷雾速度

[0216] • 涂层数

[0217] 除了更好的均匀性和操作性之外,喷涂技术还生产出ASR相对较低的rAEM(图4)。双面涂层方法提供了一个小的改进,并且是当前开发所选择的方法。

[0218] **Tetrakis®-BXL** AEM提供了意想不到的加工优势。含有二苯甲酮的聚合物即使掺入量很小,也明显更容易进行溶剂加工。**Tetrakis®-BXL**聚合物很容易由正丙醇和水的混合物进行溶液浇铸。水(100°C)和正丙醇(98°C)的沸点相对较低且彼此相似,这提供了简化且均匀的干燥。这是对沸点为153°C的二甲基甲酰胺(DMF)的更典型溶液浇铸的改进。由DMF浇铸的AEM和rAEM需要两步干燥系统:1)在80°C/环境压力下几个小时,然后2)在125°C/真空下过夜。

[0219] 3. **Tetrakis®-BXL**rAEM的表征

[0220] 为了表征rAEM进行了以下研究:

[0221] -测量了rAEM的贯穿平面氢氧化物的电导率和ASR。

[0222] -比较环境温度下的值以进行支撑体选择和制造优化。

[0223] -进行拉伸测试以确定所选rAEM的断裂应力和应变。

[0224] -进行rAEM的吸水和膨胀研究。

[0225] -进行所选rAEM的面内氢氧化物的电导率。

- [0226] -进行所选rAEM的IEC。
- [0227] A. 表征研究重点关注以下变量:进行了rAEM的聚合物负载、聚合物体积和厚度。
- [0228] 对以下材料进行了评价。
- [0229] ia. PE (Teijin) 喷涂T-28-120-BXL2和UV交联
- [0230] 在评估的支撑体厚度范围内 (20-80 $\mu\text{m}$ ), 较低的ASR与较薄的rAEM (室温下干和湿) 相关。在评估的聚合物负载范围内 (1.0-5.3 $\text{mg}/\text{cm}_2$ ), 较低的ASR通常伴随着较低的负载量和聚合物体积, 优选值低于3 $\text{mg}/\text{cm}^2$ 。低ASR跟踪低电导率-ASR优先于电导率
- [0231] iia. PE喷涂T-46-120-BXL2和UV交联
- [0232] 在室温下, 在评估的聚合物体积范围内, 较高的聚合物体积导致较低的ASR和较高的电导率 (582-743 $\text{mg}/\text{cm}_3$ ; 各1.5 $\text{mg}/\text{cm}_2$ )。在80 $^\circ\text{C}$ 时, 该趋势消失, 并且所有聚合物体积的ASR均相同。在RT和80 $^\circ\text{C}$ 下, Z方向 (厚度) 的膨胀似乎相同。生产的薄rAEM的干燥厚度低于30 $\mu\text{m}$ 。电导率和ASR似乎呈反比关系-较低的ASR与较高的电导率配对。支撑体的Gurley值和孔隙率似乎不会影响rAEM性能。
- [0233] iiia. PP (Celgard) 喷涂T-28-120-BXL2和UV交联
- [0234] 使用Celgard PP支撑体制备的rAEM具有一致的性能趋势-较高的聚合物负载导致较高的聚合物体积, 从而导致较高的干厚度和湿厚度。这些趋势可能表明使用PP支撑体进行制造具有优势。较高的负载量 (0.2-4.0 $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) 导致较高的电导率和较低的ASR。
- [0235] B. 进行了其他研究, 以评估基于PP (Celgard) 的rAEM的特性, 作为支撑Gurley值和聚合物组成的函数。
- [0236] ib. PP (Celgard) 喷涂T-28-120-BXL2和UV交联: 基于Gurley的变化选择支撑体
- [0237] 对具有一系列Gurley值的介孔PP支撑体进行了评估, 结果表明最低的Gurley值产生最低的ASR和最高的电导率。选择Gurley值为100秒/dL的PP支撑体进行额外的制造和聚合物成分评估。一般来说, 较高的孔隙率导致较低的ASR和较高的电导率。对于支撑厚度、湿厚度或聚合物体积, 没有观察到明显的趋势。
- [0238] iib. PP (Celgard) 中聚合物组成的评估
- [0239] 探索了Tetrakis $^\text{®}$ -BXL聚合物中的阳离子含量对rAEM性能的影响 (图5-8)。在聚合物组合物中, 较高的负载量会导致较高的电导率和较低的ASR。在室温下, 随着聚合物中阳离子含量的增加, 观察到更高的电导率和更低的ASR; 然而, 在80 $^\circ\text{C}$ 时趋势不太明显。阳离子含量和交联密度的优化需要进行电导率和ASR之外的评估, 例如吸水率和机械性能。阳离子含量为70%的rAEM中的交联密度较高, 从而在80 $^\circ\text{C}$ 时具有较高的电导率和较低的ASR。随着交联密度的增加, 还观察到吸水/膨胀的增加, 但RT和80 $^\circ\text{C}$ 之间的值相似。
- [0240] C. PP支撑的Tetrakis $^\text{®}$ -BXL rAEM、无支撑的交联Tetrakis $^\text{®}$ -BXL AEM和非交联Tetrakis $^\text{®}$ 根据许多重要的AEM参数进行了表征 (表7)。
- [0241] 表7. PP支撑的Tetrakis $^\text{®}$ -BXL rAEM和无支撑的Tetrakis $^\text{®}$ -BXL和Tetrakis $^\text{®}$  AEM的表征。

[0242]

测量	T-23-300	T-28-120- BXL5	PP-T-46-120- BXL2	PP-T-70-120- BXL5
电导率 (IP, RT)	28.7	25.6	19.8	11.6
错误	4.3	1.2	1.6	3.39
电导率 (IP, 80)	28.0	59.9	25.5	33.98

[0243]

测量	T-23-300	T-28-120- BXL5	PP-T-46-120- BXL2	PP-T-70-120- BXL5
错误	3.7	8.3	2.60	9.09
电导率 (TP, RT)	26.4	27.6	24.10	16.87
错误	1.5	2.1	6.30	2.49
电导率 (TP, 80)	80.7	72.9	214.00	27.06
错误	8.4	7.3	24.00	4.36
ASR (RT)	0.21	0.19	0.46	0.27
错误	0.02	0.01	0.03	0.03
ASR (80)	0.10	0.05	0.12	0.16
错误	0.01	0.01	0.02	0.02
IEC	1.04	0.90	1.32	4.12
错误	0.06	0.10	0.57	0.74
吸水量(质量, RT)	99.0	56.6	227.00	129.9
错误	21.9	9.7	24.97	29.65
Water Uptake (Mass, 80)	317	96.9	660.00	113.8
错误	78	13.3	158.00	3.45
膨胀(X-Y, RT)	21.4	14.5	1.00	1
错误	1.1	5.0	3.87	
膨胀(X-Y, 80)	48.7	16.9	1.00	1
错误	2.8	5.2	5.32	
膨胀(Z, RT)	11.6	1	203.50	48.08
错误	3.7		28.56	16.61
膨胀(Z, 80)	60.2	1	384.90	39.44
错误	23		143.30	20.46
断裂应力	6.3	20.3	9.37	52.3
错误	0.8	1.4	0.44	0.2
断裂应力	1160	165	460.00	77.8
错误	355	11	34.00	3.1
HSF	23.8	9.8	460.0	77.8
水合值	53	35	96	18
氢氧化物迁移 率	27	67	19	8

[0244] D.PP支撑的Tetrakis®-BXL rAEM也与市售AEM进行了比较(表8)。

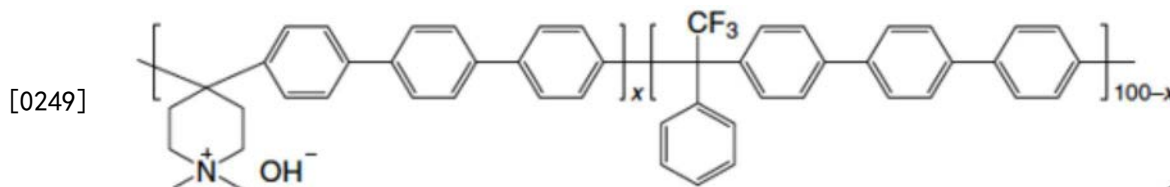
[0245] 表8.PP支撑的Tetrakis®-BXL rAEM和市售AEM的表征。

[0246]

测量	PP-T-46-120-BXL2	PP-T-70-120-BXL5	Pention 72-30-15	Versogen PiperION-15-rAEM	Xion Durion LMW-215-30
电导率 (IP, RT)	19.8	11.6	29.8	35.4	39.2
错误	1.6	3.39	2.8	5.6	4.3
电导率 (IP, 80)	25.5	33.98	108.7	52.9	78.6
错误	2.60	9.09	14.0	1.0	23.3
电导率 (TP, RT)	24.10	16.87	23.4	16.1	31.4
错误	6.30	2.49	2.8	2.2	5.6
电导率 (TP, 80)	214.00	27.06	40.3		
错误	24.00	4.36	5.7		
ASR (RT)	0.46	0.27	0.17	0.19	0.24
错误	0.03	0.03	0.02	0.02	0.04
ASR (80)	0.12	0.16	0.11		
错误	0.02	0.02	0.02		
IEC	1.32	4.12	2.40	2.90	1.54
错误	0.57	0.74	0.30	0.70	0.06
吸水量(质量, RT)	227.00	129.9	65.3	66.1	133
错误	24.97	29.65	19.9	17.6	31
Water Uptake (Mass, 80)	660.00	113.8	56.1	109.5	500
错误	158.00	3.45	4.9	10.8	47
膨胀(X-Y, RT)	1.00	1	8.5	4.54	1.4
错误	3.87		12.2	4.4	1.3
膨胀(X-Y, 80)	1.00	1	8.8		95.8
错误	5.32		15.9		8.5
膨胀(Z, RT)	203.50	48.08	9.3	51.6	126
错误	28.56	16.61	3.6	16.9	30
膨胀(Z, 80)	384.90	39.44	18.8	69.8	448
错误	143.30	20.46	3	11.7	23
断裂应力	9.37	52.3	27.7		38.2
错误	0.44	0.2	3.4		2.6
断裂应力	460.00	77.8	5.1		6.6
错误	34.00	3.1	1.6		1.1
HSF	460.0	77.8	0.6		0.1

测量	PP-T-46-120-BXL2	PP-T-70-120-BXL5	Pention 72-30-15	Versogen PiperION-15-rAEM	Xion Durion LMW-215-30
[0247] 水合值	96	18	15	13	48
氢氧化物迁移率	19	8	45	18	51

[0248] Xion Durion的结构特征列于表1。Versogen rAEM是一种采用微孔ePTFE支撑体增强的AEM,包含以下结构的AIE:



[0250] 定义

[0251] 下面更详细地描述特定官能团和化学术语的定义。化学元素根据元素周期表, CAS版本, Handbook of Chemistry and Physics, 第75版, 内封面进行鉴定, 并且特定官能团通常如其中所述被定义。另外, 有机化学的一般原理以及特定功能性部分和反应性描述在 Organic Chemistry, Thomas Sorrell, University Science Books, Sausalito, 1999; Smith和March, March's Advanced Organic Chemistry, 第5版, John Wiley&Sons, Inc., 纽约, 2001; Larock, Comprehensive Organic Transformations, VCH Publishers, Inc., 纽约, 1989; 以及Carruthers, Some Modern Methods of Organic Synthesis, 第3版, Cambridge University Press, Cambridge, 1987。

[0252] 本文所述的化合物可以包含一个或多个不对称中心, 并且因此可以以各种立体异构体形式存在, 例如, 对映体和/或非对映体。例如, 本文所述的化合物可以是单独的对映异构体、非对映异构体或几何异构体的形式, 或者可以是立体异构体的混合物的形式, 包括外消旋混合物和富含一种或多种立体异构体的混合物。可以通过本领域技术人员已知的方法(包括手性高压液相色谱(HPLC)和手性盐的形成和结晶)从混合物中分离异构体; 或者优选的异构体可以通过不对称合成来制备。参见, 例如Jacques等人, Enantiomers, Racemates and Resolutions, Wiley Interscience, New York, 1981; Wilen等人, Tetrahedron 33: 2725 (1977); Eliel, E.L. Stereochemistry of Carbon Compounds, McGraw-Hill, NY, 1962; 和Wilen, S.H., Tables of Resolving Agents and Optical Resolutions p.268, E.L. Eliel, Ed., Univ. of Notre Dame Press, Notre Dame, IN 1972。本发明还涵盖本文所述的化合物, 其为基本上不含其他异构体的单独异构体, 或者作为各种异构体的混合物。

[0253] 在式中,  $\equiv$  或  $\equiv$  为单键或双键。

[0254] 当列出值范围时, 旨在涵盖范围内的每个值和子范围。

[0255] 例如, “C<sub>1-6</sub>烷基”旨在涵盖C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>、C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub>、C<sub>1-6</sub>、C<sub>1-5</sub>、C<sub>1-4</sub>、C<sub>1-3</sub>、C<sub>1-2</sub>、C<sub>2-6</sub>、C<sub>2-5</sub>、C<sub>2-4</sub>、C<sub>2-3</sub>、C<sub>3-6</sub>、C<sub>3-5</sub>、C<sub>3-4</sub>、C<sub>4-6</sub>、C<sub>4-5</sub>和C<sub>5-6</sub>烷基。

[0256] 术语“烷基”是指具有从1至18个碳原子的直链或支链饱和烃基的基团(“C<sub>1-18</sub>烷基”)。在一些实施方案中, 烷基基团具有1至12个碳原子(“C<sub>1-12</sub>烷基”)。在一些实施方案中,

烷基基团具有1至8个碳原子 (“C<sub>1-8</sub>烷基”)。在一些实施方案中,烷基基团具有1至6个碳原子 (“C<sub>1-6</sub>烷基”)。在一些实施方案中,烷基基团具有1至3个碳原子 (“C<sub>1-3</sub>烷基”)。在一些实施方案中,烷基基团具有2至6个碳原子 (“C<sub>2-6</sub>烷基”)。C<sub>1-6</sub>烷基的实例包括甲基 (C<sub>1</sub>)、乙基 (C<sub>2</sub>)、丙基 (C<sub>3</sub>) (例如,正丙基、异丙基)、丁基 (C<sub>4</sub>) (例如,正丁基、叔丁基、仲丁基、异丁基)、戊基 (C<sub>5</sub>) (例如,正戊基、3-戊基、戊基、新戊基、3-甲基-2-丁基、叔戊基)和己基 (C<sub>6</sub>) (例如,正己基)。烷基的另外的实例包括正庚基 (C<sub>7</sub>)、正辛基 (C<sub>8</sub>)等。除非另有说明,烷基的每种情况独立地是未取代的 (“未取代的烷基”)或取代的 (“取代的烷基”)。在某些实施方案中,烷基是未取代的C<sub>1-12</sub>烷基 (例如未取代的C<sub>1-6</sub>烷基、例如-CH<sub>3</sub> (Me)、未取代的乙基 (Et)、未取代的丙基 (Pr,例如未取代的正丙基 (n-Pr)、未取代的异丙基 (i-Pr))、未取代的丁基 (Bu,例如未取代的正丁基 (n-Bu)、未取代的叔丁基 (tert-Bu或t-Bu)、未取代的仲丁基 (sec-Bu)、未取代的异丁基 (i-Bu))。在某些实施方案中,烷基是取代的C<sub>1-12</sub>烷基 (例如取代的C<sub>1-6</sub>烷基、例如-CF<sub>3</sub>, Bn)。

[0257] 术语“卤代烷基”是指取代的烷基,其中一个或多个氢原子独立地被卤素取代,例如氟、溴、氯或碘。在一些实施方案中,卤代烷基部分具有1至12个碳原子 (“C<sub>1-12</sub>卤代烷基”)。在一些实施方案中,卤代烷基部分具有1至6个碳原子 (“C<sub>1-6</sub>卤代烷基”)。在一些实施方案中,卤代烷基部分具有1至4个碳原子 (“C<sub>1-4</sub>卤代烷基”)。在一些实施方案中,卤代烷基部分具有1至3个碳原子 (“C<sub>1-3</sub>卤代烷基”)。在一些实施方案中,卤代烷基部分具有1至2个碳原子 (“C<sub>1-2</sub>卤代烷基”)。卤代烷基的实例包括-CHF<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>F、-CF<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-CCl<sub>3</sub>、-CFC1<sub>2</sub>、-CF<sub>2</sub>Cl等。

[0258] 术语“烷氧基”是指通过氧原子衔接至母体分子部分的如本文所定义的烷基基团。在一些实施方案中,烷氧基部分具有1至12个碳原子 (“C<sub>1-12</sub>烷氧基”)。在一些实施方案中,烷氧基部分具有1至6个碳原子 (“C<sub>1-6</sub>烷氧基”)。在一些实施方案中,烷氧基部分具有1至4个碳原子 (“C<sub>1-4</sub>烷氧基”)。在一些实施方案中,烷氧基部分具有1至3个碳原子 (“C<sub>1-3</sub>烷氧基”)。在一些实施方案中,烷氧基部分具有1至2个碳原子 (“C<sub>1-2</sub>烷氧基”)。烷氧基的代表性实例包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、2-丙氧基、丁氧基、以及叔丁氧基。

[0259] 在一些实施方案中,“环烷基”是具有3至18个环碳原子的饱和烃单环或多环基团的基团 (“C<sub>3-18</sub>环烷基”)。在一些实施方案中,环烷基具有3至12个环碳原子 (“C<sub>3-12</sub>环烷基”)。在一些实施方案中,环烷基具有3至8个环碳原子 (“C<sub>3-8</sub>环烷基”)。在一些实施方案中,环烷基具有5至12个环碳原子 (“C<sub>5-12</sub>环烷基”)。在一些实施方案中,环烷基具有4至6个环碳原子 (“C<sub>4-6</sub>环烷基”)。在一些实施方案中,环烷基具有5至6个环碳原子 (“C<sub>5-6</sub>环烷基”)。在一些实施方案中,环烷基具有5至7个环碳原子 (“C<sub>5-7</sub>环烷基”)。多环环烷基可以是例如双环、三环或四环。多环环烷基可包含稠合环烷基环。多环环烷基可以是螺环环烷基或桥联环烷基。C<sub>5-6</sub>环烷基的实例包括环戊基 (C<sub>5</sub>)和环己基 (C<sub>6</sub>)。C<sub>3-6</sub>环烷基的实例包括上述C<sub>5-6</sub>环烷基以及环丙基 (C<sub>3</sub>)和环丁基 (C<sub>4</sub>)。C<sub>3-8</sub>环烷基的实例包括前述C<sub>3-6</sub>环烷基以及环庚基 (C<sub>7</sub>)和环辛基 (C<sub>8</sub>)。除非另有说明,环烷基的每种情况独立地是未取代的 (“未取代的环烷基”)或被一个或多个取代基取代的 (“取代的环烷基”)。在某些实施方案中,环烷基是未取代的C<sub>3-12</sub>环烷基。在某些实施方案中,环烷基是取代的C<sub>3-12</sub>环烷基。在某些实施方案中,环烷基是未取代的C<sub>5-12</sub>环烷基。在某些实施方案中,环烷基是取代的C<sub>5-12</sub>环烷基。

[0260] 在一些实施方案中,“环烯基”是具有至少一个双键和4至18个环碳原子的烃单环

或多环基团的非芳族基团 (“ $C_{4-18}$ 环烯基”)。在一些实施方案中,环烯基具有4至12个环碳原子 (“ $C_{4-12}$ 环烯基”)。在一些实施方案中,环烷基具有4至8个环碳原子 (“ $C_{4-8}$ 环烯基”)。在一些实施方案中,环烯基具有5至12个环碳原子 (“ $C_{5-12}$ 环烯基”)。在一些实施方案中,环烯基具有7至8个环碳原子 (“ $C_{7-8}$ 环烯基”)。多环环烯基可以是例如双环、三环或四环。多环环烯基可含有与另一个环烯基环、环烷基环或杂环基环稠合的环烯基环。多环环烯基可以是螺环环烯基或桥联环烯基。示例性环烯基包括但不限于环辛烯基、双环辛烯基和降冰片烯基。

[0261] 术语“芳基”是指具有6-14个环原子以及提供在芳香族环系统中的零个杂原子单环的或多环的(例如,二环的或三环的)  $4n+2$ 芳香族环系统(例如,在环阵列中具有6、10、或14个 $\pi$ 电子)的基团 (“ $C_{6-14}$ 芳基”)。在一些实施方案中,芳基基团具有6个环碳原子 (“ $C_6$ 芳基”;例如,苯基)。在一些实施方案中,芳基基团具有10个环碳原子 (“ $C_{10}$ 芳基”;例如,萘基,如1-萘基和2-萘基)。在一些实施方案中,芳基基团具有14个环碳原子 (“ $C_{14}$ 芳基”;例如,蒽基)。“芳基”还包括环系统,其中如上所定义的芳基环与一个或多个碳环基或杂环基稠合,其中基团或连接点在芳基环上,并且在这种情况下,碳原子数连续表示芳基环系统中的碳原子数。除非另有说明,芳基的每种情况独立地是未取代的 (“未取代的芳基”)或被一个或多个取代基取代的 (“取代的芳基”)。在某些实施方案中,芳基是未取代的 $C_{6-12}$ 芳基。在某些实施方案中,芳基是取代的 $C_{6-12}$ 芳基。

[0262] 术语“芳基氧基”是指通过氧原子附加至母体分子部分的如本文所定义的芳基。在一些实施方案中,芳基氧基部分具有6至12个碳原子 (“ $C_{6-12}$ 芳基氧基”)。在一些实施方案中,芳基氧基部分具有6至10个碳原子 (“ $C_{6-10}$ 芳基氧基”)。芳基氧基的代表性实例包括但不限于苯氧基和萘氧基。

[0263] 术语“杂环基”或“杂环”是指具有环碳原子和1至4个环杂原子的3至16元饱和、不饱和或非芳族或芳族环系的基团,其中每个杂原子独立地选自氮、氧和硫 (“5-16元杂环基”)。在含有一个或多个氮原子的杂环基中,如果化合价允许,连接点可以是碳或氮原子。杂环基可以是单环 (“单环杂环基”)或多环(例如,稠合、桥联或螺环系统,例如双环系统 (“双环杂环基”)或三环系统 (“三环杂环基”)。杂环基多环系统可在一个或两个环中包含一个或多个杂原子。“杂环基”还包括其中如上所定义的杂环基环与一个或多个环烷基基团稠合的环系统,其中连接点是在环烷基或杂环基环或者其中如上所定义的杂环基环与一个或多个芳基基团稠合的环系统上,其中连接点是在杂环基环上,并且在此类情况下,环成员的数目连续指示组合的稠合环系统中的环成员的数目。除非另有说明,杂环基的每个实例独立地是未取代的 (“未取代的杂环基”)或被一个或多个取代基取代的 (“取代的杂环基”)。在某些实施方案中,杂环基是未取代的5-12元杂环基。在某些实施方案中,杂环基是取代的5-12元杂环基。

[0264] 在一些实施方案中,杂环基基团是具有环碳原子以及1-4个环杂原子(其中每个杂原子独立地选自氮、氧和硫)的5-10元非芳香族环系统 (“5-10元杂环基”)。在一些实施方案中,杂环基基团是具有环碳原子以及1-4个环杂原子(其中每个杂原子独立地选自氮、氧和硫)的5-8元非芳香族环系统 (“5-8元杂环基”)。在一些实施方案中,杂环基基团是具有环碳原子以及1-4个环杂原子(其中每个杂原子独立地选自氮、氧和硫)的5-6元非芳香族环系统 (“5-6元杂环基”)。在一些实施方案中,5-6元杂环基具有1-3个选自氮、氧和硫的环杂原子。在一些实施方案中,5-6元杂环基具有1-2个选自氮、氧和硫的环杂原子。在一些实施方案

中,5-6元杂环基具有1个选自氮、氧和硫的环杂原子。

[0265] 如本文所用,术语“杂环烯基”是指如上所述的不饱和非芳香族杂环基,其包含一个或多个双键。在一些实施方案中,杂环烯基是双环桥部分。在一些实施方案中,杂环烯基是双环稠合部分。示例性杂环烯基包括但不限于7-氧杂双环[2.2.1]庚-2-烯、7-氮杂双环[2.2.1]庚-2-烯和7-甲基-7-氮杂双环[2.2.1]庚-2-烯。

[0266] 含有1个杂原子的示例性3元杂环基包括但不限于氮丙啶基、环氧乙烷基和硫杂环丙烷基。示例性的含有1个杂原子的4元杂环基基团包括但不限于氮杂环丁烷基、氧杂环丁烷基和硫杂环丁烷基。示例性的含有1个杂原子的5元杂环基包括但不限于四氢呋喃基、二氢呋喃基、四氢噻吩基、二氢噻吩基、吡咯烷基、二氢吡咯基和吡咯基-2,5-二酮。示例性的含有1个杂原子的5元非芳族杂环基包括但不限于四氢呋喃基、二氢呋喃基、四氢噻吩基、二氢噻吩基、吡咯烷基、二氢吡咯基和吡咯基-2,5-二酮。示例性的含有2个杂原子的5元杂环基包括但不限于二氧戊环基、氧硫杂环戊烷基和二硫杂环戊环基。含有3个杂原子的示例性5元杂环基包括但不限于三唑啉基、噁二唑啉基和噻二唑啉基。含有1个杂原子的示例性6元杂环基包括但不限于哌啶基、四氢吡喃基、二氢吡啶基和噻吩基。含有2个杂原子的示例性6元杂环基包括但不限于哌嗪基、吗啉基、二噻烷基和二噁烷基。含有3个杂原子的示例性6元杂环基包括但不限于三嗪基。示例性的含有1个杂原子的7元杂环基基团包括但不限于氮杂环庚烷基、氧杂环庚烷基和硫杂环庚烷基。示例性的含有1个杂原子的8元杂环基基团包括但不限于氮杂环辛烷基 (azocanyl)、氧杂环辛烷基 (oxecanyl) 和硫杂环辛烷基 (thiocanyl)。示例性双环杂环基包括但不限于二氢吲哚基、异二氢吲哚基、二氢苯并呋喃基、二氢苯并噻吩基、四氢苯并噻吩基、四氢苯并呋喃基、四氢吲哚基、四氢喹啉基、四氢异喹啉基、十氢喹啉基、十氢异喹啉基、八氢色烯基、八氢异色烯基、十氢萘啶基、十氢-1,8-萘啶基、八氢吡咯并[3,2-b]吡咯、二氢吲哚基、邻苯二甲酰亚胺基、萘二甲酰亚胺基、苯并二氢吡喃基、色烯基、1H-苯并[e][1,4]二氮环庚三烯基、1,4,5,7-四氢吡喃并[3,4-b]吡咯基、5,6-二氢-4H-呋喃并[3,2-b]吡咯基、6,7-二氢-5H-呋喃[3,2-b]吡喃基、5,7-二氢-4H-噻吩并[2,3-c]吡喃基、2,3-二氢-1H-吡咯并[2,3-b]吡啶基、2,3-二氢呋喃并[2,3-b]吡啶基、4,5,6,7-四氢-1H-吡咯并[2,3-b]吡啶基、4,5,6,7-四氢呋喃并[3,2-c]吡啶基、4,5,6,7-四氢噻吩并[3,2-b]吡啶基、1,2,3,4-四氢-1,6-萘啶基等。

[0267] 在一些实施方案中,术语“杂环基”是指5-16元单环或多环(例如双环、三环)  $4n+2$  芳环系统的基团(例如在环状阵列中共享6、10或14个 $\pi$ 电子),也称为“杂芳基”,具有环碳原子和在芳环系统中提供的1-4个环杂原子,其中每个杂原子独立地选自氮、氧、硫。在含有一个或多个氮原子的杂芳基中,如果化合价允许,连接点可以是碳或氮原子。杂芳基多环系统可在一个或两个环中包含一个或多个杂原子。“杂芳基”包括环系统,其中如上文所定义的杂芳基环与一个或多个碳环基或杂环基稠合,其中连接点位于杂芳基环上,并且在这种情况下,环成员的数目连续表示杂芳基环系统中环成员的数目。“杂芳基”还包括环系统,其中如上定义的杂芳基环与一个或多个芳基稠合,其中连接点在芳基或杂芳基环上,在这种情况下,环成员的数目表示稠合多环(芳基/杂芳基)环系统中的环成员数目。多环杂芳基基团,其中一个环不含有杂原子(例如,吲哚基、喹啉基、咪唑基等),连接点可以在任一环上,即,带有杂原子的环(例如,2-吲哚基)或不含杂原子的环(例如,5-吲哚基)。

[0268] 在一些实施方案中,杂芳基是具有环碳原子和芳环系统中提供的1-4个环杂原子

的5-12元芳环系统,其中每个杂原子独立地选自氮、氧和硫(“5-12元杂芳基”)。在一些实施方案中,杂芳基是具有环碳原子和芳环系统中提供的1-4个环杂原子的5-8元芳环系统,其中每个杂原子独立地选自氮、氧和硫(“5-8元杂芳基”)。在一些实施方案中,杂芳基是具有环碳原子和芳环系统中提供的1-4个环杂原子的5-6元芳环系统,其中每个杂原子独立地选自氮、氧和硫(“5-6元杂芳基”)。在一些实施方案中,5-6元杂芳基具有1-3个选自氮、氧和硫的环杂原子。在一些实施方案中,5-6元杂芳基具有1-2个选自氮、氧和硫的环杂原子。在一些实施方案中,5-6元杂芳基具有1个选自氮、氧和硫的环杂原子。除非另有说明,杂芳基的每种情况独立地是未取代的(“未取代的杂芳基”)或被一个或多个取代基取代的(“取代的杂芳基”)。在某些实施方案中,杂芳基是未取代的5-14元杂芳基。在某些实施方案中,杂芳基是取代的5-14元杂芳基。

[0269] 含有1个杂原子的示例性5元杂芳基基团包括,但不限于吡咯基、呋喃基和噻吩基。示例性的含有2个杂原子的5元杂芳基基团包括但不限于咪唑基、吡唑基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基和异噻唑基。示例性的含有3个杂原子的5元杂芳基基团包括但不限于三唑基、噁二唑基和噻二唑基。示例性的含有4个杂原子的5元杂芳基基团包括但不限于四唑基。示例性的含有1个杂原子的6元杂芳基基团包括但不限于吡啶基。示例性的含有2个杂原子的6元杂芳基基团包括但不限于哒嗪基、嘧啶基和吡嗪基。示例性的含有3或4个杂原子的6元杂芳基基团分别包括但不限于三嗪基和四嗪基。示例性的含有1个杂原子的7元杂芳基基团包括但不限于氮杂<sup>草</sup>基、氧杂<sup>草</sup>基和硫杂<sup>草</sup>基。示例性的5,6-双环杂芳基基团包括但不限于吲哚基、异吲哚基、吲唑基、苯并三唑基、苯并噻吩基、异苯并噻吩基、苯并呋喃基、苯并异呋喃基、苯并咪唑基、苯并噁唑基、苯并异噁唑基、苯并噁二唑基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基、苯并噻二唑基、吲哚嗪基和嘌呤基。示例性的6,6-双环杂芳基包括但不限于萘啶基、蝶啶基、喹啉基、异喹啉基、噌啉基、喹喔啉基、酞嗪基和喹唑啉基。示例性的三环杂芳基包括但不限于菲啶基、二苯并呋喃基、咪唑基、吡啶基、吩噻嗪基、吩噁嗪基和吩嗪基。

[0270] 术语“不饱和”或“部分不饱和”是指包含至少一个双键或三键的部分。

[0271] 术语“饱和”是指不包含双键或三键的部分,即,该部分仅包含单键。

[0272] 将后缀“-烯”附加到基团上表示该基团是二价部分,例如,亚烷基是烷基的二价部分,亚芳基是芳基的二价部分,亚环烷基是环烷基的二价部分,亚杂环基是杂环基的二价部分。

[0273] 术语“C<sub>x-y</sub>”在与化学部分(例如酰基、酰氧基、烷基、烯基、炔基或烷氧基)结合使用时,意在包括在链中包含x至y个碳原子的基团。例如,术语“C<sub>x-y</sub>烷基”是指经取代的或未经取代的饱和烃基团,包括链中含有从x至y个碳的直链烷基和支链烷基基团,包括卤代烷基基团例如三氟甲基、2,2,2-三氟乙基等。C<sub>0</sub>烷基在该基团在末端位置时表示氢,如果是在内部则表示键。

[0274] 除非另有明确规定,基团任选被取代。术语“任选被取代”是指被取代或未被取代。在某些实施方案中,烷基、环烷基、环烯基、杂环基、杂环烯基、芳基和杂芳基以及相应的二价部分任选被取代。“任选取代的”是指可以被取代或未被取代的基团(例如“取代的”或“未取代的”烷基、“取代的”或“未取代的”环烷基、“取代的”或“未取代的”环烯基、“取代的”或“未取代的”杂环基、“取代的”或“未取代的”杂环烯基、“取代的”或“未取代的”芳基或“取代的”或“未取代的”杂芳基)。一般而言,术语“经取代的”是指基团上存在的至少一个氢被允许的

取代基替换,例如,在取代时产生稳定化合物的取代基,例如不自发地经历转化(例如通过重排,环化,消除或其他反应)的化合物。除非另有说明,否则“被取代的”基团在该基团的一个或多个可取代的位置具有取代基,并且当任何给定结构中的多于一个位置被取代时,取代基在每个位置上相同或不同。术语“经取代的”考虑包括用有机化合物的所有允许的取代基取代,并且包括导致形成稳定化合物的本文所述的任何取代基。本发明考虑了任何和所有这样的组合以获得稳定的化合物。出于本发明的目的,杂原子例如氮可以具有氢取代基和/或如本文所述的任何合适的取代基,该取代基满足杂原子的化合价并导致形成稳定的部分。本发明无意以任何方式受到本文描述的示例性取代基的限制。

[0275] 示例性碳原子取代基包括但不限于卤素、-CN、-NO<sub>2</sub>、-N<sub>3</sub>、-OH、F、Cl、Br、I、氧代、-SO<sub>2</sub>H、-SO<sub>3</sub>H、-OR<sup>aa</sup>、-NH(R<sup>aa</sup>)<sub>2</sub>、-N(R<sup>aa</sup>)<sub>2</sub>、-N(R<sup>aa</sup>)<sub>3</sub><sup>+</sup>X<sup>-</sup>、-SH、-SR<sup>aa</sup>、-C(=O)R<sup>aa</sup>、-CO<sub>2</sub>H、-CHO、-CO<sub>2</sub>R<sup>aa</sup>、-OC(=O)R<sup>aa</sup>、-OCOR<sup>aa</sup>、-C(=O)N(R<sup>aa</sup>)<sub>2</sub>、-OC(=O)N(R<sup>aa</sup>)<sub>2</sub>、-NR<sup>aa</sup>C(=O)R<sup>aa</sup>、-NR<sup>aa</sup>CO<sub>2</sub>R<sup>aa</sup>、-NR<sup>aa</sup>C(=O)N(R<sup>aa</sup>)<sub>2</sub>、-C(=NR<sup>aa</sup>)R<sup>aa</sup>、-C(=O)NR<sup>aa</sup>SO<sub>2</sub>R<sup>aa</sup>、-NR<sup>aa</sup>SO<sub>2</sub>R<sup>aa</sup>、-SO<sub>2</sub>N(R<sup>aa</sup>)<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>R<sup>aa</sup>、-SO<sub>2</sub>OR<sup>aa</sup>、-OSO<sub>2</sub>R<sup>aa</sup>、-S(=O)R<sup>aa</sup>、-OS(=O)R<sup>aa</sup>、-Si(R<sup>aa</sup>)<sub>3</sub>、-OSi(R<sup>aa</sup>)<sub>3</sub>、C<sub>1-12</sub>烷基、C<sub>1-12</sub>卤代烷基、3-16元杂环基和C<sub>6-12</sub>芳基,其中X<sup>-</sup>是抗衡离子,并且R<sup>aa</sup>的每个实例独立地选自H、-OH、C<sub>1-10</sub>烷基、C<sub>1-10</sub>卤代烷基、C<sub>3-12</sub>环烷基、5-16元杂环基和C<sub>6-12</sub>芳基,或两个R<sup>aa</sup>基团连接形成3-16元杂环基。

[0276] 数字范围包括定义该范围的数字。考虑到有效数字和与测量相关的误差,测量值和可测量值被理解为近似值。如本申请中所使用的,术语“约”和“大约”具有其本领域理解的含义;使用一种与另一种并不一定意味着范围不同。除非另有说明,本申请中使用的数字,无论有或没有诸如“约”或“大约”的修饰术语,都应被理解为涵盖正常的偏差和/或波动,如相关领域的普通技术人员将理解的那样。在某些实施方案中,术语“约”或“约”是指任一方向落在所陈述参考值的10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%或更小的范围内的数值范围,除非另有说明或从上下文中可以明显看出(除非该数字超过可能值的100%)。

[0277] 如本文所用,术语“复合材料”是指由通过不同界面分隔开的具有显著不同的物理或化学性质的两种或更多种组成材料制成的材料。当组合时,两种或更多种组成材料产生具有不同于单个组分的特性的复合材料。复合材料中的各个组分保持独立且不同,从而将复合材料与混合物和固溶体区分开来。

[0278] 如本文所用,术语“增强”是指可以向聚合物提供机械支撑而不干扰聚合物的功能的任何材料。例如,增强材料可以与聚合物混合,可以用聚合物浸渍,或者可以用聚合物涂覆,以提供复合材料。增强材料可以是无机材料,例如陶瓷材料、聚合物、或无机材料和聚合物的复合材料,例如玻璃纤维。

[0279] 如本文所用,“支撑体材料”是指具有机械强度和化学耐久性的材料,其可以用聚合物浸渍和/或涂覆以提供复合材料。支撑体材料可以由例如陶瓷材料或聚合物例如聚烯烃、聚砜或聚酰胺制成。在一些实施方案中,支撑体包括聚酰亚胺、聚苯并咪唑、聚苯砜、聚苯醚、硝酸纤维素、二乙酸纤维素、三乙酸纤维素、聚丙烯、聚乙烯、聚偏二氟乙烯、聚(苯硫醚)、聚(氯乙烯)、聚苯乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚丙烯腈、聚四氟乙烯、聚醚醚酮、聚碳酸酯、聚乙烯基三甲基硅烷、聚三甲基甲硅烷基丙炔、聚(醚酰亚胺)、聚(醚砜)、聚噁二唑或聚(苯醚),或其组合或共聚物。支撑体材料可以是膜的形式。

[0280] 如本文所用,术语“用聚合物浸渍的多孔材料”是指在其孔内含有聚合物的多孔材料。多孔材料可以用聚合物浸渍,例如通过将材料浸泡在聚合物溶液中或通过将聚合物溶液喷涂在多孔材料上。可替代地,可以用一种或多种单体的溶液浸渍多孔材料,然后在材料的孔内进行聚合反应。另外,一旦多孔材料用聚合物浸渍,聚合物可以在材料的孔内经历进一步的化学转变,例如交联。

[0281] 如本文所用,术语“重复单元”(也称为单体单元)是指周期性重复自身以通过将重复单元连续连接在一起而产生完整聚合物链(除了端基之外)的化学部分。聚合物可以包含一种或多种不同的重复单元。

[0282] 如本文所用,聚合物的“主链”或聚合物的“主链”是一起形成分子的连续链的一系列键合原子。如本文所用,聚合物的“侧链”是悬挂于聚合物主链的一系列键合原子。

[0283] 如本文所用,术语“交联聚合物”是指其中同一主链的两个或更多个不相邻的重复单元经由交联部分连接的聚合物。术语“交联聚合物”还指通过多个交联部分连接的两个或更多个不同的主链。

[0284] 如本文所用,术语“交联部分”是指多价重复单元,例如二价或三价重复单元,其与同一聚合物主链的一个或多个不相邻的重复单元或与不同主链的一个或多个重复单元形成共价键。

[0285] 如本文所用,术语“交联度”是指与聚合物中重复单元的总数相比能够形成交联的重复单元的分数的分数。交联度通常以相对于聚合物中重复单元总数的摩尔百分比表示。

[0286] 短语“数均分子量”是指聚合物的总重量除以分子总数。数均分子量是各个聚合物分子的分子量的共同平均值。它是通过测量n个聚合物分子的分子量、将重量相加并除以n来确定的。

[0287] 在一些实施方案中,本文公开的聚合物是离聚物。本文所用的术语“离聚物”是指由电中性重复单元和包含作为侧基共价键合至聚合物主链的带电部分(即,阳离子或阴离子)的重复单元组成的聚合物。

[0288] 在一些实施方案中,本文提供的聚合物是聚电解质。如本文所用,术语“聚电解质”是指聚合物,是指在一组特定条件下由于带电重复单元的存在而具有净正电荷或净负电荷的聚合物。在一些实施方案中,聚电解质是或包含聚阳离子;在一些实施方案中,聚电解质是聚阴离子或包含聚阴离子。聚阳离子具有净正电荷,聚阴离子具有净负电荷。给定聚电解质的净电荷可能取决于周围的化学条件,例如pH值。

[0289] 如本文所用,“离子交换容量”是指聚电解质中负责离子交换的活性位点或官能团的总数。氢氧根交换聚电解质的离子交换容量可以根据实验确定的聚合物内已交换的氢氧根离子的数量根据方程1计算。对于含聚电解质的复合膜,离子可及性是根据公式2测量和计算的,因为样品的质量是支撑体加上聚合物的干重之和。

[0290] 公式1:  $IEC = \frac{\text{meq OH}^-}{\text{聚合物的干重}}$  公式2:  $IA = \frac{\text{meq OH}^-}{\text{支撑体+聚合物的干重}}$

[0291] 如本文所用,“离子电导率”是指诸如聚电解质的材料促进离子移动穿过材料的能力。例如,聚电解质膜的贯穿平面离子电导率可以根据等式3基于体电阻(R)、膜活性面积(L)和膜厚度(A)来计算。

[0292] 公式3: 
$$\sigma = \frac{L}{A \times R}$$

[0293] 如本文所用,“孔隙率”是指与材料的总体积相比的空体积的分数。孔隙率是0到1之间的不可测量值,或者是0%到100%之间的百分比。

[0294] 如本文所用,术语“空隙空间”或“空隙体积”是指包含用聚合物浸渍的多孔材料的复合材料的孔隙率。空隙空间与多孔材料的孔隙率不同,因为多孔材料的一些孔体积被布置在材料的孔系统内的聚合物占据。空隙空间可以是约1%、约2.5%、约5%、约7.5%、约10%、约12.5%、约15%、约17.5%、约20%、约25%、约30%、约35%、约40%、约45%或约50%。

[0295] 如本文所用,术语“聚烯烃”是指通过含有碳-碳双键的有机分子聚合产生的聚合物。聚烯烃的主链含有饱和的碳-碳键链。在一些实施方案中,聚烯烃主链中的碳原子可以被烷基取代。例如,聚烯烃主链中的碳原子可以被烷基、环烷基或芳基取代。在一些实施方案中,聚烯烃主链中的碳原子可以被卤素(例如氟)取代。

[0296] 如本文所用,“全氟化聚烯烃”是指其中所有氢原子已被氟取代的聚烯烃。

[0297] 如本文所用,“无机材料”是指不包含碳-碳键链的材料,除无机材料中包含的元素碳同素异形体(例如石墨、石墨烯、金刚石或碳纳米管)外。无机材料的实例包括玻璃、陶瓷材料和金属氧化物,例如TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO。

[0298] 本文所用的术语“陶瓷材料”是指金属或非金属元素的结晶或非晶氧化物、氮化物或碳化物。陶瓷材料一般硬、脆、耐热、耐腐蚀。陶瓷材料的实例包括SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、TiC、ZnO、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和MgO。

[0299] 如本文所用,术语“集电器”是指电化学装置(例如电池组电池)中的电极与外部电路之间的电导体。

[0300] 在一些实施方案中,增强材料包括聚合物、无机材料或其组合。例如,增强材料包括聚烯烃、聚亚苯基、聚酯、聚酰胺或聚砜。例如,增强材料包括聚烯烃,例如聚乙烯或聚丙烯。例如,增强材料包括全氟化聚烯烃,例如聚四氟乙烯。例如,增强材料包括聚酰亚胺、聚苯并咪唑、聚苯砜、聚苯醚、聚四氟乙烯、硝酸纤维素、二乙酸纤维素、三乙酸纤维素、聚丙烯、聚乙烯、聚偏二氟乙烯、聚(苯硫醚)、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚丙烯腈、聚醚醚酮、聚碳酸酯、聚乙烯基三甲基硅烷、聚三甲基甲硅烷基丙炔、聚(醚酰亚胺)、聚(醚砜)、聚噁二唑、聚(苯硫醚)或聚(苯醚),或其组合或共聚物。复合材料可包含聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚氯乙烯或聚乙烯基二氟乙烯。可替代地或另外地,增强材料包括玻璃纤维或陶瓷材料。

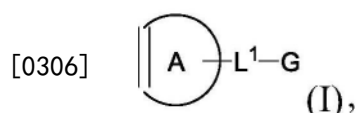
[0301] 在一些实施方案中,复合材料是增强材料和聚电解质的混合物。可替代地或另外地,增强材料是第一层;电解质是第二层;并且第一层与至少一个第二层接触。可替代地或另外地,增强材料是多孔材料;多孔材料浸渍有电解液。

[0302] 在一些实施方案中,增强材料是多孔材料并且多孔材料具有约40%至约90%的孔隙率,例如约40%、约45%、约50%、约55%、约60%、约65%、约70%、约75%、约80%、约85%,或约90%孔隙率。例如,多孔材料具有约70%至约85%的孔隙率,例如约73%的孔隙率。


[0303] 在一些实施方案中,增强材料是多孔材料并且多孔材料的孔的平均尺寸为约50nm至约500 $\mu\text{m}$ ,例如约50nm、约100nm、约200nm、约300nm、约400nm、约500nm、约600nm、约700nm、约800nm、约900nm、约1 $\mu\text{m}$ 、约1 $\mu\text{m}$ 、约1 $\mu\text{m}$ 、约10 $\mu\text{m}$ 、约25 $\mu\text{m}$ 、约50 $\mu\text{m}$ 、约100 $\mu\text{m}$ 、约150 $\mu\text{m}$ 、约200 $\mu\text{m}$ 、约250 $\mu\text{m}$ 、约300 $\mu\text{m}$ 、约350 $\mu\text{m}$ 、约400 $\mu\text{m}$ 、约450 $\mu\text{m}$ 或约500 $\mu\text{m}$ 。例如,孔的平均尺寸为约100nm至约10 $\mu\text{m}$ ,例如约300nm至约1 $\mu\text{m}$ 。例如,孔的平均尺寸为约450nm。

[0304] 在一些实施方案中,复合材料是厚度为约1 $\mu\text{m}$ 至约300 $\mu\text{m}$ ,例如约1 $\mu\text{m}$ 、约5 $\mu\text{m}$ 、约10 $\mu\text{m}$ 、约20 $\mu\text{m}$ 、约30 $\mu\text{m}$ 、约40 $\mu\text{m}$ 、约50 $\mu\text{m}$ 、约60 $\mu\text{m}$ 、约70 $\mu\text{m}$ 、约80 $\mu\text{m}$ 、约90 $\mu\text{m}$ 、约100 $\mu\text{m}$ 、约120 $\mu\text{m}$ 、约140 $\mu\text{m}$ 、约160 $\mu\text{m}$ 、约180 $\mu\text{m}$ 、约200 $\mu\text{m}$ 、约220 $\mu\text{m}$ 、约240 $\mu\text{m}$ 、约260 $\mu\text{m}$ 、约280 $\mu\text{m}$ 或约300 $\mu\text{m}$ 的薄膜。例如,复合材料是厚度为约25 $\mu\text{m}$ 至约75 $\mu\text{m}$ 、例如约50 $\mu\text{m}$ 的薄膜。

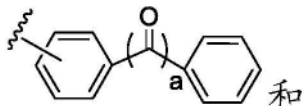
[0305] 在第一实施方案中,本发明为结构式(I)所示的化合物:

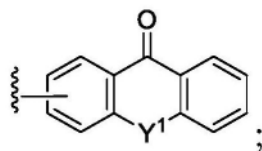


[0307] 其中:

[0308]  表示的部分是C<sub>7-8</sub>环烯基或7至12元杂环烯基,

[0309] L<sup>1</sup>选自(O-C<sub>1-12</sub>亚烷基)<sub>k</sub>、(C<sub>1-12</sub>亚烷基-O)<sub>k</sub>、C<sub>1-12</sub>亚烷基、C<sub>6-12</sub>亚芳基、C<sub>6-12</sub>亚芳基-C<sub>1-12</sub>亚烷基、C<sub>1-12</sub>亚烷基-C<sub>6-12</sub>亚芳基、C<sub>1-12</sub>亚烷基-O-C<sub>1-12</sub>亚烷基、C<sub>1-12</sub>亚烷基-NH-C<sub>1-12</sub>亚烷基、C<sub>1-12</sub>亚烷基-N(C<sub>1-12</sub>烷基)-C<sub>1-12</sub>亚烷基、(NH-C<sub>1-12</sub>亚烷基)<sub>k</sub>、(C<sub>1-12</sub>亚烷基-NH)<sub>k</sub>;

[0310] G表示的部分选自以下结构式中任一个表示的部分:  和



[0311]  $\xi$ 是G表示的部分与L<sup>1</sup>的连接点;


[0312] k是1至6的整数;

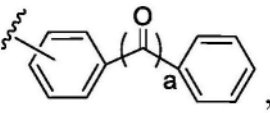
[0313] a是1或2;

[0314] Y<sup>1</sup>是-C(=O)-、O、S、NH、N(C<sub>1-12</sub>烷基)或键;以及

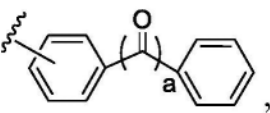
[0315] 以及进一步其中:

[0316] 每个C<sub>1-12</sub>亚烷基、C<sub>6-12</sub>亚芳基、C<sub>1-12</sub>烷基、C<sub>7-8</sub>环烯基和7至12元杂环烯基独立地任选被1至6个选自下组的取代基取代:F、Cl、Br、OH、NH<sub>2</sub>、C<sub>1-12</sub>烷基、C<sub>6-12</sub>芳基和C<sub>1-12</sub>卤代烷基、C<sub>1-12</sub>烷氧基、C<sub>6-12</sub>芳基、C<sub>6-12</sub>芳基氧基、NH(C<sub>1-12</sub>烷基)、N(C<sub>1-12</sub>烷基)<sub>2</sub>、C(O)O(C<sub>1-12</sub>烷基)和C(O)NH(C<sub>1-12</sub>烷基)。


[0317] 在第一实施方案的第一方面,由  表示的部分是C<sub>7-8</sub>环烯基,由G表示的部分

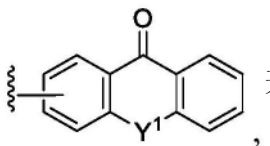
是由以下结构式表示的部分：，并且L<sup>1</sup>为C<sub>1-12</sub>亚烷基、(0-C<sub>1-12</sub>亚烷基)<sub>k</sub>或(C<sub>1-12</sub>亚烷基-0)<sub>k</sub>。

[0318] 在第一实施方案的第二方面，由表示的部分是7至12元杂环烯基，由G表示

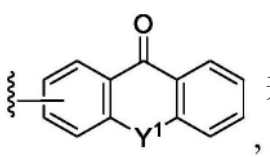
的部分是由以下结构式表示的部分：，并且L<sup>1</sup>为C<sub>1-12</sub>亚烷基、(0-C<sub>1-12</sub>亚烷基)<sub>k</sub>或(C<sub>1-12</sub>亚烷基-0)<sub>k</sub>。第二方面的其余特征和示例特征如上文关于第一实施方案的第一方面所描述的。

[0319] 在第一实施方案的第三方面，a是1或2。例如，a是1。可替代地，a是2。第三方面的其余特征和示例特征如上文关于第一实施方案的第一至第二方面所描述的。

[0320] 在第一实施方案的第四方面，由表示的部分是C<sub>7-8</sub>环烯基，由G表示的部分

是由以下结构式表示的部分：，并且L<sup>1</sup>为C<sub>1-12</sub>亚烷基、(0-C<sub>1-12</sub>亚烷基)<sub>k</sub>或(C<sub>1-12</sub>亚烷基-0)<sub>k</sub>。第四方面的其余特征和示例特征如上文关于第一实施方案的第一至第三方面所描述的。

[0321] 在第一实施方案的第五方面，由表示的部分是7至12元杂环烯基，由G表示

的部分是由以下结构式表示的部分：，并且L<sup>1</sup>是C<sub>1-12</sub>亚烷基、(0-C<sub>1-12</sub>亚烷基)<sub>k</sub>或(C<sub>1-12</sub>亚烷基-0)<sub>k</sub>。第五方面的其余特征和示例特征如上文关于第一实施方案的第一至第四方面所描述的。

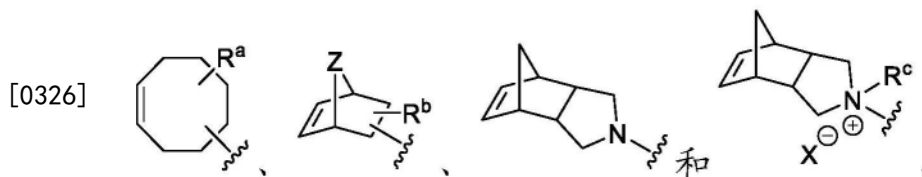
[0322] 在第一实施方案的第六方面中，Y<sup>1</sup>是-C(=O)-、O、S。例如，Y是-C(=O)-。例如，Y是O。例如，Y是S。第六方面的其余特征和示例特征如上文关于第一实施方案的第一至第五方面所描述的。

[0323] 在第一实施方案的第七方面中，Y<sup>1</sup>是NH或N(C<sub>1-12</sub>烷基)。例如，Y是NH。例如，Y是N(C<sub>1-12</sub>烷基)。第七方面的其余特征和示例特征如上文关于第一实施方案的第一至第六方面所描述的。

[0324] 在第一实施方案的第八方面中，Y<sup>1</sup>是键。第八方面的其余特征和示例特征如上文关于第一实施方案的第一至第七方面所描述的。

[0325] 在第一实施方案的第九方面中，由表示的部分是由以下结构式中的任一个

表示的部分：


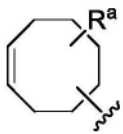



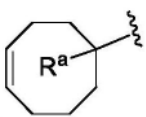
[0327] 其中：

[0328]  $R^a$ 、 $R^b$ 和 $R^c$ 各自独立地是H或 $C_{1-12}$ 烷基；

[0329] Z选自 $CH_2$ 、O、NH和N( $C_{1-12}$ 烷基)；以及


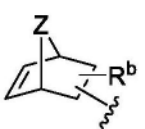
[0330]  $X^-$ 选自 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $OH^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $CN^-$ 、 $HCO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $C_{1-12}$ 羧酸根和 $C_{1-12}$ 醇盐。第九方面的其余特征和示例特征如上文关于第一实施方案的第一至第八方面所描述的。

[0331] 在第一实施方案的第十方面中，由  表示的部分是  例如，由 

表示的部分是  第十方面的其余特征和示例特征如上文关于第一实施方案的第一至第九方面所描述的。

[0332] 在第一实施方案的第十一方面中， $R^a$ 是H。第十方面的其余特征和示例特征如上文关于第一实施方案的第一至第九至第十方面所描述的。


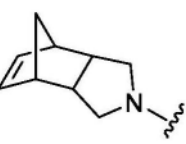
[0333] 在第一实施方案的第十二方面中， $R^a$ 是 $C_{1-3}$ 烷基。例如， $R^a$ 是甲基。第十二方面的其余特征和示例特征如上文关于第一实施方案的第一至第十一方面所描述的。

[0334] 在第一实施方案的第十三方面中，由  表示的部分是  第十三方面


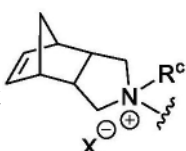
的其余特征和示例特征如上文关于第一实施方案的第一至第九方面所描述的。

[0335] 在第一实施方案的第十四方面中，Z是 $CH_2$ 。可替代地，Z是O、NH或N( $C_{1-12}$ 烷基)。第十四方面的其余特征和示例特征如上文关于第一实施方案的第一至第十三方面所描述的。

[0336] 在第一实施方案的第十五方面中， $R^b$ 是H或Me。例如， $R^b$ 是甲基。可替代地， $R^b$ 是H。第十五方面的其余特征和示例特征如上文关于第一实施方案的第一至第十四方面所描述的。

[0337] 在第一实施方案的第十六方面中，由  表示的部分是  第十六

方面的其余特征和示例特征如上文关于第一实施方案的第一至第十五方面所描述的。

[0338] 在第一实施方案的第十七方面中，由  表示的部分是  第十七

方面的其余特征和示例特征如上文关于第一实施方案的第一至第十六方面所描述的。

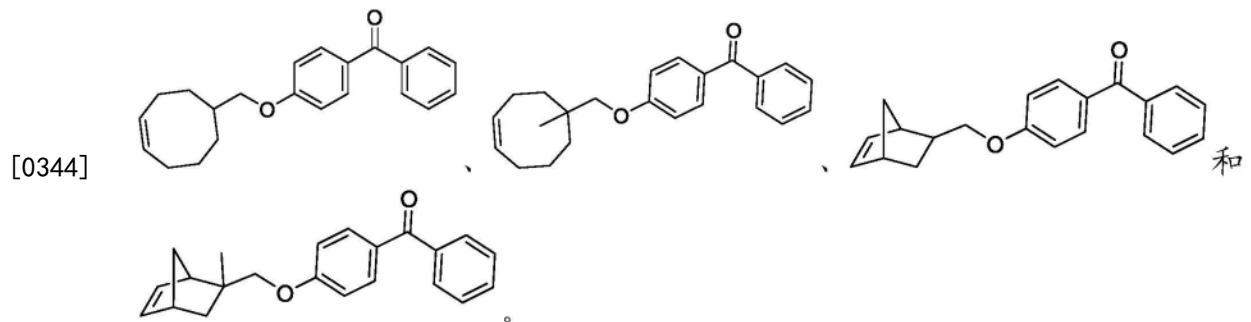
[0339] 在第一实施方案的第十八方面中, R<sup>c</sup>是C<sub>1-3</sub>烷基。例如, R<sup>c</sup>是甲基。第十八方面的其余特征和示例特征如上文关于第一实施方案的第十七方面所描述的。

[0340] 在第一实施方案的第十九方面中, L<sup>1</sup>是(O-C<sub>1-12</sub>亚烷基)<sub>k</sub>或(C<sub>1-12</sub>亚烷基-O)<sub>k</sub>。例如, L<sup>1</sup>是-CH<sub>2</sub>O-或-OCH<sub>2</sub>-。第十九方面的其余特征和示例特征如上文关于第一实施方案的第一至第十八方面所描述的。

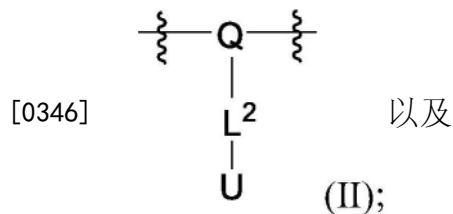
[0341] 在第一实施方案的第二十方面中, k是1、2、3、4、5或6。例如, k是1。第二十方面的其余特征和示例特征如上文关于第一实施方案的第一至第十九方面所描述的。

[0342] 在第一实施方案的第二十一方面中, L<sup>1</sup>是C<sub>1-12</sub>亚烷基。例如, L<sup>1</sup>是C<sub>1</sub>亚烷基、C<sub>2</sub>亚烷基、C<sub>3</sub>亚烷基、C<sub>4</sub>亚烷基、C<sub>5</sub>亚烷基、C<sub>6</sub>亚烷基、C<sub>7</sub>亚烷基、C<sub>8</sub>亚烷基、C<sub>9</sub>亚烷基、C<sub>10</sub>亚烷基、C<sub>11</sub>亚烷基或C<sub>12</sub>亚烷基。第二十一方面的其余特征和示例特征如上文关于第一实施方案的第一至第二十方面所描述的。

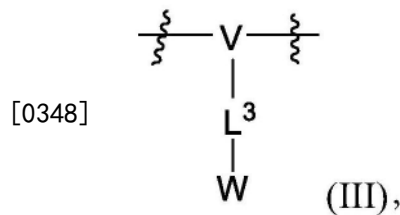
[0343] 在第一实施方案的第二十三方面, 化合物选自:



[0345] 在第二实施方案中, 本发明是一种聚合物, 其包含: 多个由结构式 (II) 表示的第一重复单元:

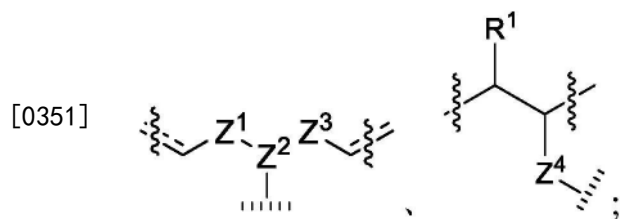


[0347] 多个由结构式 (III) 表示的第二重复单元:

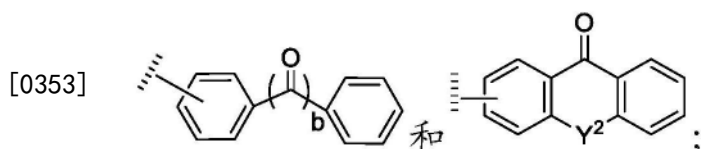


[0349] 其中:

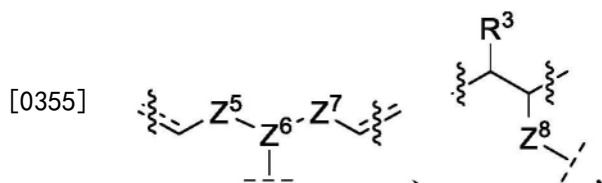
[0350] Q是由以下结构式之一表示的部分:



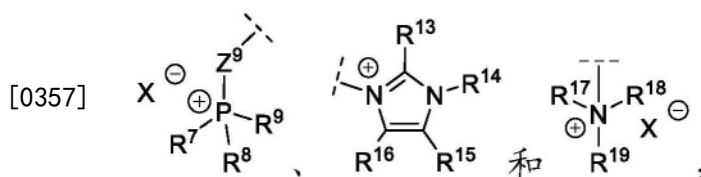
[0352] U是由以下结构式之一表示的部分：



[0354] V是由以下结构式之一表示的部分：



[0356] W是 $C_{1-12}$ 烷基或由选自以下的结构式之一表示的部分：



[0358]  $\xi$ 是与聚合物的相邻重复单元的连接点；

[0359]  $\equiv$ 是至 $L^2$ 的连接点；

[0360]  $\vdash$ 是至 $L^3$ 的连接点

[0361] 以及进一步其中：

[0362]  $\equiv$ 是双键或单键；

[0363]  $Z^1$ 、 $Z^3$ 、 $Z^5$ 和 $Z^7$ 各自独立地是 $C_{1-3}$ 亚烷基或键；

[0364]  $Z^2$ 选自 $-\text{CHR}^5-$ 、 $C_{5-12}$ 亚环烷基和5至16元亚杂环基；

[0365]  $Z^4$ 选自键、 $C_{6-12}$ 亚芳基和 $\text{CR}^2$ ，在 $Z^4$ 是 $\text{CR}^2$ 情况下 $R^1$ 和 $R^2$ 与它们所连接的碳原子一起形成 $C_{5-12}$ 环烷基或5至12元杂环基；

[0366]  $Z^6$ 选自 $-\text{CHR}^6-$ 、 $C_{5-12}$ 亚环烷基和5至16元亚环环基；

[0367]  $Z^8$ 选自键、 $C_{6-12}$ 亚芳基和 $\text{CR}^4$ ，在 $Z^8$ 是 $\text{CR}^4$ 情况下 $R^3$ 和 $R^4$ 与它们所连接的碳原子一起形成 $C_{5-12}$ 环烷基或5至12元杂环基；

[0368]  $Z^9$ 是 $\text{NR}^{10}$ 或键；

[0369]  $R^1$ ，如果存在，和 $R^3$ ，如果存在，各自独立地选自H、 $C_{1-12}$ 烷基和 $C_{6-12}$ 芳基；

[0370]  $R^5$ 和 $R^6$ 各自独立地是H或 $C_{1-12}$ 烷基；

[0371]  $R^7$ 、 $R^8$ 和 $R^9$ 各自独立地选自 $\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ 、 $C_{6-12}$ 芳基和5至12元杂环基；

[0372]  $R^{10}$ 是 $C_{1-12}$ 烷基；

[0373]  $R^{11}$ 和 $R^{12}$ 各自独立地是 $C_{1-12}$ 烷基或 $C_{3-12}$ 环烷基，或 $R^{11}$ 和 $R^{12}$ 与它们所连接的氮原子一起形成5至12元杂环基；

[0374]  $R^{13}$ 选自 $C_{1-12}$ 烷基、 $C_{6-12}$ 芳基和5至12元杂环基；

[0375]  $R^{14}$ 是 $C_{1-12}$ 烷基或 $C_{3-12}$ 环烷基；

[0376]  $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 各自独立地选自 $C_{1-12}$ 烷基、 $C_{6-12}$ 芳基和5至12元杂环基；或 $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 与它们

所连接的碳原子一起形成C<sub>6-12</sub>芳基或5至12元杂环基;以及

[0377] R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>和R<sup>19</sup>各自独立地是C<sub>1-12</sub>烷基或C<sub>3-12</sub>环烷基;或者

[0378] R<sup>18</sup>和R<sup>19</sup>与它们所连接的氮原子一起形成5至12元杂环基,并且(i)R<sup>17</sup>是C<sub>1-12</sub>烷基或C<sub>3-12</sub>环烷基,或(ii)R<sup>17</sup>和如果存在的L<sup>3</sup>的至少一个原子与L<sup>3</sup>和R<sup>17</sup>所连接的氮原子一起形成5至12元杂环基;或者

[0379] R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>和R<sup>19</sup>与它们所连接的氮原子一起形成双环5至12元杂环基;以及

[0380] L<sup>2</sup>选自C<sub>1-12</sub>亚烷基、C<sub>6-12</sub>亚芳基、C<sub>6-12</sub>亚芳基-C<sub>1-12</sub>亚烷基、C<sub>1-12</sub>亚烷基-C<sub>6-12</sub>亚芳基、C<sub>1-12</sub>亚烷基-O-C<sub>1-12</sub>亚烷基、(O-C<sub>1-12</sub>亚烷基)<sub>m</sub>、(C<sub>1-12</sub>亚烷基-O)<sub>m</sub>、C<sub>1-12</sub>亚烷基-NH-C<sub>1-12</sub>亚烷基、C<sub>1-12</sub>亚烷基-N(C<sub>1-12</sub>烷基)-C<sub>1-12</sub>亚烷基、(NH-C<sub>1-12</sub>亚烷基)<sub>m</sub>和(C<sub>1-12</sub>亚烷基-NH)<sub>m</sub>;

[0381] L<sup>3</sup>选自C<sub>1-12</sub>亚烷基、C<sub>6-12</sub>亚芳基、C<sub>6-12</sub>亚芳基-C<sub>1-12</sub>亚烷基、C<sub>1-12</sub>亚烷基-C<sub>6-12</sub>亚芳基、C<sub>1-12</sub>亚烷基-O-C<sub>1-12</sub>亚烷基、(O-C<sub>1-12</sub>亚烷基)<sub>n</sub>、(C<sub>1-12</sub>亚烷基-O)<sub>n</sub>、C<sub>1-12</sub>亚烷基-NH-C<sub>1-12</sub>亚烷基、C<sub>1-12</sub>亚烷基-N(C<sub>1-12</sub>烷基)-C<sub>1-12</sub>亚烷基、(NH-C<sub>1-12</sub>亚烷基)<sub>n</sub>、(C<sub>1-12</sub>亚烷基-NH)<sub>n</sub>和键;

[0382] m是1至6的整数;

[0383] n是1至6的整数;

[0384] b是1或2;

[0385] Y<sup>2</sup>选自-C(=O)-、O、S、NH、N(C<sub>1-12</sub>烷基)和键;

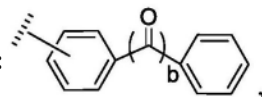
[0386] X<sup>-</sup>选自F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、C<sub>1-12</sub>羧酸根和C<sub>1-12</sub>醇盐;

[0387] 条件是仅当V是阳离子部分时W是C<sub>1-12</sub>烷基,

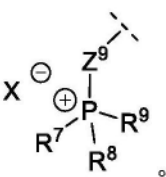
[0388] 并且其中:

[0389] 每个C<sub>1-12</sub>亚烷基、C<sub>6-12</sub>亚芳基、C<sub>5-12</sub>亚环烷基、5至16元亚杂环基、C<sub>1-12</sub>烷基、C<sub>3-12</sub>环烷基、C<sub>5-12</sub>环烷基、C<sub>6-12</sub>芳基和5至12元杂环基独立地任选被1至6个选自下组的取代基取代: F、Cl、Br、OH、NH<sub>2</sub>、氧代、C<sub>1-12</sub>烷基、C<sub>6-12</sub>芳基、C<sub>1-12</sub>卤代烷基、C<sub>1-12</sub>烷氧基、C<sub>6-12</sub>芳基、C<sub>6-12</sub>芳基氧基、NH(C<sub>1-12</sub>烷基)、N(C<sub>1-12</sub>烷基)<sub>2</sub>、C(O)O(C<sub>1-12</sub>烷基)和C(O)NH(C<sub>1-12</sub>烷基)。

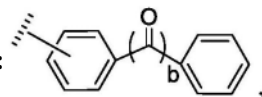
[0390] 在第二实施方案的第一方面中,U是由以下结构式表示的部分:



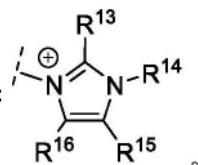
并且W是由以下结构式表示的部分:



[0391] 在第二实施方案的第二方面中,U是由以下结构式表示的部分:



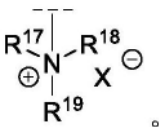
并且W是由以下结构式表示的部分:

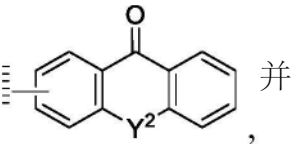


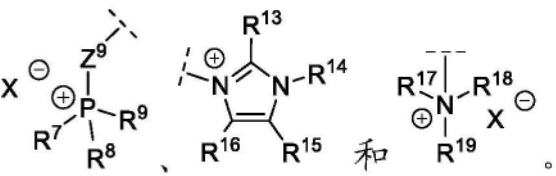
第二方面的其余特征和示例特征如上文

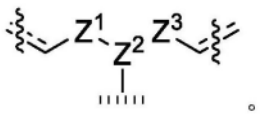
关于第二实施方案的第一方面所描述的。

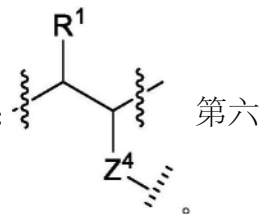
[0392] 在第二实施方案的第三方面,U是由以下结构式表示的部分: 

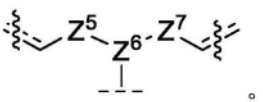
并且W是由以下结构式表示的部分:  第三方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第二方面所描述的。

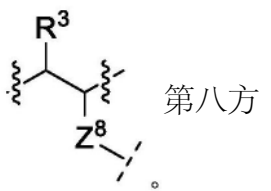
[0393] 在第二实施方案的第四方面,U是由以下结构式表示的部分: 

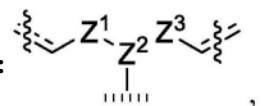
且W是由以下结构式之一表示的部分:  第四方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第三方面所描述的。

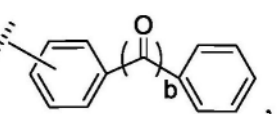
[0394] 在第二实施方案的第五方面中,Q是由以下结构式表示的部分:  第五方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第四方面所描述的。

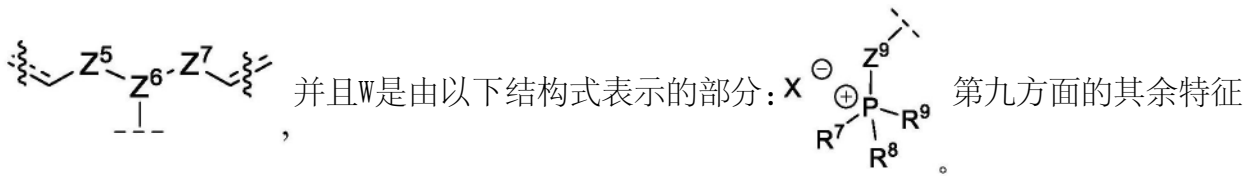
[0395] 在第二实施方案的第六方面中,Q是由以下结构式表示的部分:  第六方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第五方面所描述的。

[0396] 在第二实施方案的第七方面中,V是由以下结构式表示的部分:  第七方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第六方面所描述的。

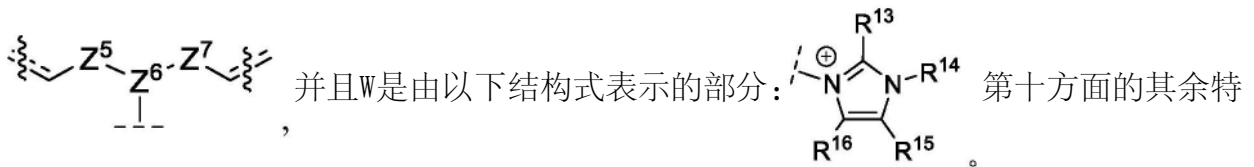
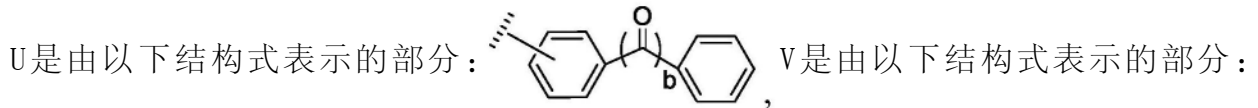
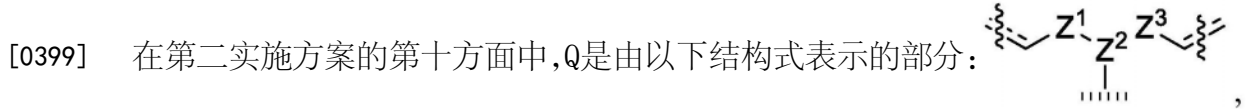
[0397] 在第二实施方案的第八方面中,V是由以下结构式表示的部分:  第八方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第七方面所描述的。

[0398] 在第二实施方案的第九方面中,Q是由以下结构式表示的部分: 

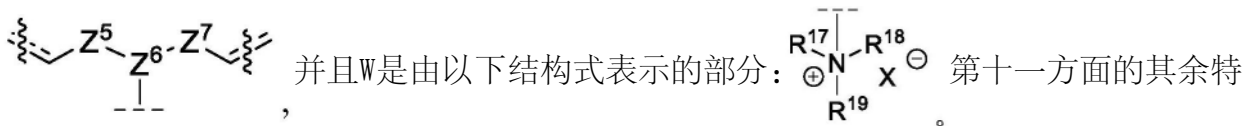
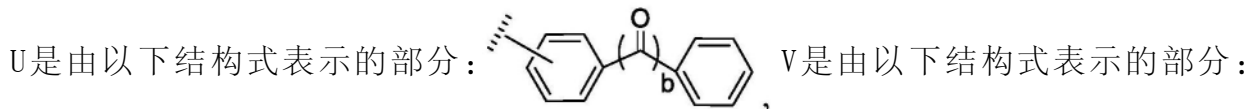
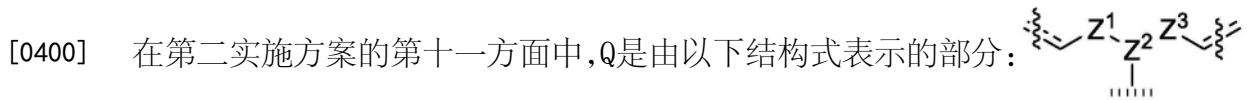
U是由以下结构式表示的部分:  V是由以下结构式表示的部分:



和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第八方面所描述的。

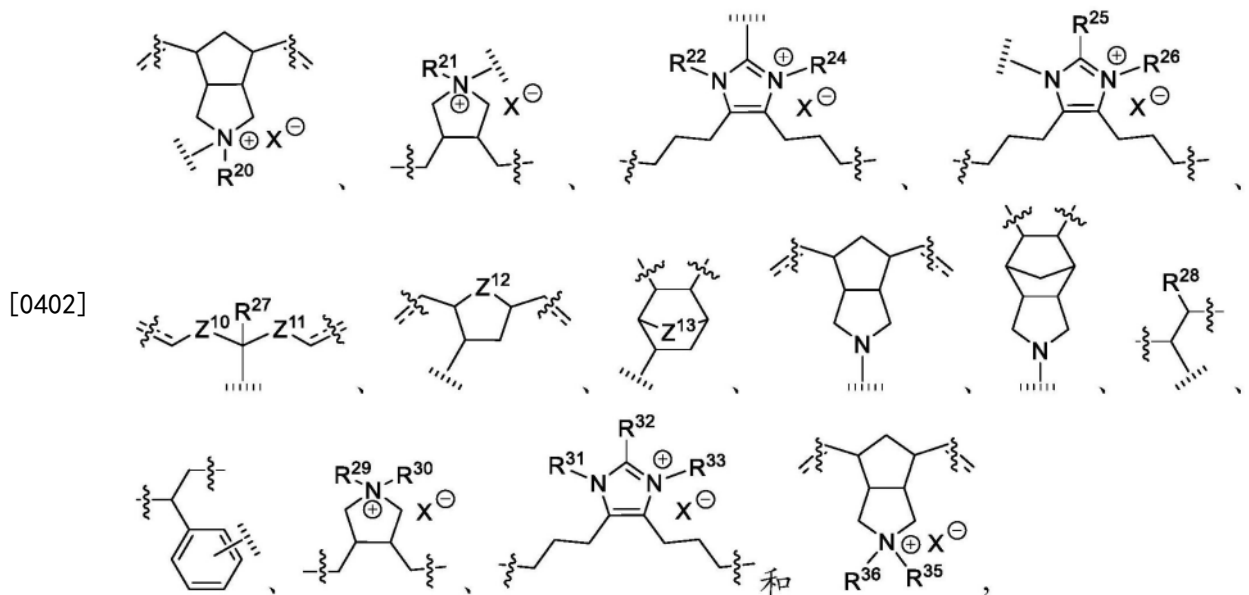


征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第九方面所描述的。



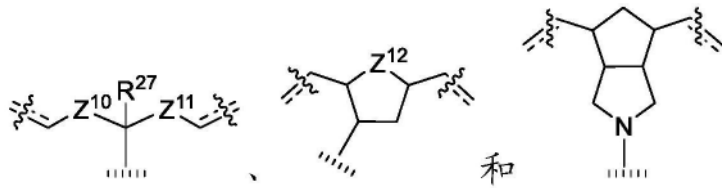
征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第十方面所描述的。

[0401] 在第二实施方案的第十二方面中,Q是由以下结构式中的任一个表示的部分：



[0403] 其中：

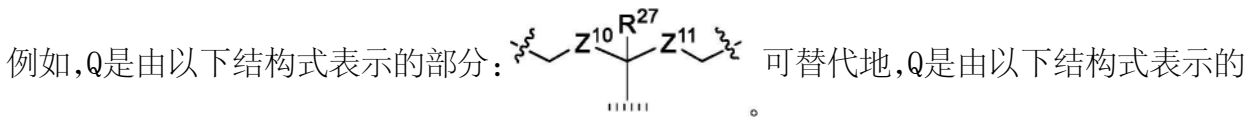
- [0404]  $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$ 和 $R^{33}$ 各自独立地是 $C_{1-12}$ 烷基；
- [0405]  $R^{25}$ 和 $R^{32}$ 各自独立地是 $C_{6-12}$ 芳基；
- [0406]  $R^{27}$ 是H或 $C_{1-12}$ 烷基；
- [0407]  $R^{28}$ 是H、 $C_{1-12}$ 烷基或 $C_{6-12}$ 芳基；
- [0408]  $R^{36}$ 和 $R^{35}$ 各自独立地是 $C_{1-12}$ 烷基，或 $R^{36}$ 和 $R^{35}$ 与它们所连接的氮原子一起形成5至12元杂环基；
- [0409]  $Z^{10}$ 和 $Z^{11}$ 各自独立地是 $C_{1-3}$ 亚烷基或键；以及
- [0410]  $Z^{12}$ 和 $Z^{13}$ 各自独立地选自 $CH_2$ 、O、NH和N( $C_{1-12}$ 烷基)。第十二方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第十一方面所描述的。
- [0411] 在第二实施方案的第十三方面中，Q是由以下结构式中的任一个表示的部分：



第十三方面的其余特征和示例特征

如上文关于第二实施方案的第一至第十二方面所述。

- [0412] 在第二实施方案的第十四方面中，Q是由以下结构式表示的部分：



例如，Q是由以下结构式表示的部分：

可替代地，Q是由以下结构式表示的部分：

第十四方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第十三方面所描述的。

- [0413] 在第二实施方案的第十五方面中， $Z^{10}$ 和 $Z^{11}$ 各自独立地是 $C_{1-3}$ 亚烷基。例如， $Z^{10}$ 是 $C_2$ 亚烷基且 $Z^{11}$ 是 $C_3$ 亚烷基。第十五方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第十四方面所描述的。

- [0414] 在第二实施方案的第十六方面中， $R^{27}$ 是H或甲基。第十六方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第十五方面所描述的。

[0415] 在第二实施方案的第十七方面中，Q是由以下结构式表示的部分：

例如，Q是由以下结构式表示的部分：

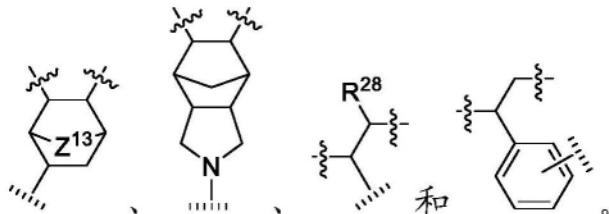
可替代地，Q是由以下结构式表示的部分：

第十七方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至

第十六方面所描述的。

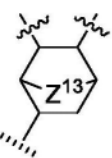
[0416] 在第二实施方案的第十八方面,  $Z^{12}$  是  $CH_2$ 、 $O$ 、 $NH$  或  $N(C_{1-12} \text{烷基})$ 。例如,  $Z^{12}$  是  $CH_2$  或  $O$ 。可替代地,  $Z^{12}$  是  $NH$  或  $N(C_{1-12} \text{烷基})$ 。第十八方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第十七方面所描述的。

[0417] 在第二实施方案的第十九方面中,  $Q$  是由以下结构式中的任一个表示的部分:



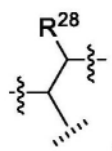
第十九方面的其余特征和示例特征如上文关

于第二实施方案的第一至第十八方面所描述的。

[0418] 在第二实施方案的第二十方面中,  $Q$   第二十方面的其余特征和示例特征

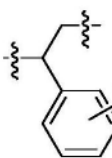
如上文关于第二实施方案的第一至第十九方面所描述的。

[0419] 在第二实施方案的第二十一方面中,  $Z^{13}$  是  $CH_2$ 、 $O$ 、 $NH$  或  $N(C_{1-12} \text{烷基})$ 。例如,  $Z^{13}$  是  $CH_2$  或  $O$ 。可替代地,  $Z^{13}$  是  $NH$  或  $N(C_{1-12} \text{烷基})$ 。第二十一方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第二十二方面所描述的。

[0420] 在第二实施方案的第二十二方面中,  $Q$  是由以下结构式表示的部分:  第二

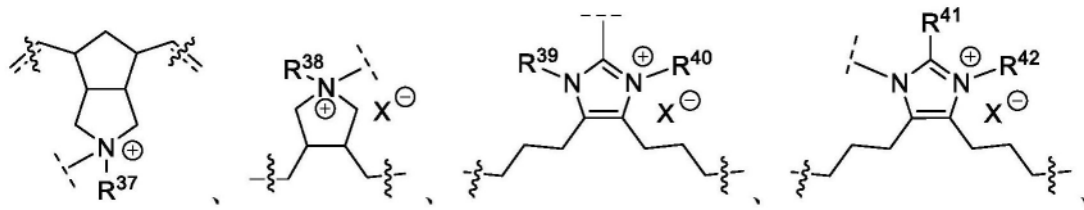
十二方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第二十一方面所描述的。

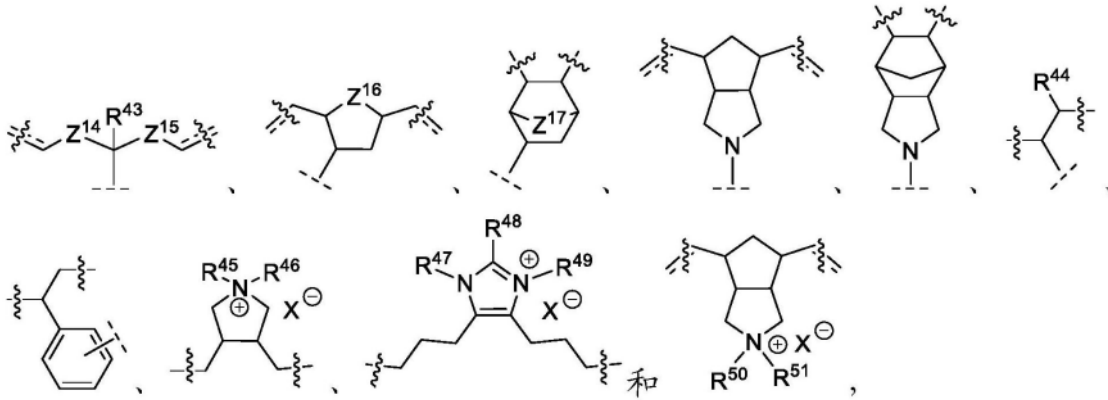
[0421] 在第二实施方案的第二十三方面中,  $R^{28}$  是  $H$  或甲基。例如,  $R^{28}$  是  $H$ 。可替代地,  $R^{28}$  是甲基。第二十三方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第二十二方面所描述的。

[0422] 在第二实施方案的第二十四方面中,  $Q$  是由以下结构式表示的部分:  第

二十四方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第二十三方面所描述的。

[0423] 在第二实施方案的第二十五方面中,  $V$  是由以下结构式中的任一个表示的部分:





[0424] 其中:

[0425]  $R^{37}$ 、 $R^{38}$ 、 $R^{39}$ 、 $R^{40}$ 、 $R^{42}$ 、 $R^{45}$ 、 $R^{46}$ 、 $R^{47}$ 和 $R^{49}$ 各自独立地是 $C_{1-12}$ 烷基;

[0426]  $R^{41}$ 和 $R^{48}$ 各自独立地是 $C_{6-12}$ 芳基;

[0427]  $R^{43}$ 是H或 $C_{1-12}$ 烷基;

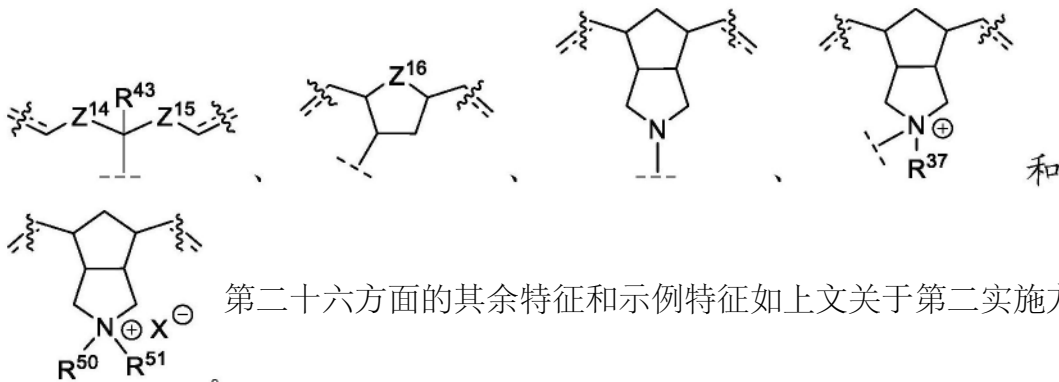
[0428]  $R^{44}$ 是H、 $C_{1-12}$ 烷基或 $C_{6-12}$ 芳基;

[0429]  $R^{50}$ 和 $R^{51}$ 各自独立地是 $C_{1-12}$ 烷基,或 $R^{36}$ 和 $R^{35}$ 与它们所连接的氮原子一起形成5至12元杂环基;

[0430]  $Z^{14}$ 和 $Z^{15}$ 各自独立地是 $C_{1-3}$ 亚烷基或键;以及

[0431]  $Z^{16}$ 和 $Z^{17}$ 各自独立地选自 $CH_2$ 、O、NH和N( $C_{1-12}$ 烷基)。第二十五方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第二十四方面所描述的。

[0432] 在第二实施方案的第二十六方面中,V是由以下结构式中的任一个表示的部分:



第二十六方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第二十五方面所描述的。

[0433] 在第二实施方案的第二十七方面中,V是由以下结构式表示的部分:

例如,V是由以下结构式表示的部分: 替代地,V为由以下结构式表示的部

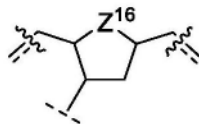
分: 第二十七方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第二十六方面所描述的。

[0434] 在第二实施方案的第二十八方面中, $Z^{14}$ 和 $Z^{15}$ 各自独立地是 $C_{1-3}$ 亚烷基。例如, $Z^{14}$ 是

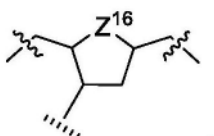
C<sub>2</sub>亚烷基并且Z<sup>15</sup>是C<sub>3</sub>亚烷基。第二十八方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第二十七方面所描述的。

[0435] 在第二实施方案的第二十九方面中,R<sup>43</sup>是H或甲基。例如,R<sup>43</sup>是H。可替代地,R<sup>43</sup>是甲基。第二十九方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第二十八方面所描述的。

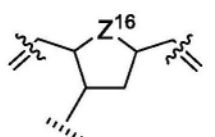
[0436] 在第二实施方案的第三十方面中,V是由以下结构式表示的部分:



例如,V是由以下结构式表示的部分: 可替代地,V为由以下结构式表示的部



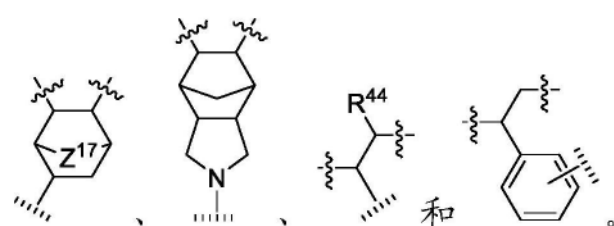
分: 第三十方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至



第二十九方面所描述的。

[0437] 在第二实施方案的第三十一方面中,Z<sup>16</sup>是CH<sub>2</sub>、O、NH或N(C<sub>1-12</sub>烷基)。例如,Z<sup>16</sup>是CH<sub>2</sub>或O。可替代地,Z<sup>16</sup>是NH或N(C<sub>1-12</sub>烷基)。第三十一方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第三十方面所描述的。

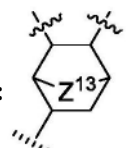
[0438] 在第二实施方案的第三十二方面中,V是由以下结构式中的任一个表示的部分:



第三十二方面的其余特征和示例特征如上文

关于第二实施方案的第一至第三十一方面所描述的。

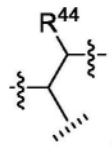
[0439] 在第二实施方案的第三十三方面中,V是由以下结构式表示的部分:



第三十三方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第三十二方面所描述的。

[0440] 在第二实施方案的第三十四方面中,Z<sup>13</sup>是CH<sub>2</sub>、O、NH或N(C<sub>1-12</sub>烷基)。例如,Z<sup>13</sup>是CH<sub>2</sub>或O。可替代地,Z<sup>13</sup>是NH或N(C<sub>1-12</sub>烷基)。第三十四方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第三十三方面所描述的。

[0441] 在第二实施方案的第三十五方面中,V是由以下结构式表示的部分:

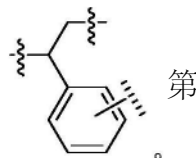


第三十五方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第三十四方面所描述

的。

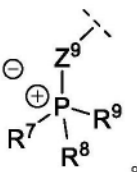
[0442] 在第二实施方案的第三十六方面中,  $R^{44}$  是H或甲基。例如,  $R^{44}$  是H。替代地,  $R^{44}$  是甲基。第三十六方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第三十五方面所描述的。

[0443] 在第二实施方案的第三十七方面中, V是由以下结构式表示的部分:



第三十七方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第三十六方面所描述的。

[0444] 在第二实施方案的第三十八方面中, W是  $X^{\ominus} \text{---} \text{P}^{\oplus}(\text{R}^7)(\text{R}^8)(\text{R}^9)\text{---} \text{Z}^9$  第三十八方面的其余特征和



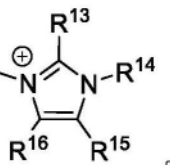
示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第三十七方面所描述的。

[0445] 在第二实施方案的第三十九方面中,  $Z^9$  是  $\text{NR}^{10}$ ; 并且  $R^7$ 、 $R^8$  和  $R^9$  各自独立地是  $\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ 。第三十九方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第三十八方面所描述的。

[0446] 在第二实施方案的第四十方面中,  $Z^9$  是键, 并且  $R^7$ 、 $R^8$  和  $R^9$  各自独立地是  $\text{C}_{6-12}$  芳基。例如,  $R^7$ 、 $R^8$  和  $R^9$  各自为苯基。第四十方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第三十九方面所描述的。

[0447] 在第二实施方案的第四十一方面中,  $R^{11}$  和  $R^{12}$  各自独立地是  $\text{C}_{1-12}$  烷基或  $\text{C}_{3-12}$  环烷基。例如,  $R^{11}$  为  $\text{C}_{1-3}$  烷基, 并且  $R^{12}$  为  $\text{C}_{5-7}$  环烷基或  $\text{C}_{1-3}$  烷基。例如,  $R^{11}$  和  $R^{12}$  各自为甲基; 或  $R^{11}$  为甲基并且  $R^{12}$  为异丙基; 或  $R^{11}$  为环己基并且  $R^{12}$  为甲基。第四十一方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第四十方面所描述的。

[0448] 在第二实施方案的第四十二方面中, W是  $\text{---} \text{N}^{\oplus}(\text{R}^{13})(\text{R}^{14})\text{---} \text{N}(\text{R}^{15})(\text{R}^{16})$  第四十二方面的其余特征



和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第四十一方面所描述的。

[0449] 在第二实施方案的第四十三方面中,  $R^{13}$  是未取代的  $\text{C}_{6-12}$  芳基。例如,  $R^{13}$  是未取代的苯基。可替代地,  $R^{13}$  是被1至3个独立地选自  $\text{C}_{1-12}$  烷基、 $\text{C}_{1-12}$  烷氧基, 和  $(\text{C}_{1-12}\text{烷基})_2$  的取代基取代的  $\text{C}_{6-12}$  芳基。例如,  $R^{13}$  是被1至3个独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、二甲氨基或二乙氨基的取代基取代的  $\text{C}_{6-12}$  芳基, 例如被1至3个独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、二甲氨基或二乙氨基的取代基取代的苯基。第四十三方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第四十二方面所描述的。

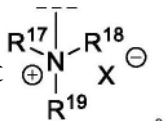
[0450] 在第二实施方案的第四十四方面中,  $R^{14}$  是  $\text{C}_{1-12}$  烷基。例如,  $R^{14}$  为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、异丁基或叔丁基。可替代地,  $R^{14}$  为  $\text{C}_{3-8}$  环烷基, 例如环丙基、环丁基、环

戊基或环己基。第四十四方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第四十三方面所描述的。

[0451] 在第二实施方案的第四十五方面中,  $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 各自独立地是 $C_{1-12}$ 烷基。例如,  $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 各自独立地是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、异丁基或叔丁基。例如,  $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 各自为甲基。第四十五方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第四十四方面所描述的。

[0452] 在第二实施方案的第四十六方面中,  $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 各自独立地是 $C_{6-12}$ 芳基。例如,  $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 各自为苯基。第四十六方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第四十五方面所描述的。

[0453] 在第二实施方案的第四十七方面中,  $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 与它们所连接的碳原子一起形成 $C_{6-12}$ 芳基。例如,  $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 与它们所连接的碳原子一起形成 $C_6$ 芳基。第四十七方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第四十六方面所描述的。

[0454] 在第二实施方案的第四十八方面中, W是  第四十八方面的其余特征和

示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第四十七方面所描述的。

[0455] 在第二实施方案的第四十九方面,  $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 和 $R^{19}$ 各自独立地选自 $C_{1-12}$ 烷基。例如,  $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 和 $R^{19}$ 各自为甲基。第四十九方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第四十八方面所描述的。

[0456] 在第二实施方案的第五十方面中,  $R^{17}$ 是 $C_{1-12}$ 烷基并且 $R^{18}$ 和 $R^{19}$ 与它们所连接的氮原子一起形成5至12元杂环基。第五十方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第四十九方面所描述的。

[0457] 在第二实施方案的第五十一方面中,  $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 和 $R^{19}$ 与它们所连接的氮原子一起形成双环5至12元杂环基。第五十一方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第五十方面所描述的。

[0458] 在第二实施方案的第五十二方面中,  $L^2$ 是 $C_{1-12}$ 亚烷基。例如,  $L^2$ 为 $C_1$ 亚烷基、 $C_2$ 亚烷基、 $C_3$ 亚烷基、 $C_4$ 亚烷基、 $C_5$ 亚烷基、 $C_6$ 亚烷基、 $C_7$ 亚烷基、 $C_8$ 亚烷基、 $C_9$ 亚烷基、 $C_{10}$ 亚烷基、 $C_{11}$ 亚烷基或 $C_{12}$ 亚烷基。第五十二方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第五十一方面所描述的。

[0459] 在第二实施方案的第五十三方面中,  $L^2$ 是 $(O-C_{1-12}$ 亚烷基) $_m$ 或 $(C_{1-12}$ 亚烷基- $O$ ) $_m$ 。例如,  $L^2$ 是 $-CH_2O-$ 或 $-OCH_2-$ 。第五十三方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第五十二方面所描述的。

[0460] 在第二实施方案的第五十四方面中, m是1、2、3、4、5或6。例如, m为1。第五十四方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第五十三方面所描述的。

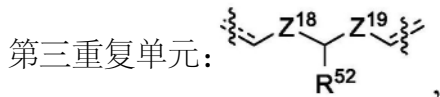
[0461] 在第二实施方案的第五十五方面中,  $L^3$ 是 $C_{1-12}$ 亚烷基。例如,  $L^3$ 为 $C_1$ 亚烷基、 $C_2$ 亚烷基、 $C_3$ 亚烷基、 $C_4$ 亚烷基、 $C_5$ 亚烷基、 $C_6$ 亚烷基、 $C_7$ 亚烷基、 $C_8$ 亚烷基、 $C_9$ 亚烷基、 $C_{10}$ 亚烷基、 $C_{11}$ 亚烷基或 $C_{12}$ 亚烷基。例如,  $L^3$ 是亚甲基。第五十五方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第五十四方面所描述的。

[0462] 在第二实施方案的第五十六方面中,  $L^3$ 是 $(O-C_{1-12}$ 亚烷基) $_n$ 或 $(C_{1-12}$ 亚烷基- $O$ ) $_n$ 。例

如,  $L^3$  是  $-\text{CH}_2\text{O}-$  或  $-\text{OCH}_2-$ 。第五十六方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第五十五方面所描述的。

[0463] 在第二实施方案的第五十七方面中,  $n$  是 1、2、3、4、5 或 6。例如,  $n$  为 1。第五十七方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第五十六方面所描述的。

[0464] 在第二实施方案的第五十八方面中, 聚合物进一步包含多个由以下结构式表示的



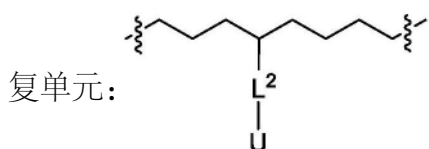
[0465] 其中:

[0466]  $Z^{18}$  和  $Z^{19}$  各自独立地是  $\text{C}_{1-3}$  亚烷基或键; 以及

[0467]  $R^{52}$  是  $\text{H}$ 、 $\text{C}_{1-12}$  烷基或  $\text{C}_{6-12}$  芳基。第五十八方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第五十七方面所描述的。

[0468] 在第二实施方案的第五十九方面中,  $R^{52}$  是  $\text{H}$  或  $\text{C}_{1-3}$  烷基。例如,  $R^{52}$  是  $\text{H}$ 。可替代地,  $R^{53}$  是甲基。第五十九方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第五十八方面所描述的。

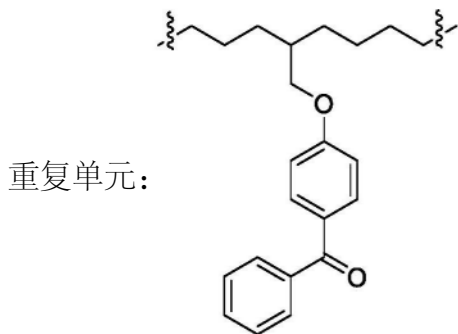
[0469] 在第二实施方案的第六十方面中, 多个第一重复单元包含由以下结构式表示的重



第六十方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方

案的第一至第五十九方面所描述的。

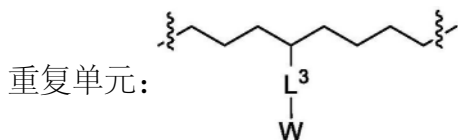
[0470] 在第二实施方案的第六十一方面中, 多个第一重复单元包含由以下结构式表示的



第六十一个方面的其余特征和示例特征如上文关于第二

实施方案的第一至第六十方面所描述的。

[0471] 在第二实施方案的第六十二方面中, 多个第二重复单元包含由以下结构式表示的

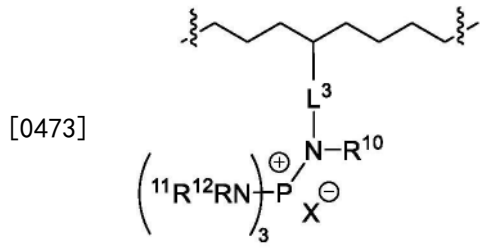


第六十方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施

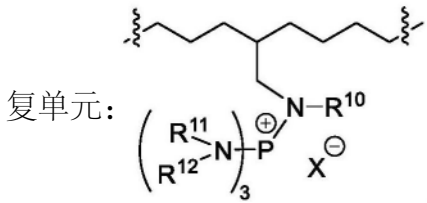
方案的第一至第六十一方面所描述的。

[0472] 在第二实施方案的第六十三方面中, 多个第二重复单元包含由以下结构式表示的

重复单元:



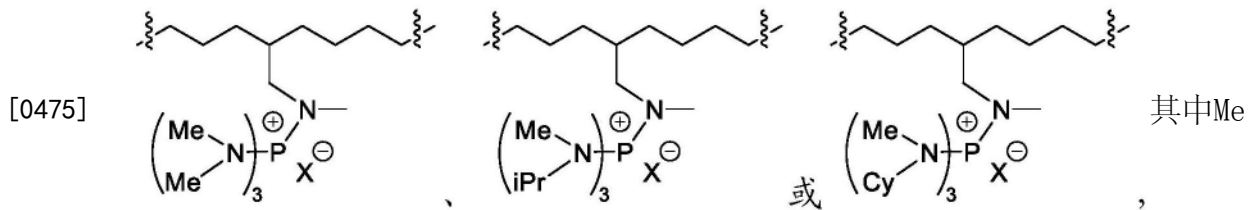
例如,多个第二重复单元包含由以下结构式表示的重



第六十三方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施

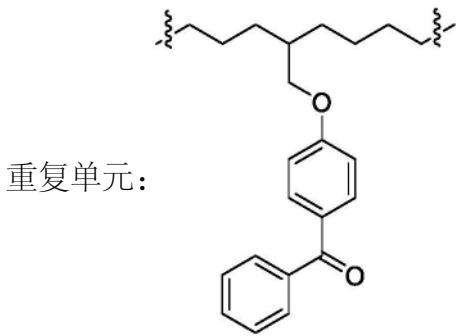
方案的第一至第六十二方面所描述的。

[0474] 在第二实施方案的第六十四方面中,多个第二重复单元包含由以下结构式中的一个表示的重复单元:

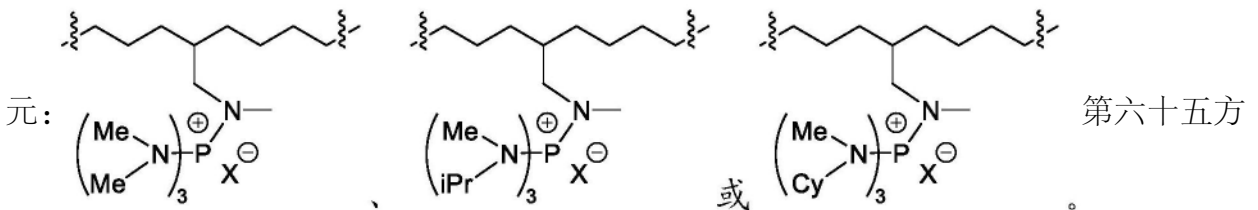


是甲基, iPr是异丙基并且Cy是环己基。第六十四方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第六十三方面所描述的。

[0476] 在第二实施方案的第六十五方面中,多个第一重复单元包含由以下结构式表示的



多个第二重复单元包含由以下结构式之一表示的重复单



面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第六十四方面所描述的。

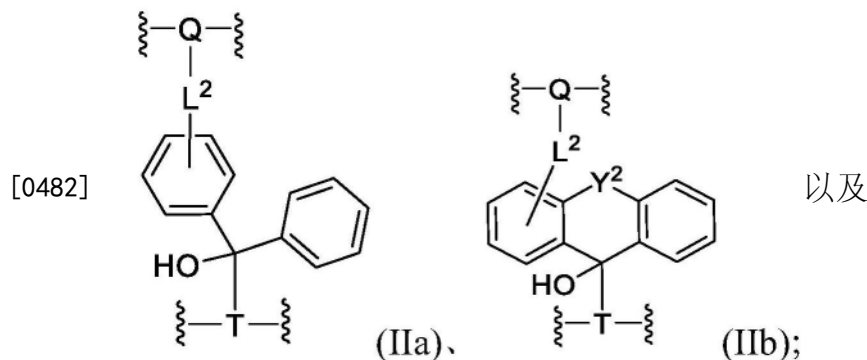
[0477] 在第二实施方案的第六十六方面中,聚合物包含约0.5摩尔%至约50摩尔%的第一重复单元。例如,聚合物包含约2摩尔%至约20摩尔%的第一重复单元,例如约2摩尔%或约5摩尔%。第六十六方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第六十五方面所描述的。

[0478] 在第二实施方案的第六十七方面中, 聚合物包含约10摩尔%至约80摩尔%的第二重复单元。例如, 聚合物包含约20摩尔%至约60摩尔%的第二重复单元, 例如约28摩尔%、约46摩尔%或约70摩尔%。第六十七方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第六十六方面所描述的。

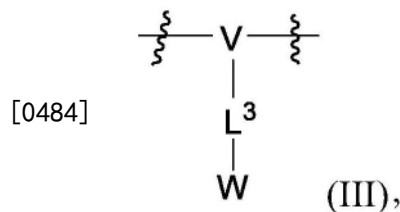
[0479] 在第二实施方案的第六十八方面中, 聚合物的数均分子量 (MW<sub>n</sub>) 为约30,000g/mol至约500,000g/mol。例如, 聚合物的MW<sub>n</sub>为约50,000g/mol至约360,000g/mol。第六十八方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第六十七方面所描述的。第六十八方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第六十七方面所描述的。

[0480] 在第二实施方案的第六十九方面中, 聚合物是交联的。第六十九方面的其余特征和示例特征如上文关于第二实施方案的第一至第六十八方面所描述的。

[0481] 在第三实施方案中, 本发明是一种交联聚合物, 其包含: 多个第一重复单元, 第一重复单元选自结构式 (IIa) 或结构式 (IIb) 所表示的交联部分:



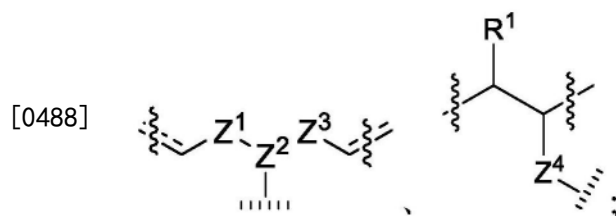
[0483] 多个由结构式 (III) 表示的第二重复单元:



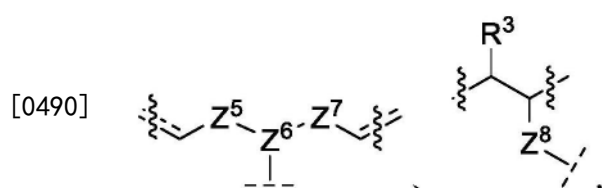
[0485] 其中:

[0486]  $\text{\textasciitilde{}}$ 是与聚合物的相邻重复单元的连接点;

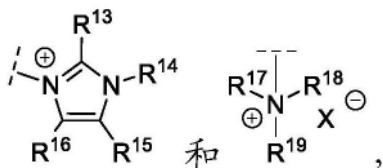
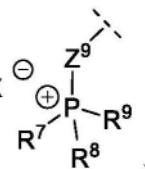
[0487] Q是由以下结构式之一表示的部分:



[0489] V是由以下结构式之一表示的部分:



[0491] W是C<sub>1-12</sub>烷基或由选自以下的结构式之一表示的部分:



[0492] T对于每次出现独立地是C<sub>2-8</sub>亚烷基,

[0493]  $\text{---}$ 是与聚合物的相邻重复单元的连接点;

[0494]  $\text{---}$ 是至L<sup>2</sup>的连接点;

[0495]  $\text{---}$ 是至L<sup>3</sup>的连接点

[0496] 以及进一步其中:

[0497]  $\text{---}$ 是双键或单键;

[0498] Z<sup>1</sup>、Z<sup>3</sup>、Z<sup>5</sup>和Z<sup>7</sup>各自独立地是C<sub>1-3</sub>亚烷基或键;

[0499] Z<sup>2</sup>选自-CHR<sup>5</sup>-、C<sub>5-12</sub>亚环烷基和5至16元亚杂环基;

[0500] Z<sup>4</sup>选自键、C<sub>6-12</sub>亚芳基和CR<sup>2</sup>,在Z<sup>4</sup>是CR<sup>2</sup>情况下R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>与它们所连接的碳原子一起形成C<sub>5-12</sub>环烷基或5至12元杂环基;

[0501] Z<sup>6</sup>选自-CHR<sup>6</sup>-、C<sub>5-12</sub>亚环烷基和5至16元亚杂环基;

[0502] Z<sup>8</sup>选自键、C<sub>6-12</sub>亚芳基和CR<sup>4</sup>,在Z<sup>8</sup>是CR<sup>4</sup>情况下R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>与它们所连接的碳原子一起形成C<sub>5-12</sub>环烷基或5至12元杂环基;

[0503] Z<sup>9</sup>是NR<sup>10</sup>或键;

[0504] R<sup>1</sup>,如果存在,和R<sup>3</sup>,如果存在,各自独立地选自H、C<sub>1-12</sub>烷基和C<sub>6-12</sub>芳基;

[0505] R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>各自独立地是H或C<sub>1-12</sub>烷基;

[0506] R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>和R<sup>9</sup>各自独立地选自NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>、C<sub>6-12</sub>芳基和5至12元杂环基;

[0507] R<sup>10</sup>是C<sub>1-12</sub>烷基;

[0508] R<sup>11</sup>和R<sup>12</sup>各自独立地是C<sub>1-12</sub>烷基或C<sub>3-12</sub>环烷基,或R<sup>11</sup>和R<sup>12</sup>与它们所连接的氮原子一起形成5至12元杂环基;

[0509] R<sup>13</sup>选自C<sub>1-12</sub>烷基、C<sub>6-12</sub>芳基和5至12元杂环基;

[0510] R<sup>14</sup>是C<sub>1-12</sub>烷基或C<sub>3-12</sub>环烷基;

[0511] R<sup>15</sup>和R<sup>16</sup>各自独立地选自C<sub>1-12</sub>烷基、C<sub>6-12</sub>芳基和5至12元杂环基;或R<sup>15</sup>和R<sup>16</sup>与它们所连接的碳原子一起形成C<sub>6-12</sub>芳基或5至12元杂环基;以及

[0512] R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>和R<sup>19</sup>各自独立地是C<sub>1-12</sub>烷基或C<sub>3-12</sub>环烷基;或者

[0513] R<sup>18</sup>和R<sup>19</sup>与它们所连接的氮原子一起形成5至12元杂环基,并且(i)R<sup>17</sup>是C<sub>1-12</sub>烷基或C<sub>3-12</sub>环烷基,或(ii)R<sup>17</sup>和如果存在的L<sup>3</sup>的至少一个原子与L<sup>3</sup>和R<sup>17</sup>所连接的氮原子一起形成5至12元杂环基;或者

[0514] R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>和R<sup>19</sup>与它们所连接的氮原子一起形成双环5至12元杂环基;以及

[0515]  $L^2$ 选自 $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{6-12}$ 亚芳基、 $C_{6-12}$ 亚芳基- $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{1-12}$ 亚烷基- $C_{6-12}$ 亚芳基、 $C_{1-12}$ 亚烷基- $O$ - $C_{1-12}$ 亚烷基、 $(O-C_{1-12}$ 亚烷基) $_m$ 、 $(C_{1-12}$ 亚烷基- $O$ ) $_m$ 、 $C_{1-12}$ 亚烷基-NH- $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{1-12}$ 亚烷基-N( $C_{1-12}$ 烷基)- $C_{1-12}$ 亚烷基、 $(NH-C_{1-12}$ 亚烷基) $_m$ 和 $(C_{1-12}$ 亚烷基-NH) $_m$ ;

[0516]  $L^3$ 选自 $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{6-12}$ 亚芳基、 $C_{6-12}$ 亚芳基- $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{1-12}$ 亚烷基- $C_{6-12}$ 亚芳基、 $C_{1-12}$ 亚烷基- $O$ - $C_{1-12}$ 亚烷基、 $(O-C_{1-12}$ 亚烷基) $_n$ 、 $(C_{1-12}$ 亚烷基- $O$ ) $_n$ 、 $C_{1-12}$ 亚烷基-NH- $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{1-12}$ 亚烷基-N( $C_{1-12}$ 烷基)- $C_{1-12}$ 亚烷基、 $(NH-C_{1-12}$ 亚烷基) $_n$ 、 $(C_{1-12}$ 亚烷基-NH) $_n$ 和键;

[0517]  $m$ 是1至6的整数;

[0518]  $n$ 是1至6的整数;

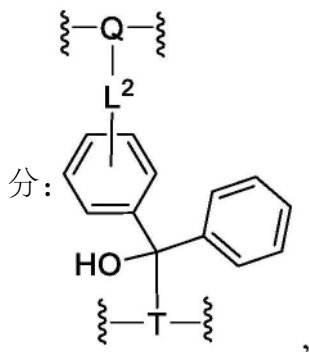
[0519]  $Y^2$ 选自 $-C(=O)-$ 、 $O$ 、 $S$ 、 $NH$ 、 $N(C_{1-12}$ 烷基)和键;

[0520]  $X^-$ 选自 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $OH^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $CN^-$ 、 $HCO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $C_{1-12}$ 羧酸根和 $C_{1-12}$ 醇盐;

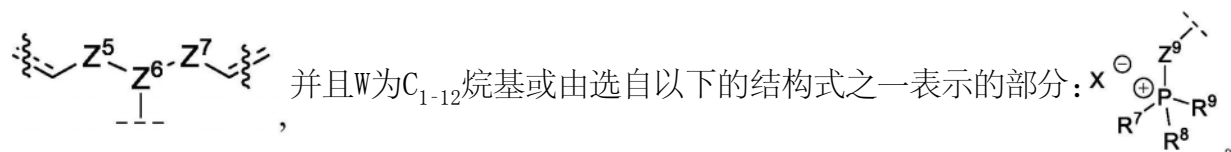
[0521] 条件是仅当 $V$ 是阳离子部分时 $W$ 是 $C_{1-12}$ 烷基,并且其中:

[0522] 每个 $C_{1-12}$ 亚烷基、 $C_{6-12}$ 亚芳基、 $C_{5-12}$ 亚环烷基、5至16元亚杂环基、 $C_{1-12}$ 烷基、 $C_{3-12}$ 环烷基、 $C_{5-12}$ 环烷基、 $C_{6-12}$ 芳基和5至12元杂环基独立地任选被1至6个选自下组的取代基取代: $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $OH$ 、 $NH_2$ 、氧代、 $C_{1-12}$ 烷基、 $C_{6-12}$ 芳基、 $C_{1-12}$ 卤代烷基、 $C_{1-12}$ 烷氧基、 $C_{6-12}$ 芳基、 $C_{6-12}$ 芳基氧基、 $NH(C_{1-12}$ 烷基)、 $N(C_{1-12}$ 烷基) $_2$ 、 $C(O)O(C_{1-12}$ 烷基)和 $C(O)NH(C_{1-12}$ 烷基)。

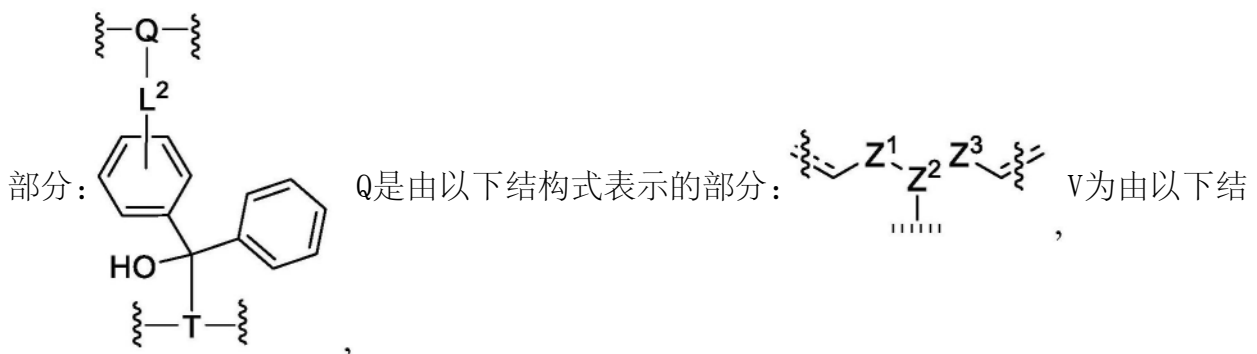
[0523] 在第三实施方案的第一方面,多个第一重复单元包含由以下结构式表示的交联部

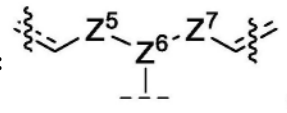


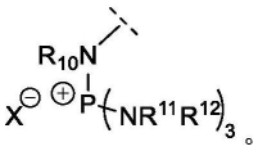
[0524]  $Q$ 是由以下结构式表示的部分: ,  $V$ 为由以下结构式表示的部分:



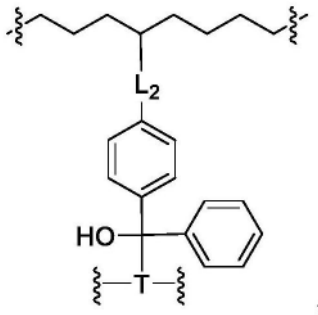
[0525] 在第三实施方案的第二方面中,多个第一重复单元包含由以下结构式表示的交联

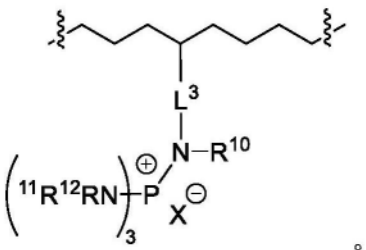


构式表示的部分： 并且W为C<sub>1-12</sub>烷基或由选自以下的结构式之一表示

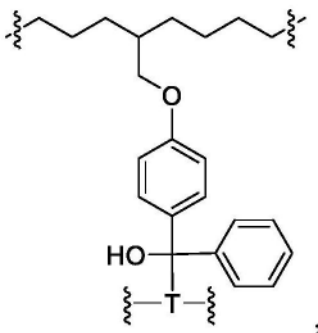
的部分： 第二方面的其余特征和示例特征如上文关于第三实施方案的第一方面所描述的。

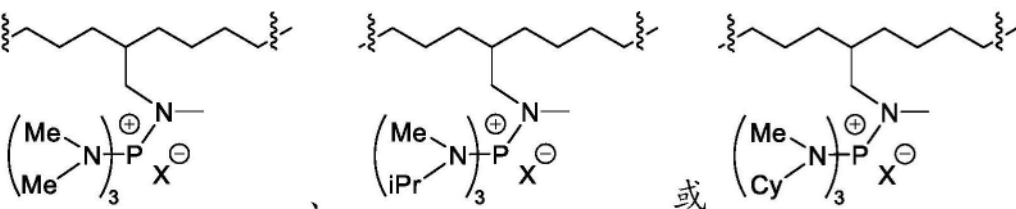
[0526] 在第三实施方案的第三方面中,多个第一重复单元包含由以下结构式表示的交联

部分： 并且多个第二重复单元包含由以下结构式表示的重复单元：

 第三方面的其余特征和示例特征如上文关于第三实施方案的第一至第二方面所描述的。

[0527] 在第三实施方案的第四方面中,多个第一重复单元包含由以下结构式表示的交联

部分： 并且多个第二重复单元包含由以下结构式之一表示的重复单

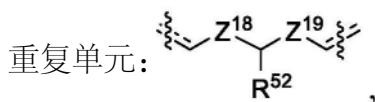
元： 其中Me是

甲基, iPr是异丙基, Cy是环己基。第四方面的其余特征和示例特征如上文关于第三实施方案的第一至第三方面所描述的。

[0528] 在第三实施方案的第五方面中, Q、V、W、L<sup>2</sup>和L<sup>3</sup>如第二实施方案的第十二至第五十七方面中任一个中所描述的。第五方面的其余特征和示例特征如上文关于第三实施方案的

第一至第四方面所描述的。

[0529] 在第三实施方案的第六方面中,交联聚合物还包含多个由以下结构式表示的第三



[0530] 其中: $Z^{18}$ 和 $Z^{19}$ 各自独立地是 $C_{1-3}$ 亚烷基或键。 $R^{52}$ 为H、 $C_{1-12}$ 烷基或 $C_{6-12}$ 芳基。第六方面的其余特征和示例特征如上文关于第三实施方案的第一至第五方面所描述的。

[0531] 在第四实施方案中,本发明是一种复合材料,其包含增强材料和本文关于第二实施方案及其各个方面描述的聚合物,或本文关于第三实施方案及其各个方面描述的交联聚合物。

[0532] 在第四实施方案的第一方面中,增强材料是多孔材料;并且多孔材料浸渍有聚合物或交联聚合物。

[0533] 在第五实施方案中,本发明是一种膜,其包含本文关于第二实施方案及其各个方面所述的聚合物、本文关于第三实施方案及其各个方面所述的交联聚合物的薄膜;或本文关于第四实施方案及其各个方面描述的复合材料的薄膜。

[0534] 在第六实施方案中,本发明是膜电极组件,其包含本文关于第五实施方案及其各个方面描述的膜以及电极。

[0535] 在第七实施方案中,本发明是一种电化学装置,其包括本文关于第六实施方案及其各个方面描述的膜电极组件以及集电器。

[0536] 在第七实施方案的第一方面中,装置是电解槽。

[0537] 实施例

[0538] 下面的实施例描述了本公开的单体、聚合物和AEI的合成方法。这些实施例还提供了本公开的AEM和rAEM的制造和表征方法。

[0539] 缩写

[0540] COE 环辛烯

[0541] TEA 三乙胺

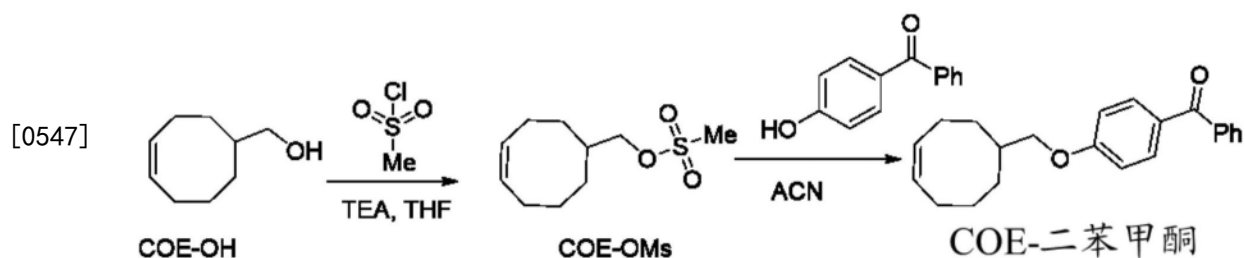
[0542] THF 四氢呋喃

[0543] ACN 乙腈

[0544] Grubbs' Gen II 催化剂 (1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑啉亚基)二氯(苯基亚甲基)(三环己基膦)钌

[0545] Crabtree 催化剂 (1,5-环辛二烯)(吡啶)(三环己基膦)-Ir(I)PF<sub>6</sub>

[0546] 实施例1. COE-二苯甲酮单体的合成。

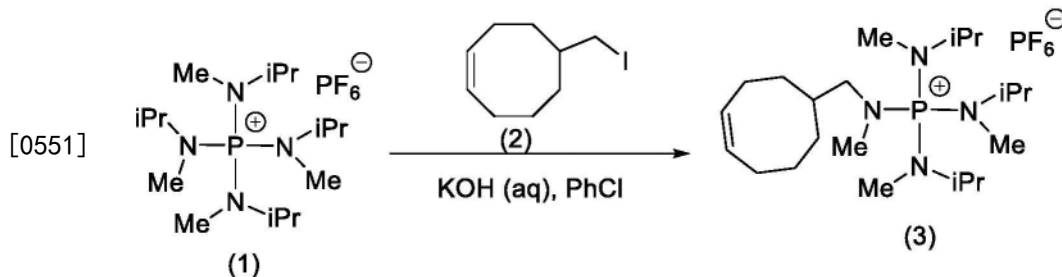


[0548] 将COE-OH (10g, 71mmol) 与三乙胺 (8.1g, 80mmol) 和四氢呋喃(无水, 100mL) 在 250mL 圆底烧瓶中混合。将溶液在冰浴中冷却至0°C, 并在氮气流下滴加甲磺酰氯。将反应温

热至室温并搅拌24小时。过滤所得非均质混合物以除去固体并将有机层真空浓缩以除去四氢呋喃。将粗油状物溶解在乙醚中并用KOH (1M)、水和盐水洗涤。有机层经硫酸镁干燥并真空浓缩,产生淡黄色油状的COE-OM (13.3g)。

[0549] 将COE-OMs (5g, 23mmol) 在250mL圆底烧瓶中与碳酸钾 (7g, 50mmol)、乙腈 (50mL) 和4-羟基二苯甲酮 (4.8g, 24mmol) 混合。圆底烧瓶装有回流冷凝器并将反应加热回流24小时。将反应冷却,过滤并真空浓缩,以除去乙腈。将所得粗油状物溶解在乙酸乙酯中并用1M KOH、水和盐水洗涤。将有机层经硫酸镁干燥,过滤并真空浓缩,产生COE-二苯甲酮,为灰白色蜡状固体 (4.1g)。

[0550] 实施例2. 异丙基甲基Tetrakis®单体的合成。



[0552] 三(异丙基(甲基)氨基)(甲基氨基)磷六氟磷酸盐(1)的合成如Treichel, M.等人 *Macromolecules*, 2020, 53, 8509所述。

[0553] 将化合物(1) (5.0g, 12mmol) 与氯苯 (12mL) 在250mL圆底烧瓶中混合。加入氢氧化钾溶液 (50wt%, 10.0g, 178mmol), 随后加入COE-碘化物(2) (4.4g, 18mmol)。将反应物加热至60°C持续24小时。将反应冷却并分层。用二氯甲烷萃取水层,并用1M HCl、饱和六氟磷酸钾和水洗涤所有有机层。有机层经氯化镁干燥,真空浓缩,产生粗油状物。将该油状物溶解在最少量的二氯甲烷中并沉淀到乙醚中以产生呈灰白色蜡状固体的单体(3) (3.9g)。

[0554] 实施例3. 非交联的含二苯甲酮聚电解质的合成。

[0555] 在惰性气氛下将Tetrakis®单体 (0.62g, 1.1mmol)、COE-二苯甲酮 (0.10g, 0.32mmol) 和环辛烯 (0.28g, 2.5mmol) 溶解在二氯甲烷中。将Grubbs' Gen II催化剂 (7mg, 0.01mmol) 添加到溶液中并将反应搅拌18小时。将所得聚合物溶解在2:1(v:v)二氯甲烷:甲醇混合物中并添加至压力容器中。添加Crabtree催化剂 (6.4mg, 0.01mmol), 将反应混合物加压至800psi氢气,并加热至55°C持续17小时。将反应冷却至室温并除去溶剂以产生0.96g Tetrakis-BXL非交联聚合物。

[0556] 实施例4. 含二苯甲酮聚电解质的交联。

[0557] 包含具有环己基、甲基取代模式的Tetrakis®阳离子的AEI用于下述实验中。

[0558] I. 独立式交联聚电解质阴离子交换膜(AEM)的制备。

[0559] A. 滴涂。

[0560] 将520mg聚电解质溶解在15mL氯仿:甲醇(4:1)溶剂系统中制成溶液。当聚电解质溶解时,在环境温度下使用千分尺将大涂盘在台面上调平。当聚电解质完全溶解时,通过注射器和玻璃棉过滤以除去任何大颗粒。然后将溶液倒入大涂盘中,顶部放置钟罩以创造无尘环境。在培养皿中停留过夜后,膜在培养皿中通过紫外光交联1小时,然后用水从培养皿中取出并风干。UV交联程序如下进行:将膜平放在距离膜中心的紫外线灯泡(100W, 365nm) 2

英寸处的紫外线下,以确保膜上有足够的光覆盖。将盖子放置在光源和膜上。将膜用UV光照射1小时。

[0561] B. 流延成型。

[0562] 聚电解质T-28-120-BXL5在3:1水:正丙醇溶剂体系中的8.5wt%溶液通过以下来制备:在低rpm搅拌混合物的同时将混合物加热至62°C下持续1小时,然后在高rpm搅拌下在90°C下加热混合物2小时,直到所有聚合物溶解。一旦聚合物完全溶解,将溶液冷却至环境温度并通过注射器中的玻璃棉过滤。然后将溶液倒在预清洁的玻璃板上,并启动预清洁的拉杆以拉动聚合物溶液,形成目标厚度的薄膜。然后将带有膜的玻璃板放入80°C下烘箱中3小时,然后移至120°C下真空烘箱中过夜。通过添加水来提升膜,在环境温度下干燥,最后如A部分所述交联一小时。

[0563] II. 增强型交联聚电解质阴离子交换膜(rAEM)的制备。

[0564] 通过将聚电解质溶解在3:1水:正丙醇溶剂体系中制备4wt%的聚电解质溶液。温和地加热溶液直至所有聚合物溶解,并将溶液冷却至环境温度并通过注射器中的玻璃棉过滤。将涂有干净的聚四氟乙烯薄膜的热板加热至°C。将聚合物支撑体(PP或PE)在25°C下的纯乙醇声波浴中清洗1小时,然后在称重前风干。然后将支撑体放入喷涂框架中并夹紧。将聚合物溶液添加到喷枪中并在30psi的压力下施加到支撑体的两侧。然后将浸渍的支撑体在热板上干燥5分钟,或在预热至80°C的烘箱中放置2分钟。在施加另一层聚电解质之前测量浸渍支撑体的质量和厚度。当最终涂层干燥时,将浸渍的支撑体置于紫外光下1小时,以根据上文IA部分中描述的程序实现聚合物交联。

[0565] 实施例5. 交联膜的表征方法。

[0566] 下面描述的方法适用于独立式AEM和rAEM。

[0567] A. 环境温度和可变温度下的面内氢氧化物电导率

[0568] 高性能AEM表现出相对较低的离子电阻和较高的离子电导率,因为电导率与电阻成反比。根据测量的电阻计算离子电导率可以通过针对指定面积归一化来简化AEM的比较。Bekktch电池(Scribner Associates)用于通过电化学阻抗谱(EIS)测量面内氢氧化物电导率。测量在环境室中进行,环境室用惰性气体吹扫,以减少实验过程中碳酸盐形成的复杂性。获得了环境/室温和80°C下液态水中的氢氧化物电导率。

[0569] B. 不同温度和湿度下的面内氢氧化物电导率

[0570] 通常,电导率是通过将样品浸入液态水中来测量的,这简化了设备设置,使结果更具可重复性。然而,燃料电池和电解槽中的AEM暴露在干燥条件下,相对湿度(RH)低至50%。液态水中的测量并不能准确预测在这些脱水条件下观察到的电导率下降。在70%RH和80°C下测量氢氧化物电导率,以了解AEM在工作湿度下的表现。通过无CO<sub>2</sub>的环境室中添加加湿室来修改设备设置后,使用与环境测量相似的参数进行电化学实验。

[0571] C. 不同温度下的贯穿平面氢氧化物电导率

[0572] 高性能AEM具有相对较低的离子电阻和较高的离子电导率。贯穿平面方向的低电阻和高电导率表明AEM在操作装置中将具有良好的离子迁移率。由于缺乏标准化硬件,贯穿平面的电导率测量历来难以获得和重现。贯穿平面的值通常根据面内电导率来估计;然而,AEM的各向异性特性限制了该方法的准确性。使用了尺寸和设计特征与Bekktch电池类似的贯穿平面电导池。电导率是使用模型电路根据EIS计算得出的,类似于面内测量。

[0573] AEM样品以适当的尺寸制备,Ecolectro的电池需要1cm x 1cm的正方形。使用适合聚合物类型的技术将AEM样品交换为氢氧化物。交换后,AEM立即快速安装到电池中,将电池放置在平衡至所需温度的液态水中,并测量电导率。测量在环境室中完成,环境室用惰性气体吹扫以限制碳酸盐污染。

[0574] D. 面积电阻率 (ASR)

[0575] 高性能AEM具有相对较低的离子电阻和较高的离子电导率。贯穿平面方向的低电阻表明AEM在操作装置中将具有良好的离子迁移率。这种特定的测量称为面积电阻率(ASR)。在此配置中,使用测量贯穿平面电导率的装置来直接测量EIS和ASR。ASR是根据贯穿平面电阻计算得出的。

[0576] E. 机械性能

[0577] AEM在高温水合时理想地具有高机械强度和足够的处理性能,可纳入膜电极组件(MEA)。报告断裂应力和伸长率是表征聚合物固有机械性能的通用方法。

[0578] 使用拉伸测试仪在50℃、50%RH下测量AEM的机械性能。在环境室中测试机械性能之前,AEM样品预平衡48小时,环境室温度均为50℃、50%RH。大多数AEM以天然卤化物形式进行分析。

[0579] F. 碱性稳定性

[0580] 碱性稳定性研究用于评估AEM在与碱性电解槽或燃料电池运行相关的条件下的化学稳定性。将所公开的AEM和市售AEM切割成适合各种分析技术的尺寸。

[0581] 选择的条件是80℃的1M KOH水溶液。使用适合每种AEM的程序将AEM交换为氢氧化物形式。将样品立即浸入1M KOH中并在80℃下保存200-2,000小时。200-2,000小时后,取出样品并根据特定分析技术的方案进行分析。

[0582] 使用三种分析技术来评估AEM。室温下的面内氢氧化物电导率、IEC或80℃下的面内氯化物电导率。

[0583] G. 吸水和膨胀

[0584] AEM的水合对于氢氧根离子通过MEA的流动性以及成为有效的反应物至关重要。然而,过度膨胀会对MEA结构产生负面影响,因为在运行过程中会引起较大的尺寸变化。为了了解AEM在操作条件下所受到的力,确定膨胀(即尺寸变化;其中X=长度;Y=宽度;Z=厚度)和吸水(即吸收的水的质量)。

[0585] 测量了干燥卤化物形式的AEM样品的尺寸和重量。使用适合该材料的程序将AEM转化为氢氧化物形式,然后在环境/室温或80℃下储存在纯水中。处理后再次测量氢氧化物形式的AEM,并报告相对于干燥卤化物形式的尺寸和重量变化。

[0586] H. 离子交换容量 (IEC)

[0587] 传输离子的能力是聚合物电解质的基本且独特的特性。除了膨胀和吸水之外,聚合物中的阳离子含量也会影响阴离子迁移率。阳离子含量通常由合成路线控制,离子交换容量(IEC)的理论值可根据合成输入确定。理论IEC定义为每克聚合物的离子毫摩尔或毫克当量。氢氧化物通常是测量的离子浓度,可转化为聚合物中的阳离子数量。当聚合物样品中的某些离子位点被阻挡且无法接近时,测得的IEC值低于理论值。当聚合物特性符合预期并且聚合物中的所有阳离子基团都参与离子传输时,理论和测量的IEC值将匹配。

[0588] 记录干AEM样品的重量。使用适合聚合物类型的方法将AEM样品转化为氢氧化物形

式。然后将样品浸泡在HCl中,聚合物中的氢氧化物与一些酸发生反应。与AEM/AEI反应的HCl量通过HCl溶液的滴定来确定,这提供了聚合物中的有效氢氧化物含量和可接近的阳离子。将通过滴定测定的氢氧化物的毫摩尔量除以聚合物样品的重量以获得IEC。

[0589] H. rAEM制造的聚合物负载量和体积测定

[0590] 1) 切割一块指定的支撑体,测量X(长度,初始值)和Y(宽度,初始值)。

[0591] 2) 清洁、干燥并称重支撑体-M(初始)

[0592] 3) 用聚合物制造rAEM

[0593] 4) 测量X(最终)、Y(最终)、M(最终)和Z(厚度)

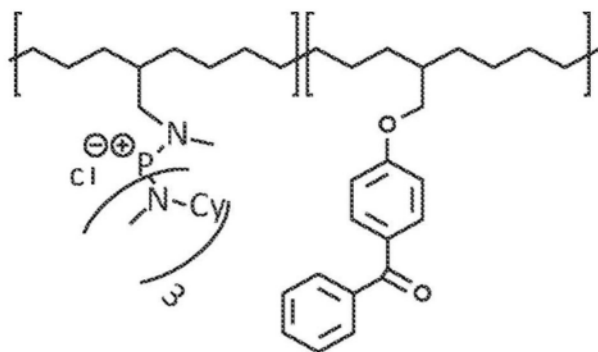
[0594] 聚合物负载量和体积根据以下等式确定:

[0595] 聚合物负载量(按质量计) =  $\frac{[M(\text{最终}) - M(\text{初始})]}{Z} \times X(\text{最终}) \times Y(\text{最终})$

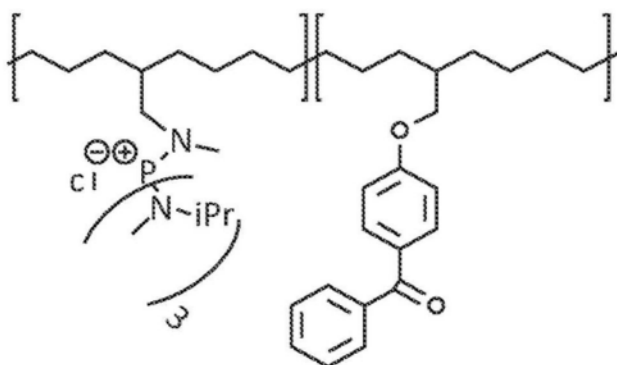
[0596] 聚合物体积 =  $[M(\text{最终}) - M(\text{初始})] / Z$

[0597] 虽然本发明已参考其实例实施方案进行了具体显示和描述,但本领域的技术人员应当理解,在不偏离由所附权利要求书涵盖的本发明范围的情况下,可以在其中做出在形式和细节方面的各种改变。

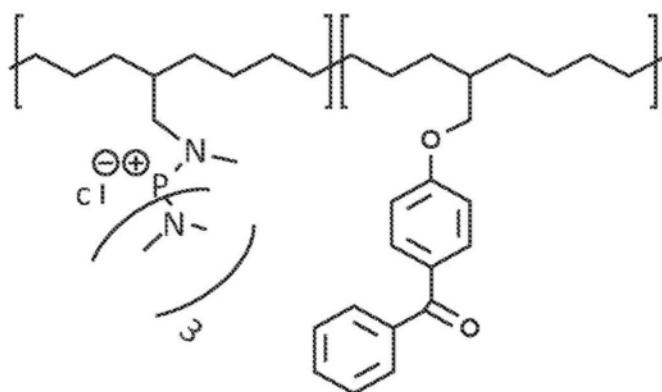
[0598] 所有专利、公开的申请以及本文引用的参考文献的教导内容均通过引用以其整体并入本文。



Tetrakis® 阳离子 = CyMe



Tetrakis® 阳离子 = iPrMe



Tetrakis® 阳离子 = MeMe

图1



图2

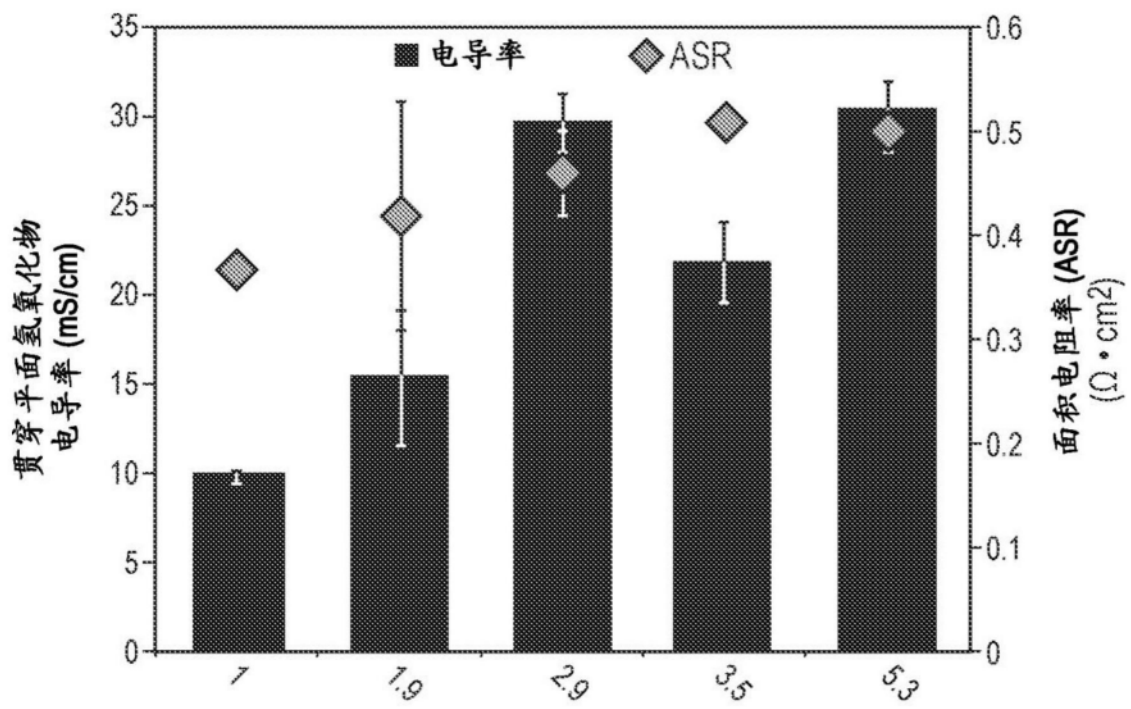


图3

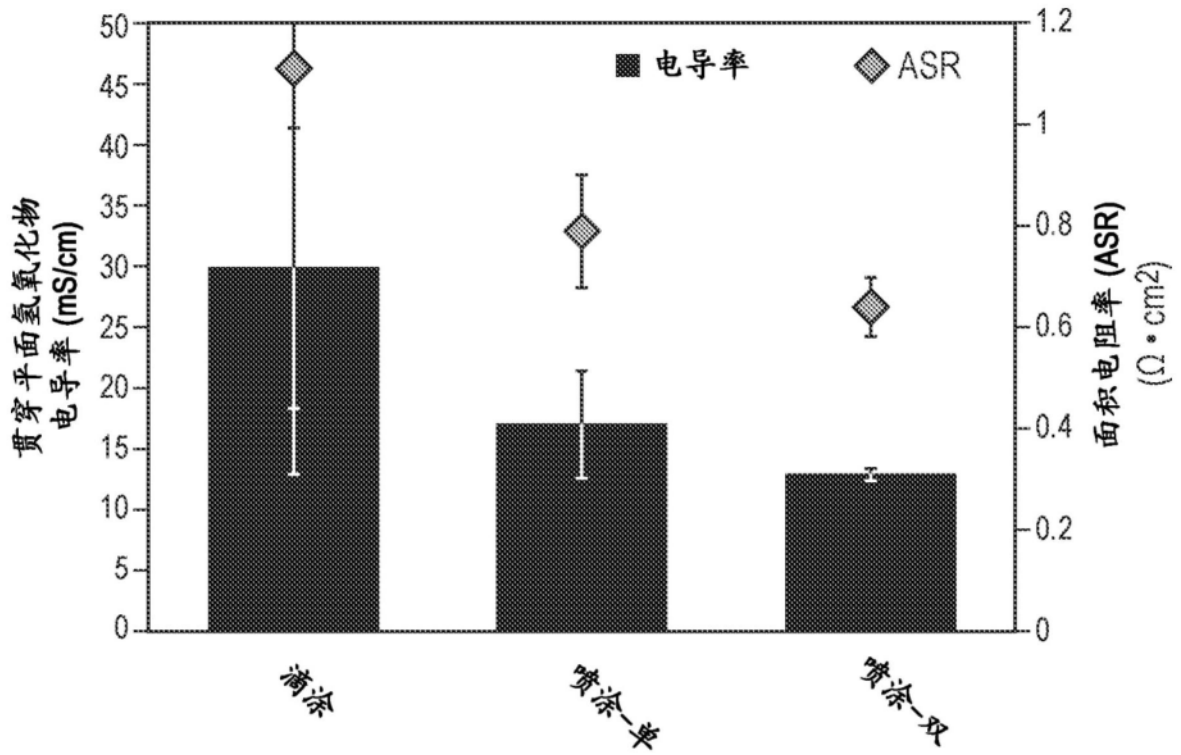


图4

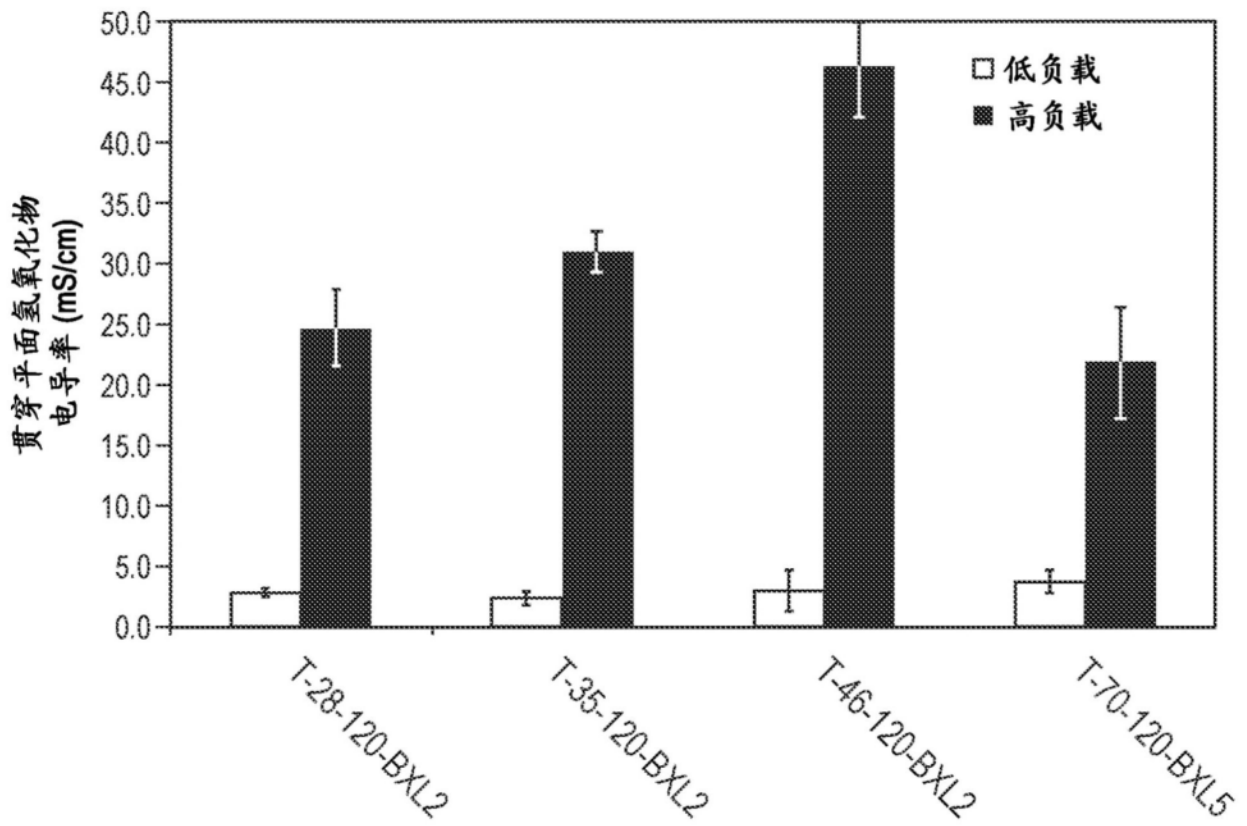


图5

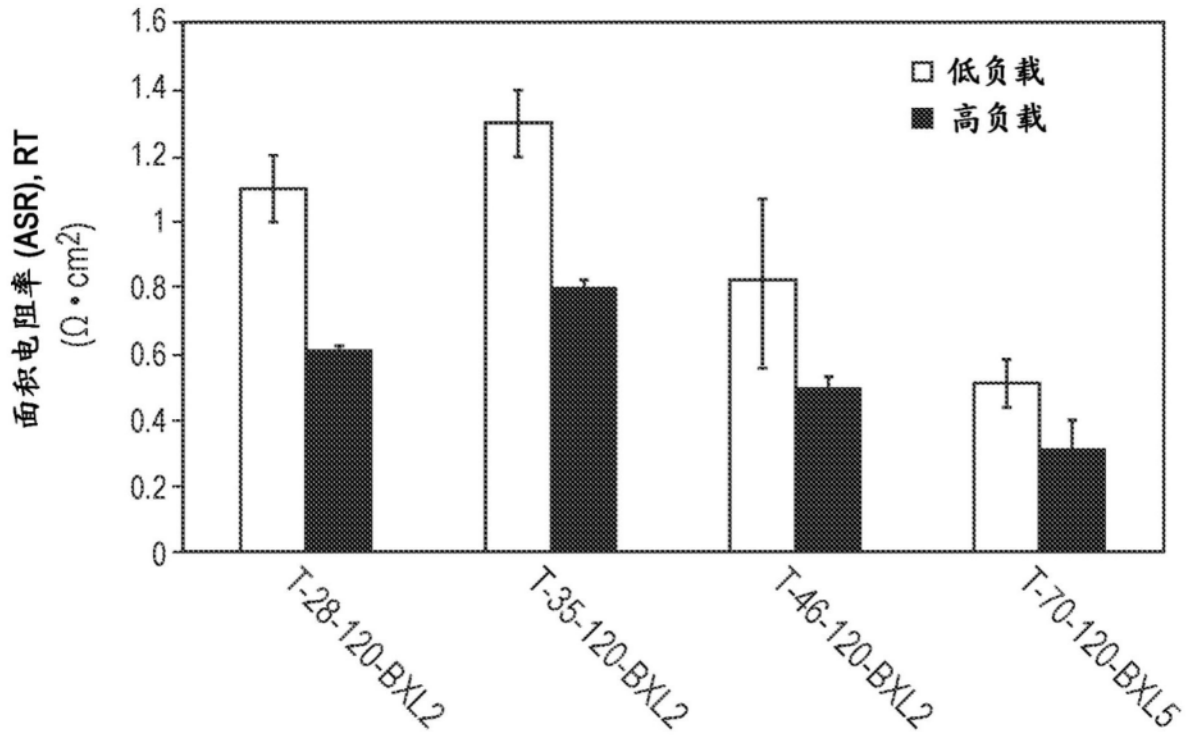


图6

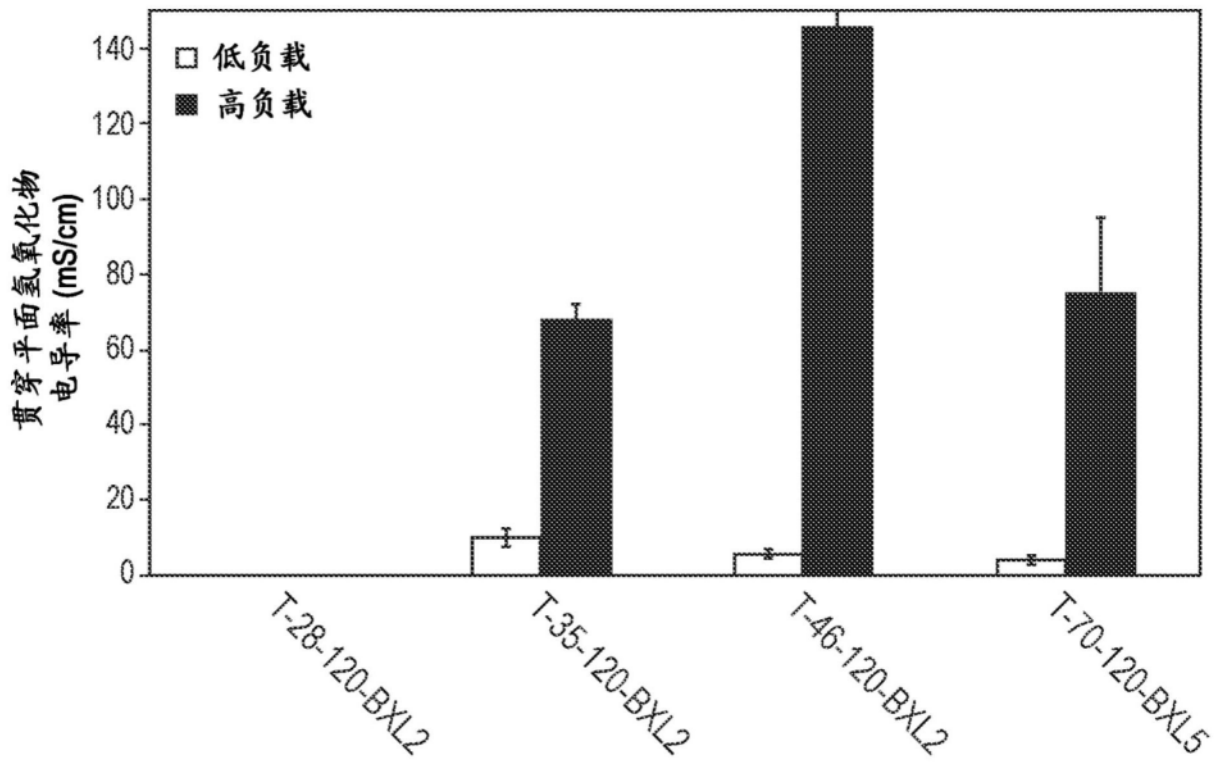


图7

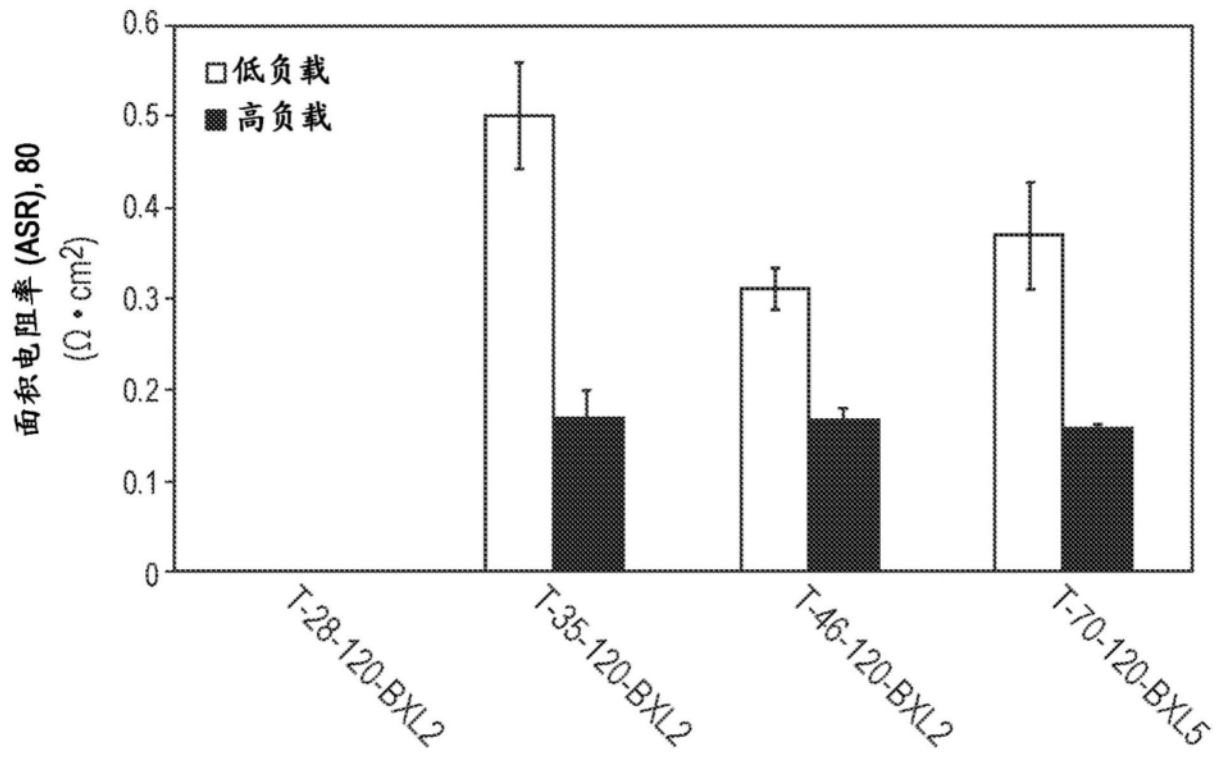


图8