



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107001633 B

(45)授权公告日 2019.07.02

(21)申请号 201580066012.7

(22)申请日 2015.12.02

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107001633 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(30)优先权数据

10-2014-0170866 2014.12.02 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.06.01

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2015/013093 2015.12.02

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/089123 KO 2016.06.09

(73)专利权人 株式会社LG化学

地址 韩国首尔

(72)发明人 崔炯三 金炳局 严瑛植 申程圭

宋根元

(74)专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327

代理人 王楠楠 张云志

(51)Int.Cl.

C08G 75/20(2016.01)

(续)

(56)对比文件

CN 102203159 A, 2011.09.28,

JP 2006176665 A, 2006.07.06,

JP 2009129703 A, 2009.06.11,

CN 104170138 A, 2014.11.26,

(续)

审查员 王燕

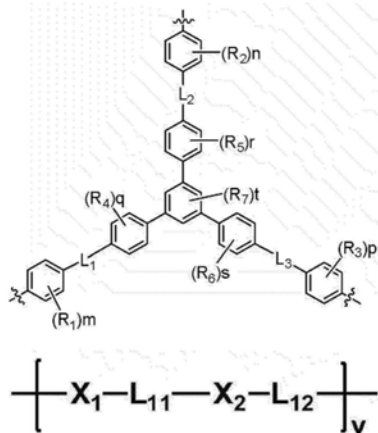
权利要求书4页 说明书16页 附图2页

(54)发明名称

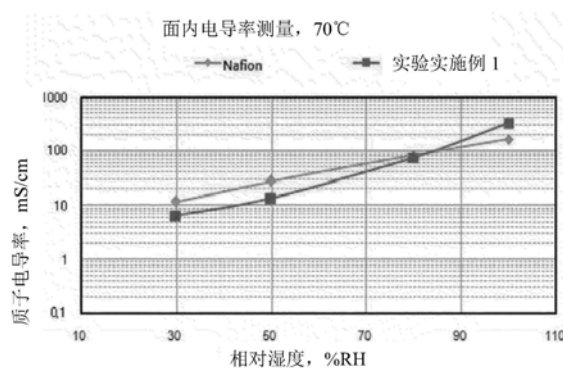
聚合物、该聚合物的制备方法以及包含该聚合物的电解质膜

(57)摘要

本申请涉及一种聚合物、该聚合物的制备方法以及包含该聚合物的电解质膜,所述聚合物包含:由下面的化学式1表示的支化剂;以及由下面的化学式A表示的重复单元。[化学式1]



[化学式A]



[转续页]

[接上页]

(51)Int.Cl.

C08J 5/22(2006.01)

H01M 2/16(2006.01)

H01M 10/0565(2010.01)

(56)对比文件

Sumiko Matsumura et al..“Ionomers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Sulfonic Acid Groups on the End Groups: Novel Branched Poly(ether- ketone)s”.《Macromolecules》.2007,第41卷

Huixiong Xie et al..“Synthesis and properties of highly branched star-shaped sulfonated block poly(arylene ether)s as proton exchange membranes”.《Journal of Membrane Science》.2014,第473卷

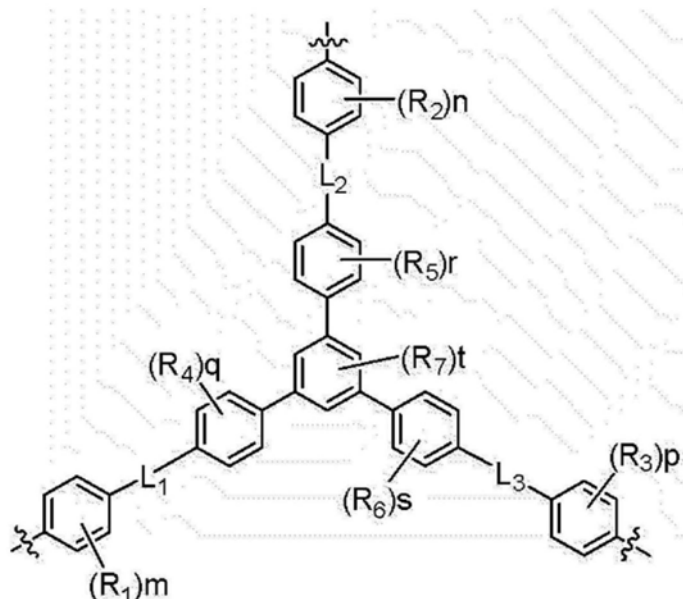
Huixiong Xie et al..“Synthesis of Highly Branched Sulfonated Polymers and the Effects of Degree of Branching on Properties of Branched In Sulfonated Polymers as Proton Exchange Membranes”.《Journal of Power Sources》.2014,第262卷

1. 一种聚合物, 包含:

由下面的化学式1表示的支化剂; 以及

由下面的化学式A表示的重复单元:

[化学式1]



在化学式1中, L_1 至 L_3 彼此相同或不同, 并且各自独立地是直接键、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 或 $-S-$,

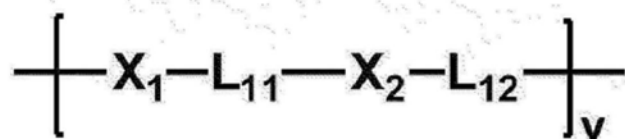
R_1 至 R_7 彼此相同或不同, 并且各自独立地是选自氢、氘、卤素基团、腈基、硝基、羟基、氰基、 C_1 至 C_{60} 直链或支链烷基、 C_2 至 C_{60} 直链或支链烯基、 C_2 至 C_{60} 直链或支链炔基、 C_3 至 C_{60} 单环或多环环烷基、 C_2 至 C_{60} 单环或多环杂环烷基、 C_6 至 C_{60} 单环或多环芳基、 C_2 至 C_{60} 单环或多环杂芳基以及胺基中的任意一种, 上述取代基任选地不被取代或被卤素取代,

m 、 n 、 p 、 q 、 r 和 s 彼此相同或不同, 并且各自独立地是0至4的整数,

t 是0至3的整数;

当 m 、 n 、 p 、 q 、 r 、 s 和 t 各自是2以上的整数时, R_1 至 R_7 中的多个彼此相同或不同,

[化学式A]



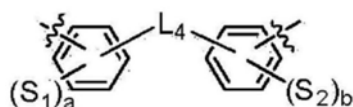
在化学式A中,

v 指重复单元数, 是1至1,000的整数,

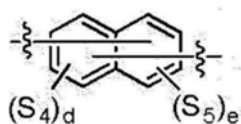
L_{11} 和 L_{12} 彼此相同或不同, 各自独立地是 $-S-$ 或 $-SO_2-$, 且 L_{11} 和 L_{12} 中的至少一个是 $-SO_2-$,

X_1 和 X_2 彼此相同或不同, 并且各自独立地用下面的化学式2至4中的任意一个表示,

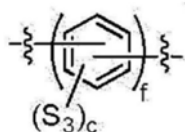
[化学式2]



[化学式3]



[化学式4]



在化学式2至4中,

L_4 是选自直接键、 $-CZ_2Z_3-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SiZ_2Z_3-$ 以及取代的或未取代的二价苄基中的任意一种,

Z_2 和 Z_3 彼此相同或不同,并且各自独立地是选自氢、烷基、三氟甲基($-CF_3$)和苯基中的任意一种,

S_1 至 S_5 彼此相同或不同,并且各自独立地是选自氢、氘、卤素基团、氰基、腈基、硝基、羟基、取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的杂环烷基、取代的或未取代的环烷基、取代的或未取代的烷氧基、取代的或未取代的烯基、取代的或未取代的甲硅烷基、取代的或未取代的硼基、取代的或未取代的胺基、取代的或未取代的芳基、取代的或未取代的杂芳基、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3^-M^+$ 、 $-COOH$ 、 $-COO^-M^+$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-PO_3H^-M^+$ 和 $-PO_3^{2-}2M^+$ 中的任意一种,且 M 是第1族元素,

a 至 e 彼此相同或不同,并且各自独立地是0以上且4以下的整数,并且 $0 \leq d+e \leq 6$,

f 是1以上且5以下的整数。

2. 根据权利要求1所述的聚合物,其中, R_1 至 R_7 彼此相同或不同,并且各自独立地是选自氢、氘、卤素基团、 C_1 至 C_{10} 烷基和 $-(CF_2)_uCF_3$ 中的任意一种,且 u 是0至5的整数。

3. 根据权利要求1所述的聚合物,其中, m 、 n 和 p 彼此相同或不同,并且各自独立地是0或1。

4. 根据权利要求1所述的聚合物,其中, q 、 r 、 s 和 t 是0。

5. 根据权利要求1所述的聚合物,其中, L_1 至 L_3 彼此相同或不同,并且各自独立地是 $-S-$ 或 $-SO_2-$ 。

6. 根据权利要求1所述的聚合物,其中, L_1 至 L_3 是 $-SO_2-$ 。

7. 根据权利要求1所述的聚合物,其中,基于所述聚合物的固体含量,所述由化学式1表示的支化剂的含量为0.5重量%至50重量%。

8. 根据权利要求1所述的聚合物,其中,所述聚合物的重均分子量为5,000至5,000,000。

9. 一种电解质膜,包含权利要求1至8中的任意一项所述的聚合物。

10. 根据权利要求9所述的电解质膜,其中,所述电解质膜的厚度为5至200 μm 。

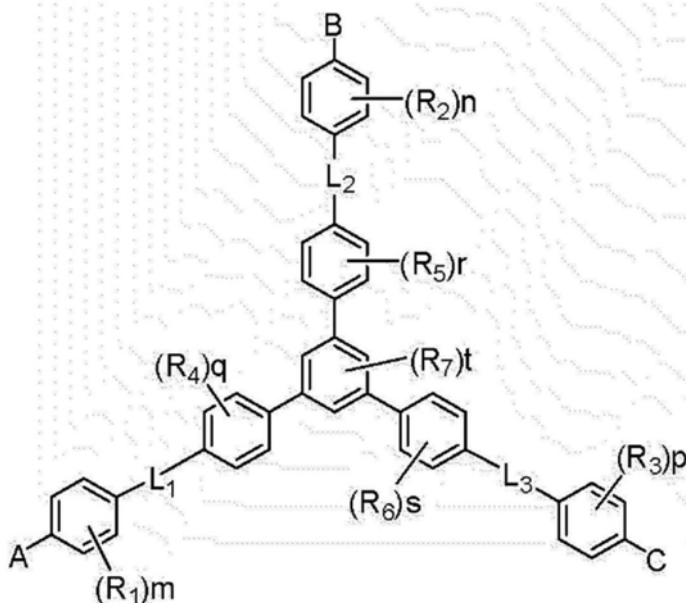
11. 一种包括权利要求9所述的电解质膜的电池。

12. 一种聚合物的制备方法,该制备方法包括:

a) 通过使1,3,5-三苯基苯与二卤素类苯反应制备由下面的化学式1-A表示的支化剂;以及

b) 通过使所述支化剂与由下面的化学式2-A至4-A表示的单体中的至少一种聚合制备聚合物:

[化学式1-A]



在化学式1-A中，

A至C各自是卤素基团，

L₁至L₃彼此相同或不同，并且各自独立地是直接键、-SO₂-、-CO-或-S-

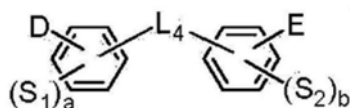
R₁至R₇彼此相同或不同，并且各自独立地是选自氢、氘、卤素基团、腈基、硝基、羟基、氰基、C₁至C₆₀直链或支链烷基、C₂至C₆₀直链或支链烯基、C₂至C₆₀直链或支链炔基、C₃至C₆₀单环或多环烷基、C₂至C₆₀单环或多环杂环烷基、C₆至C₆₀单环或多环芳基、C₂至C₆₀单环或多环杂芳基和胺基中的任意一种，上述取代基任意地不被取代或被卤素取代，

m、n、p、q、r和s彼此相同或不同，并且各自独立地是0至4的整数，

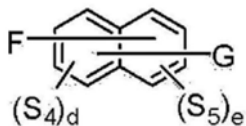
t是0至3的整数；

当m、n、p、q、r、s和t各自是2以上的整数时，R₁至R₇中的多个彼此相同或不同，

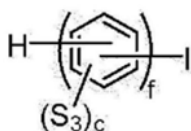
[化学式2-A]



[化学式3-A]



[化学式4-A]



在化学式2-A至4-A中，

D至I是-SH，

L₄是选自直接键、-CZ₂Z₃-、-CO-、-O-、-S-、-SO₂-、-SiZ₂Z₃-以及取代的或未取代的二价

芴基中的任意一种，

Z_2 和 Z_3 彼此相同或不同，并且各自独立地是选自氢、烷基、三氟甲基($-\text{CF}_3$)和苯基中的任意一种，

S_1 至 S_5 彼此相同或不同，并且各自独立地是选自氢、氘、卤素基团、氰基、腈基、硝基、羟基、取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的杂环烷基、取代的或未取代的环烷基、取代的或未取代的烷氧基、取代的或未取代的烯基、取代的或未取代的甲硅烷基、取代的或未取代的硼基、取代的或未取代的胺基、取代的或未取代的芳基、取代的或未取代的杂芳基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COO}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}^-\text{M}^+$ 和 $-\text{PO}_3^{2-}2\text{M}^+$ 中的任意一种，且M是第1族元素，

a至e彼此相同或不同，并且各自独立地是0以上且4以下的整数，并且 $0 \leq d+e \leq 6$ ，

f是1以上且5以下的整数，

其中，所述制备方法还包括将至少一部分-S-连接基团氧化为 $-\text{SO}_2-$ 。

13. 根据权利要求12所述的制备方法，其中，所述氧化利用氧化溶液来进行。

14. 一种电解质膜的制备方法，该制备方法包括：

根据权利要求12所述的制备方法制备聚合物；以及

利用上述制备的聚合物形成膜。

聚合物、该聚合物的制备方法以及包含该聚合物的电解质膜

技术领域

[0001] 本申请要求于2014年12月2日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请No.10-2014-0170866的优先权和权益,该申请的全部内容通过引用并入本文中。

[0002] 本申请涉及一种聚合物、该聚合物的制备方法以及包含该聚合物的电解质膜。

背景技术

[0003] 近来,在各个技术领域已经大量开发了各种材料。另外,也已经一起开发了用于开发各种材料的原材料。例如,在聚合物材料的情况下,已经通过调节使用公知单体的聚合方法、单体在聚合物中的组合、组成比例或分布状态、聚合物的3D结构、侧链的长度或类型等开发本身具有所需的物理性能的聚合物。另外,已经一起开发了用于使聚合物聚合的新型单体和支化剂。

[0004] 引用文献

[0005] 韩国专利申请特许公开官方公报No.10-2006-0067884

发明内容

[0006] 技术问题

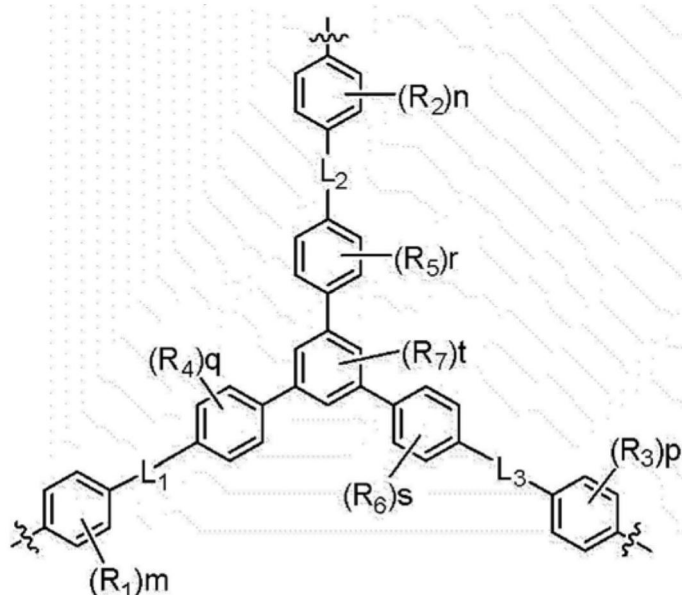
[0007] 本申请旨在提供一种聚合物、该聚合物的制备方法以及包含该聚合物的电解质膜。

[0008] 技术方案

[0009] 本申请的一个实施方案提供一种聚合物,包含:由下面的化学式1表示的支化剂;以及由下面的化学式A表示的重复单元:

[0010] [化学式1]

[0011]



[0012] 在化学式1中,

[0013] L_1 至 L_3 彼此相同或不同,并且各自独立地是直接键、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 或 $-S-$,

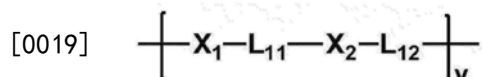
[0014] R_1 至 R_7 彼此相同或不同,并且各自独立地是选自氢、氘、卤素基团、腈基、硝基、羟基、氰基、 C_1 至 C_{60} 直链或支链烷基、 C_2 至 C_{60} 直链或支链烯基、 C_2 至 C_{60} 直链或支链炔基、 C_3 至 C_{60} 单环或多环烷基、 C_2 至 C_{60} 单环或多环杂环烷基、 C_6 至 C_{60} 单环或多环芳基、 C_2 至 C_{60} 单环或多环杂芳基以及胺基中的任意一种,上述取代基可以不被取代或被卤素取代,

[0015] m 、 n 、 p 、 q 、 r 和 s 彼此相同或不同,并且各自独立地是0至4的整数,

[0016] t 是0至3的整数;

[0017] 当 m 、 n 、 p 、 q 、 r 、 s 和 t 各自是2以上的整数时, R_1 至 R_7 中的多个彼此相同或不同,

[0018] [化学式A]



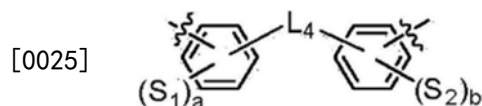
[0020] 在化学式A中,

[0021] v 指重复单元数,是1至1,000的整数,

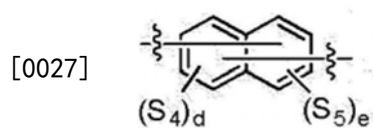
[0022] L_{11} 和 L_{12} 彼此相同或不同,并且各自独立地是 $-S-$ 或 $-SO_2-$,

[0023] X_1 和 X_2 彼此相同或不同,并且各自独立地用下面的化学式2至4中的任意一个表示,

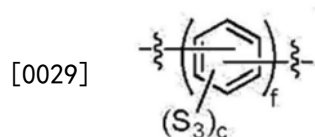
[0024] [化学式2]



[0026] [化学式3]



[0028] [化学式4]



[0030] 在化学式2至4中,

[0031] L_4 是选自直接键、 $-CZ_2Z_3-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SiZ_2Z_3-$ 以及取代的或未取代的二价苄基中的任意一种,

[0032] Z_2 和 Z_3 彼此相同或不同,并且各自独立地是选自氢、烷基、三氟甲基($-CF_3$)和苯基中的任意一种,

[0033] S_1 至 S_5 彼此相同或不同,并且各自独立地是选自氢、氘、卤素基团、氰基、腈基、硝基、羟基、取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的杂环烷基、取代的或未取代的环烷基、取代的或未取代的烷氧基、取代的或未取代的烯基、取代的或未取代的甲硅烷基、取代的或未取代的硼基、取代的或未取代的胺基、取代的或未取代的芳基、取代的或未取代的杂芳基、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3^-M^+$ 、 $-COOH$ 、 $-COO^-M^+$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-PO_3H^-M^+$ 和 $-PO_3^{2-}2M^+$ 中的任意一种,且 M 是第1族元素,

[0034] a 至 e 彼此相同或不同,并且各自独立地是0以上且4以下的整数,

[0035] f是1以上且5以下的整数。

[0036] 本申请的一个实施方案提供一种包含所述聚合物的电解质膜。

[0037] 本申请的一个实施方案提供一种包括所述电解质膜的电池。

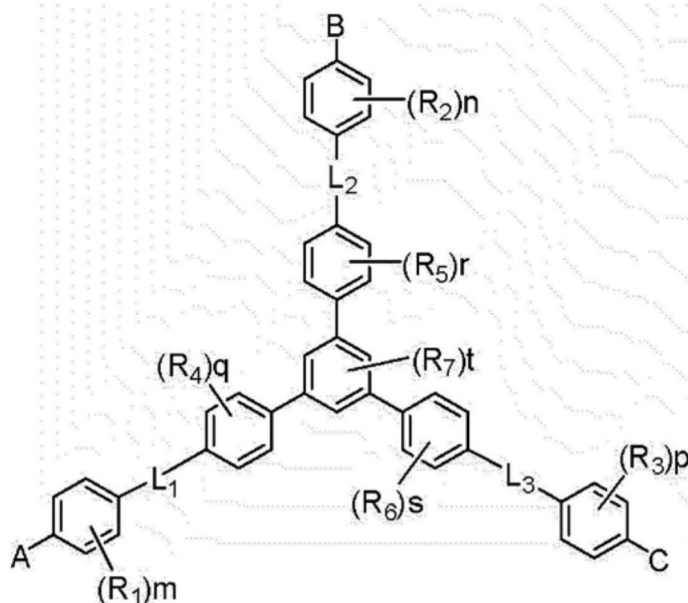
[0038] 本申请的一个实施方案提供一种聚合物的制备方法,该制备方法包括:

[0039] a) 通过使1,3,5-三苯基苯与二卤素类苯反应制备由下面的化学式1-A表示的支化剂;以及

[0040] b) 通过使所述支化剂与由下面的化学式2-A至4-A表示的单体中的至少一种聚合制备聚合物:

[0041] [化学式1-A]

[0042]



[0043] 在化学式1-A中,

[0044] A至C各自是卤素基团,

[0045] L₁至L₃彼此相同或不同,并且各自独立地是直接键、-SO₂-、-CO-或-S-,

[0046] R₁至R₇彼此相同或不同,并且各自独立地是选自氢、氘、卤素基团、腈基、硝基、羟基、氰基、C₁至C₆₀直链或支链烷基、C₂至C₆₀直链或支链烯基、C₂至C₆₀直链或支链炔基、C₃至C₆₀单环或多环环烷基、C₂至C₆₀单环或多环杂环烷基、C₆至C₆₀单环或多环芳基、C₂至C₆₀单环或多环杂芳基和胺基中的任意一种,上述取代基可以不被取代或被卤素取代,

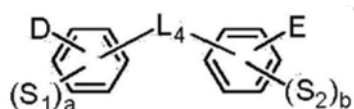
[0047] m、n、p、q、r和s彼此相同或不同,并且各自独立地是0至4的整数,

[0048] t是0至3的整数;

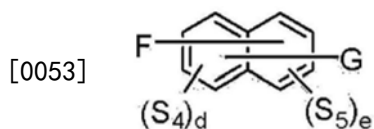
[0049] 当m、n、p、q、r、s和t各自是2以上的整数时,R₁至R₇中的多个彼此相同或不同,

[0050] [化学式2-A]

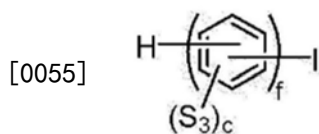
[0051]



[0052] [化学式3-A]



[0054] [化学式4-A]



[0056] 在化学式2-A至4-A中,

[0057] D至I是-SH,

[0058] L₄是选自直接键、-CZ₂Z₃-、-CO-、-O-、-S-、-SO₂-、-SiZ₂Z₃-以及取代的或未取代的二价苄基中的任意一种,

[0059] Z₂和Z₃彼此相同或不同,并且各自独立地是选自氢、烷基、三氟甲基(-CF₃)和苯基中的任意一种,

[0060] S₁至S₅彼此相同或不同,并且各自独立地是选自氢、氘、卤素基团、氰基、腈基、硝基、羟基、取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的杂环烷基、取代的或未取代的环烷基、取代的或未取代的烷氧基、取代的或未取代的烯基、取代的或未取代的甲硅烷基、取代的或未取代的硼基、取代的或未取代的胺基、取代的或未取代的芳基、取代的或未取代的杂芳基、-SO₃H、-SOO₃⁻M⁺、-COOH、-COO⁻M⁺、-PO₃H₂、-PO₃H⁻M⁺和-PO₃²⁻2M⁺中的任意一种,且M是第1族元素,

[0061] a至e彼此相同或不同,并且各自独立地是0以上且4以下的整数,并且0≤d+e≤6,

[0062] f是1以上且5以下的整数。

[0063] 本申请的一个示例性实施方案提供一种电解质膜的制备方法,该制备方法包括:根据所述聚合物的制备方法制备聚合物;以及

[0064] 利用上述制备的聚合物形成膜。

[0065] 有益效果

[0066] 根据本申请的一个示例性实施方案的聚合物是新型的,高度适用于用作各种材料或其原材料。

[0067] 根据本申请的一个示例性实施方案的聚合物,通过包含具有多个活性区域支化剂而是高活性的,并且通过-S-或-SO₂-连接基团具有物理性能和耐化学特性优异的效果。

[0068] 包含根据本申请的一个示例性实施方案的聚合物的电解质膜具有膜的机械性能和化学特性优异的效果,并且即使在高湿度条件下离子电导率也较高。

附图说明

[0069] 图1是通过测量在本申请的制备实施例3中制备的聚合物电解质膜和Nafion膜的氢离子电导率得到的图;

[0070] 图2是表示在本申请的制备实施例1中制备的支化剂的合成确定结果的质量数据。

具体实施方式

[0071] 下文中,将更详细地描述本说明书。

[0072] 本申请的一个实施方案提供一种聚合物,包括:由化学式1表示的支化剂;以及由化学式A表示的重复单元。

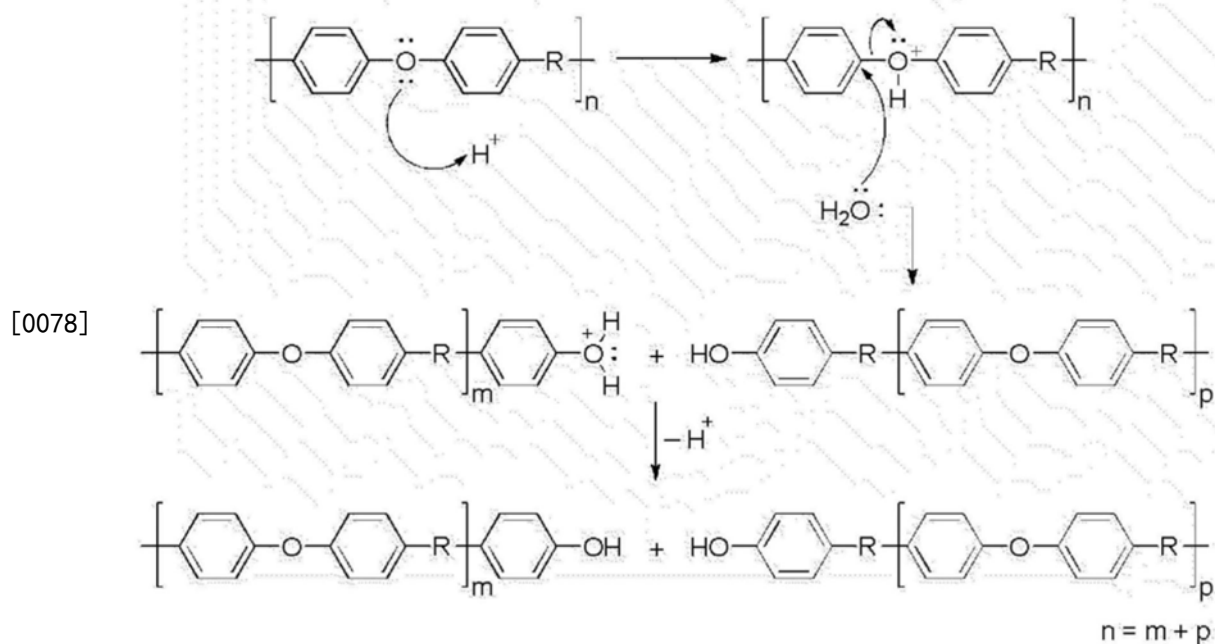
[0073] 在本说明书中,支化剂用于连接聚合物中的链或使聚合物中的链交联。根据支化剂的结构或支化剂的数目,可以在聚合物链上形成分支,或者链可以彼此交联来形成网络型结构。

[0074] 根据本申请的一个示例性实施方案,支化剂是三价有机基团,并且可以在三个方向上连接附加单元以延长聚合物链。

[0075] 根据本申请的一个示例性实施方案的聚合物,通过包含具有多个活性区域的支化剂作为其核心结构而是高活性的,并且根据支化剂的连接基团的类型,可以表现出物理性能和耐化学特性优异的效果。

[0076] 直接键、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 或 $-S-$ 可以引入到 L_1 至 L_3 中, L_1 至 L_3 是根据本申请的一个示例性实施方案的支化剂的连接体。聚合物的机械性能和耐化学性可以通过具有连接体而变得优异。例如,当将 $-O-$ 引入到连接体中时,通过下面的机理可以显示出酸基团,由于该酸基团,耐化学特性会因为反应性提高而劣化。

[0077] [反应式1]



[0079] 在反应式1中, R 与化学式1中 R_1 至 R_7 的定义相同, n 、 m 和 p 与化学式1中的定义相同。

[0080] 在本说明书中,“ $\text{---}\zeta\text{---}$ ”表示可以连接到相邻的取代基的位置。

[0081] 根据本申请的一个示例性实施方案,在支化剂的末端的封端基团可以是卤素基团、 $-OH$ 、 $-SH$ 等。该封端基团可以指连接至“ $\text{---}\zeta\text{---}$ ”的取代基。

[0082] 根据本申请的一个示例性实施方案,当支化剂与形成聚合物的两个以上的单元彼此连接时,支化剂和单元可以各自具有连接基团硫($-S-$)或磺酰基($-SO_2-$)。例如,硫连接基团是保留在链中的连接基团,化合物通过缩聚被留下。例如,当二卤素类单体和二硫醇类单体聚合时,硫连接基团可以是其中的 HF 逃脱并且仅有硫($-S-$)保留在链中的情况。此外,磺

酰基(-SO₂-)连接基团可以是,例如,硫(-S-)连接基团被氧化的形式。与现有技术中的(-O-)连接基团相比,硫(-S-)或磺酰基(-SO₂-)连接基团不容易分解,因而具有化学稳定性优异的效果。

[0083] 取代基的实例将在下面描述,但是不限于此。

[0084] 在本说明书中,卤素基团的实例包括氟、氯、溴或碘。

[0085] 在本说明书中,烷基可以是直链或支链的,其碳原子数目没有特别限制,但所述数目优选是1至60,具体地是1至40,更具体地是1至20。其具体实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基等,但是不限于此。

[0086] 在本说明书中,烯基可以是直链或支链的,其碳原子数目没有特别限制,但是优选地,所述数目是2至60,具体地是2至40,更具体地是2至20。

[0087] 在本说明书中,烷氧基可以是直链或支链的,其碳原子数目没有特别限制,但是优选地,所述数目是1至60,具体地是1至40,更具体地是1至20。

[0088] 在本说明书中,环烷基没有特别限制,但是优选地,其碳原子数目是3至60,具体地是3至40,更具体地是5至20,特别地,优选环戊基和环己基。

[0089] 在本说明书中,杂环烷基包括S、O和N中的一种或多种,并且没有特别限制,但是优选地,其碳原子数目是2至60,具体地是2至40,更具体地是3至20。

[0090] 在本说明书中,胺基的碳原子数没有特别限制,但是优选地,数目为1至60,具体地是1至40,更具体地是1至20。胺基的具体实例包括甲基胺基、二甲基胺基、乙基胺基、二乙基胺基、苯胺基、萘胺基、联苯胺基、蒽胺基、9-甲基蒽胺基、二苯胺基、苯基萘基胺基、二甲苯基胺基、苯基甲苯基胺基、三苯胺基等,但是不限于此。

[0091] 在本说明书中,芳基可以是单环的或多环的,其碳原子数目没有特别限制,但是优选地,所述数目为6至60,具体地是6至40,更具体地是6至20。芳基的具体实例包括多环芳基,例如苯基、联苯基、三联苯基、萘基、联萘基、蒽基、菲基、芘基、花基、并四苯基(tetracenyl group)、蒽基、芴基、茚并苯基(acenaphthacenyl group)、苯并菲基和茚基等,但是不限于此。

[0092] 在本说明书中,杂芳基包括S、O和N中的一种或多种作为杂原子,并且其碳原子数目没有特别限制,优选地,所述数目为2至60,具体地为2至40,更具体地为3至20。杂芳基的具体实例包括吡啶基、吡咯基、嘧啶基、哒嗪基、呋喃基、噻吩基、咪唑基、吡唑基、恶唑基、异恶唑基、噻唑基、异噻唑基、三唑基、呋喃基、恶二唑基、噻二唑基、二噻唑基、四唑基、吡喃基、噻喃基、二嗪基、恶嗪基、噻嗪基、二噁英基、三嗪基、四嗪基、喹啉基、异喹啉基、喹唑啉基、异喹唑啉基、吡啶基、菲啶基、咪唑并吡啶基、二氮杂萘基、三氮杂茚基、吡啶基、苯并噻唑基、苯并恶唑基、苯并咪唑基、苯并噻吩基、苯并呋喃基、二苯并噻吩基、二苯并呋喃基、呋喃基、苯并呋喃基、吩嗪基等,或者它们的稠环,但是不限于此。

[0093] 在本说明书中,术语“取代的或未取代的”指未被取代或者被选自氘、卤素基团、腈基、硝基、羟基、氰基、C₁至C₆₀直链或支链烷基、C₂至C₆₀直链或支链烯基、C₂至C₆₀直链或支链炔基、C₃至C₆₀单环或多环环烷基、C₂至C₆₀单环或多环杂环烷基、C₆至C₆₀单环或多环芳基,以及C₂至C₆₀单环或多环杂芳基中的任意一种或多种取代基取代,或者未被取代或被具有其中连接选自上述示例的取代基中的两个以上的结构的取代基取代。如上所述,当取代基具有其中连接有两个以上取代基的结构时,两个以上取代基可以彼此相同或不同。

[0094] 根据本申请的一个示例性实施方案,化学式A中的 L_{11} 和 L_{12} 彼此相同。

[0095] 根据本申请的一个示例性实施方案,化学式A中的 L_{11} 和 L_{12} 是-S-。

[0096] 根据本申请的一个示例性实施方案,化学式A中的 L_{11} 和 L_{12} 是-SO₂-。

[0097] 根据本申请的一个示例性实施方案,化学式A中的 L_{11} 和 L_{12} 中的至少一个是-SO₂-。

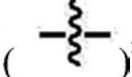
[0098] 根据本申请的一个示例性实施方案,在化学式A中,v是2以上的整数,多个 L_{11} 和 L_{12} 中的至少一个是-SO₂-。

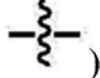
[0099] 当聚合物中的连接基团 L_{11} 和 L_{12} 中的至少一个包括-SO₂-时,与 L_{11} 和 L_{12} 两者仅包括-S-或-O-的情况相比,能够表现出连接基团不容易分解并且化学稳定性优异的效果。另外,当聚合物中的连接基团 L_{11} 和 L_{12} 两者是-SO₂-时,化学稳定性可以进一步提高。因此,由于根据一个示例性实施方案的聚合物具有较小的分子量改变,包含聚合物的电解质膜可以表现出耐久性优异的效果。

[0100] 根据本申请的一个示例性实施方案, R_1 至 R_7 彼此相同或不同,并且各自独立地是选自氢、氘、卤素基团、C₁至C₁₀烷基和-(CF₂)_uCF₃中的任意一种,u可以是0至5的整数。

[0101] 根据本申请的一个示例性实施方案,m、n和p彼此相同或不同,并且可以各自独立地是0或1。

[0102] 根据本申请的一个示例性实施方案,m、n和p彼此相同或不同,并且可以各自独立地是0或1,当m、n和p各自为1时,在苯环中, R_1 至 R_3 可以各自在其末端和邻位、间位和对位的

连接基团()处被取代。

[0103] 根据本申请的一个示例性实施方案,当m、n和p各自为1时,在苯环中, R_1 至 R_3 可以各自在其末端和邻位的连接基团()处被取代。

[0104] 根据本申请的一个示例性实施方案, R_1 至 R_3 彼此相同或不同,并且各自独立地是选自氢、氘、卤素基团、C₁至C₁₀烷基和-(CF₂)_uCF₃中的任意一种,u可以是0至5的整数。

[0105] 根据本申请的一个示例性实施方案, R_1 至 R_3 彼此相同或不同,并且各自独立地是选自氢、卤素基团、C₁至C₁₀烷基和-(CF₂)_uCF₃中的任意一种,u可以是0至5的整数。

[0106] 根据本申请的一个示例性实施方案, R_1 至 R_3 中的至少一个是选自卤素基团、C₁至C₁₀烷基和-(CF₂)_uCF₃中的任意一种,u可以是0至5的整数。当苯环包含能够使支化剂的末端基团(可以用离去基团或封端基团表示)活化的取代基时,特别是氟烷基,能够表现出通过提高反应性,使聚合变得容易的效果。

[0107] 根据本申请的一个示例性实施方案, R_1 至 R_3 中的至少一个是选自卤素或-(CF₂)_uCF₃中的任意一个,u可以是0至2的整数。

[0108] 根据本申请的一个示例性实施方案, R_1 至 R_3 可以是-(CF₂)_uCF₃,u可以是0或1。

[0109] 根据本申请的一个示例性实施方案,q、r、s和t可以是0。

[0110] 根据本申请的一个示例性实施方案, R_4 至 R_7 可以是氢。

[0111] 根据本申请的一个示例性实施方案, L_1 至 L_3 彼此相同或不同,并且可以各自独立地是-S-或-SO₂-。

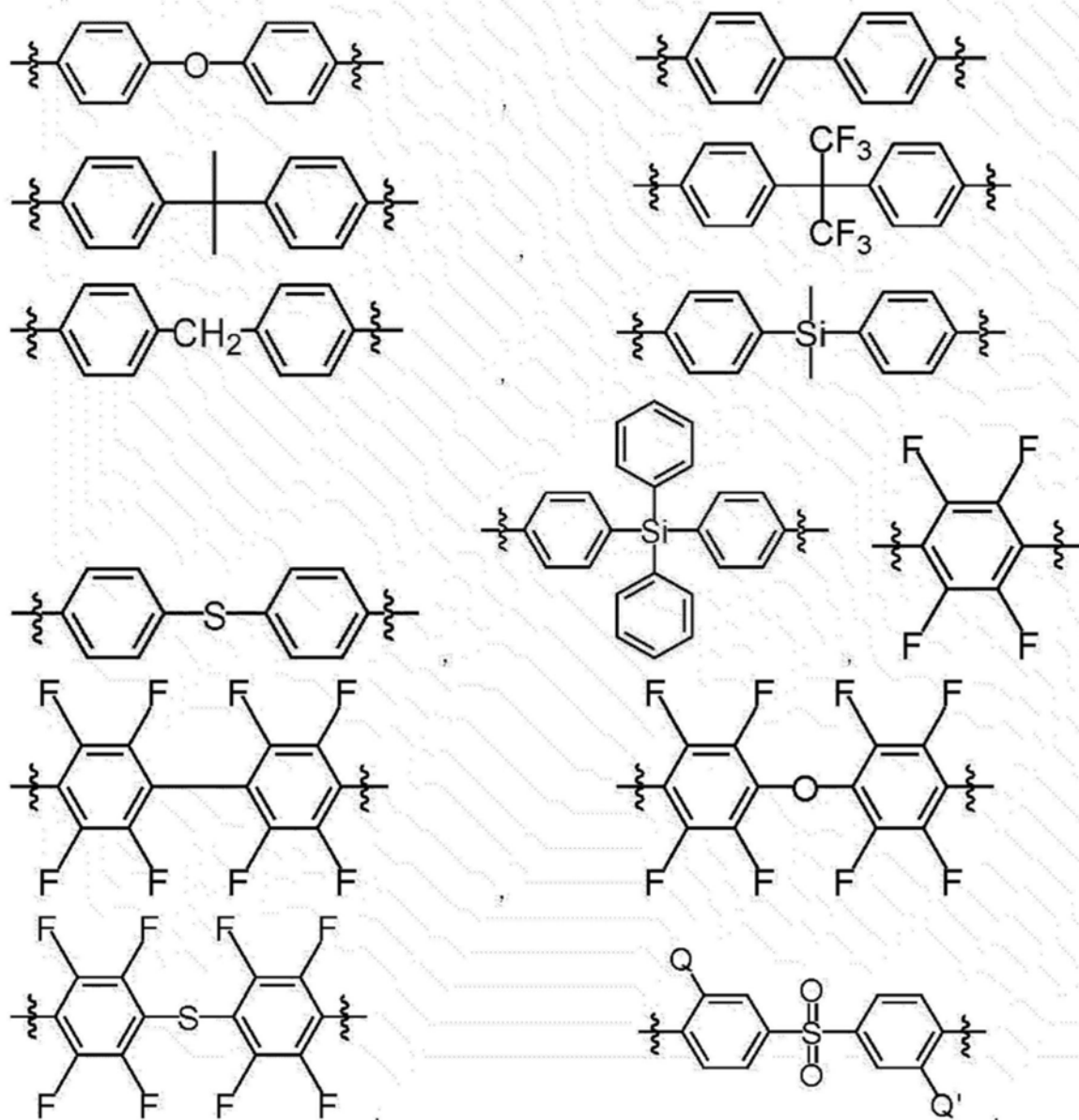
[0112] 根据本申请的一个示例性实施方案, L_1 至 L_3 可以是-SO₂-。

[0113] 此时,聚合物包含含有磺基的支化剂,因此可以有效地表现出聚合物的特性,而没有随着磺基的增加导致物理性能的劣化。因为当磺基用于支化剂时能够合成具有较高分子量的物质,所以,支化剂的磺基用于使其末端的离去基团活化,从而可以用于强化机械性能。另外,通过在聚合物中包含磺基结构能够表现出耐化学特性优异的效果。

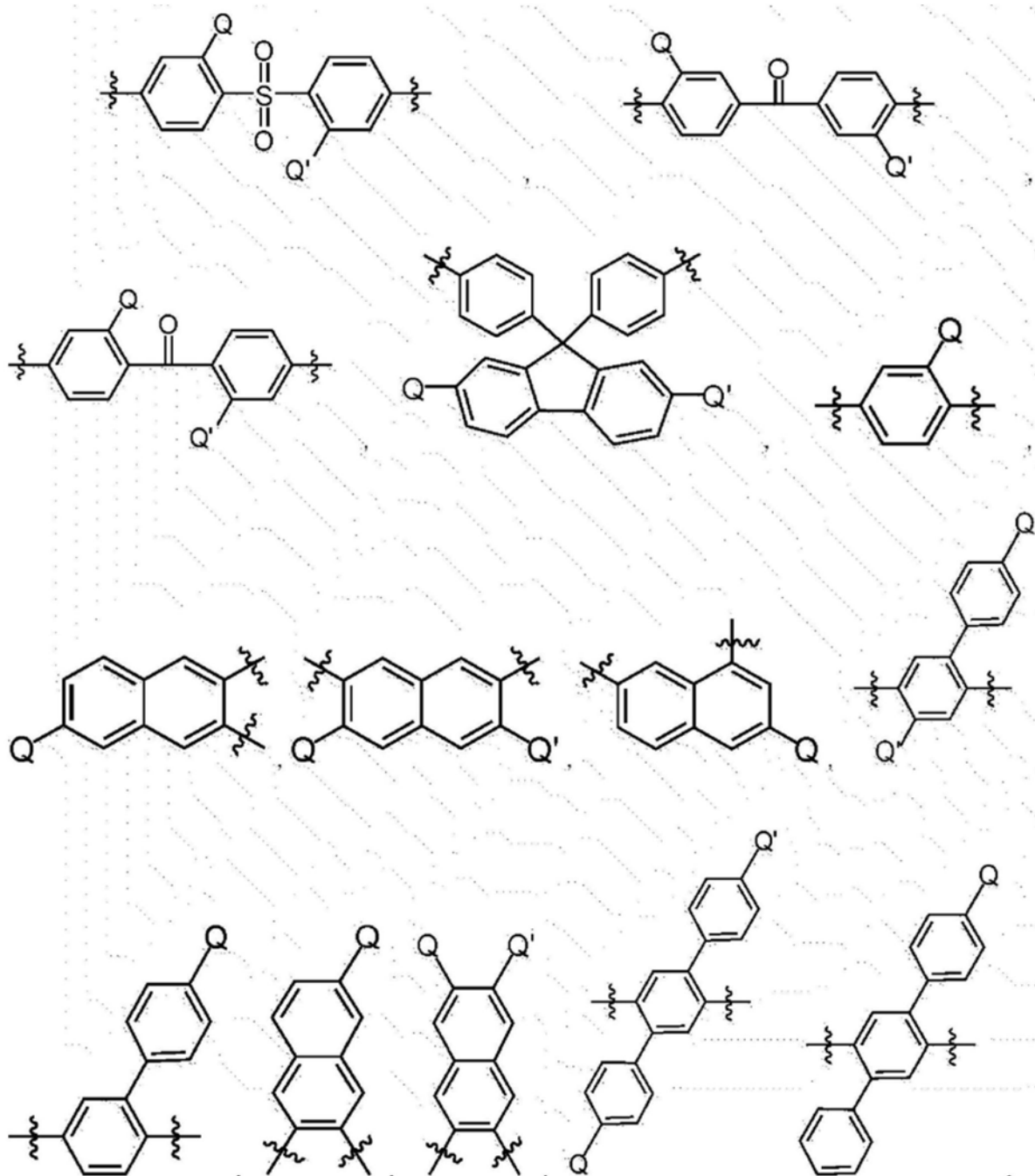
[0114] 根据本申请的一个示例性实施方案,聚合物可以是共聚物,共聚物可以包括例如交替共聚物、嵌段共聚物、无规共聚物和接枝共聚物的结构。例如,根据本申请的一个示例性实施方案的聚合物可以通过进一步包含除了化学式A的重复单元之外的重复单元而是共聚结构。

[0115] 根据本申请的一个示例性实施方案,由化学式2至4表示的重复单元可以是选自下面的结构式的任意一种。

[0116]



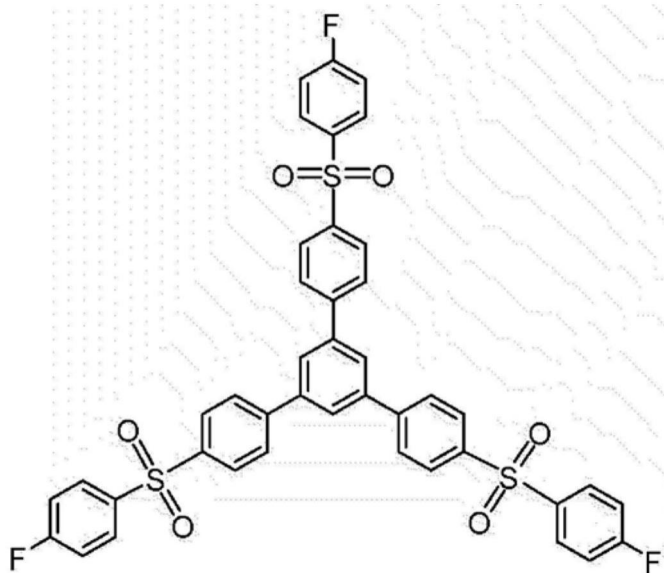
[0117]



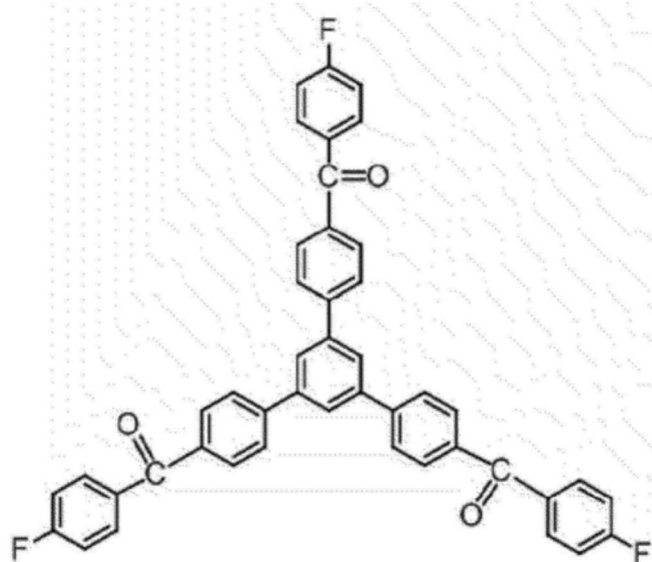
[0118] 此处, Q和Q'彼此相同或不同, 并且可以各自独立地选自氢、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COO}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}^-\text{M}^+$ 和 $-\text{PO}_3^{2-}\text{M}^+$, M可以是钠、钾或锂。

[0119] 根据本申请的一个示例性实施方案, 由化学式1表示的支化剂可以是选自下面的结构式中的任意一种, 并且各个重均分子量如下。

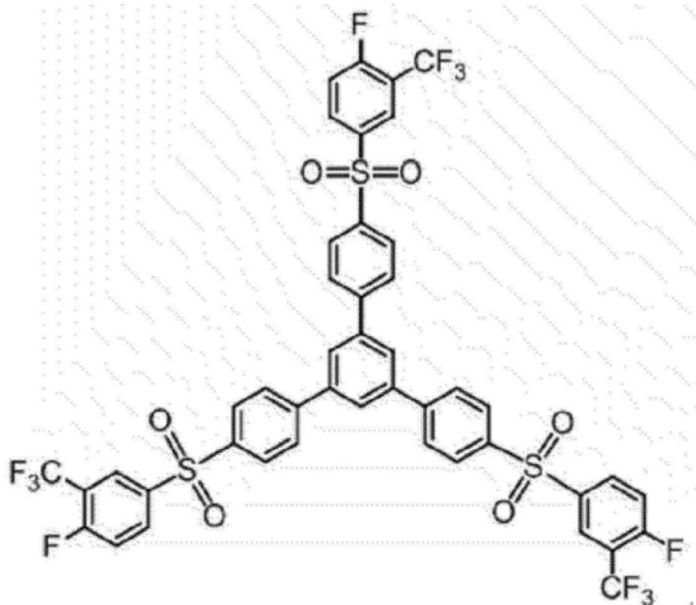
[0120]

[0121] 重均分子量 (M_w) : 约500,000

[0122]

[0123] 重均分子量 (M_w) : 约200,000

[0124]

[0125] 重均分子量 (M_w): 约700,000至800,000

[0126] 如上所示, 由于使用高反应性支化剂, 所以能够制备具有高的分子量和较强的机械性能膜。

[0127] 根据本申请的一个示例性实施方案, 基于聚合物固体含量, 由化学式1表示的支化剂的含量可以为0.5至50重量%, 具体地为1至10重量%。当支化剂的含量在上述范围内时, 分子量会增大, 并且通过形成聚合物的网状结构, 机械性能会加强。

[0128] 根据本申请的一个示例性实施方案, 聚合物的重均分子量可以为5,000以上且5,000,000以下, 具体而言, 为50,000以上且1,000,000以下。当聚合物的重均分子量在所述范围内时, 包含所述聚合物的材料的机械性能不劣化, 并且可以维持聚合物合适的溶解性。

[0129] 此外, 本申请的一个示例性实施方案提供一种包含所述聚合物的电解质膜。

[0130] 根据本申请的一个示例性实施方案, 电解质膜的厚度优选为5至200 μm 的, 更优选为10至100 μm 。当电解质膜的厚度在所述范围内时, 电解质膜可以减少电短路和电解质物质的穿越(cross-over), 并且可以表现出优异的阳离子导电特性。

[0131] 此外, 本申请的一个示例性实施方案提供一种包括所述电解质膜的电池。

[0132] 所述电池可以是燃料电池或氧化还原液流电池。

[0133] 此外, 本申请的一个示例性实施方案提供一种包括所述电解质膜的燃料电池。

[0134] 燃料电池是直接将燃料的化学能转化成电能的能量转换装置。也就是说, 燃料电池使用燃料气体和氧化剂, 采用利用在燃料气体和氧化剂的氧化还原反应的过程中产生的电子产生电力的方法。

[0135] 燃料电池的膜电极组件(MEA)是发生氢气和氧气的电化学反应的部分, 并包括阴极、阳极和电解质膜, 即, 离子导电性电解质膜。

[0136] 当根据本发明的电解质膜用作燃料电池的离子交换膜时, 可以实现上述效果。

[0137] 此外, 本申请的一个示例性实施方案提供一种包括所述电解质膜的氧化还原液流电池。

[0138] 氧化还原液流电池(氧化-还原液流电池)是其中包含在电解溶液中的活性材料被氧化和还原, 因此电池被充电和放电的系统, 并且氧化还原液流电池是一种将存储活性材

料的化学能直接转换成电能的电化学能量储存装置。氧化还原液流电池利用其中当包括具有不同氧化态的活性物质的电解溶液与插入在其间的离子交换膜相遇时,电子被给予和接受,因此电池被充电和放电的原理。通常,氧化还原液流电池由含有电解溶液的罐、其中发生充电和放电的电池单元、用于使电解溶液在罐和电池单元之间循环的循环泵组成,并且电池单元的单电池包括电极、电解质和离子交换膜。

[0139] 当根据本申请的电解质膜用作氧化还原液流电池的离子交换膜时,可以实现上述效果。

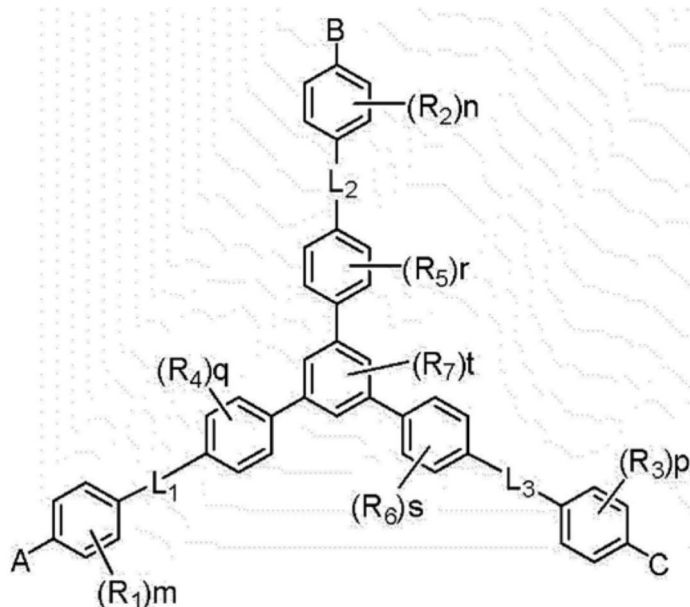
[0140] 此外,本申请的一个示例性实施方案提供一种聚合物的制备方法,包括:

[0141] a) 通过使1,3,5-三苯基苯与二卤素类苯反应制备由下面的化学式1-A表示的支化剂;以及

[0142] b) 通过使所述支化剂与由下面的化学式2-A至4-A表示的单体中的至少一种聚合制备聚合物:

[0143] [化学式1-A]

[0144]



[0145] 在化学式1-A中,

[0146] A至C各自是卤素基团,

[0147] L₁至L₃彼此相同或不同,并且各自独立地是直接键、-SO₂-、-CO-、-O-或-S-,

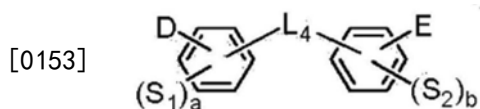
[0148] R₁至R₇彼此相同或不同,并且各自独立地是选自氢、氘、卤素基团、腈基、硝基、羟基、氰基、C₁至C₆₀直链或支链烷基、C₂至C₆₀直链或支链烯基、C₂至C₆₀直链或支链炔基、C₃至C₆₀单环或多环环烷基、C₂至C₆₀单环或多环杂环烷基、C₆至C₆₀单环或多环芳基、C₂至C₆₀单环或多环杂芳基和胺基中的任意一种,上述取代基可以不被取代或被卤素取代,

[0149] m、n、p、q、r和s彼此相同或不同,并且各自独立地是0至4的整数,

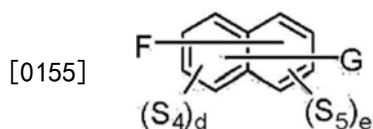
[0150] t是0至3的整数;

[0151] 当m、n、p、q、r、s和t各自是2以上的整数时,R₁至R₇中的多个彼此相同或不同,

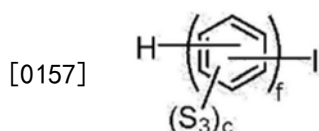
[0152] [化学式2-A]



[0154] [化学式3-A]



[0156] [化学式4-A]



[0158] 在化学式2-A至4-A中,

[0159] D至I是-SH,

[0160] L_4 是选自直接键、 $-CZ_2Z_3-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SiZ_2Z_3-$ 以及取代的或未取代的二价苄基中的任意一种,

[0161] Z_2 和 Z_3 彼此相同或不同,并且各自独立地是选自氢、烷基、三氟甲基($-CF_3$)和苯基中的任意一种,

[0162] S_1 至 S_5 彼此相同或不同,并且各自独立地是选自氢、氘、卤素基团、氰基、腈基、硝基、羟基、取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的杂环烷基、取代的或未取代的环烷基、取代的或未取代的烷氧基、取代的或未取代的烯基、取代的或未取代的甲硅烷基、取代的或未取代的硼基、取代的或未取代的胺基、取代的或未取代的芳基、取代的或未取代的杂芳基、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3^-M^+$ 、 $-COOH$ 、 $-COO^-M^+$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-PO_3H^-M^+$ 和 $-PO_3^{2-}2M^+$ 中的任意一种,且M是第1族元素,

[0163] a至e彼此相同或不同,并且各自独立地是0以上且4以下的整数,并且 $0 \leq d+e \leq 6$,

[0164] f是1以上且5以下的整数。

[0165] 除了A至C之外,化学式1-A的定义可以与上述化学式1的定义相同。

[0166] 除了D至I之外,化学式2-A至4-A的定义可以与上述化学式2至4的定义相同。

[0167] 根据本申请的一个示例性实施方案,在用于制备聚合物的方法中,聚合物包含-S-连接基团,并且该方法可以进一步包括使聚合物中至少一部分-S-连接基团氧化为 $-SO_2-$ 。此处,-S-连接基团指在聚合工艺的过程中,在H从-SH基团(在化学式2-A至4-A中为D至I)脱离的同时形成的-S-连接基团。也就是说,-S-连接基团可以指,由化学式2-A至4-A中的任意一个表示的单体与另一单体或支化剂进行缩聚得到的,由化学式2-A至4-A的任意一个表示的单体的末端基团-SH基团所形成的聚合物链的-S-连接基团。

[0168] 与仅有-S-或-O-包含在聚合物中的情况相比,连接基团 $-SO_2-$ 包含在聚合物中的情况可以表现出连接基团不容易分解并且化学稳定性优异的效果,另外,聚合物中所有的连接基团是 $-SO_2-$ 的情况可以进一步提高化学稳定性。进一步,由此,由于聚合物的分子量变化小,包含所述聚合物的电解质膜可以表现出耐久性优异的效果。

[0169] 根据本申请的一个示例性实施方案,氧化可以利用氧化溶液来进行。氧化溶液可以通过将聚合物骨架的连接基团-S-改变为 $-SO_2-$ 加强化学耐久性。

[0170] 根据本申请的一个示例性实施方案,氧化溶液可以包括酸和过氧化氢。当使用氧化溶液时,因为氧化和酸处理同时进行,所以存在不需要单独的酸处理工艺的优点。

[0171] 所述酸可以是乙酸、硫酸、甲酸等,但不限于此。

[0172] 本申请的一个示例性实施方案提供一种电解质膜的制备方法,该制备方法包括:根据用于制造聚合物的方法制备聚合物;以及

[0173] 利用上述制备的聚合物形成膜。

[0174] 根据本申请的一个示例性实施方案,所述制备方法可以在形成膜之前或之后,将聚合物中至少一部分-S-连接基团氧化为-SO₂-。

[0175] 氧化与上面描述的相同。

[0176] 下文中,将通过实施例更详细地描述本申请。然而,下面的实施例仅用于示例本申请,而本申请的范围不限于此。

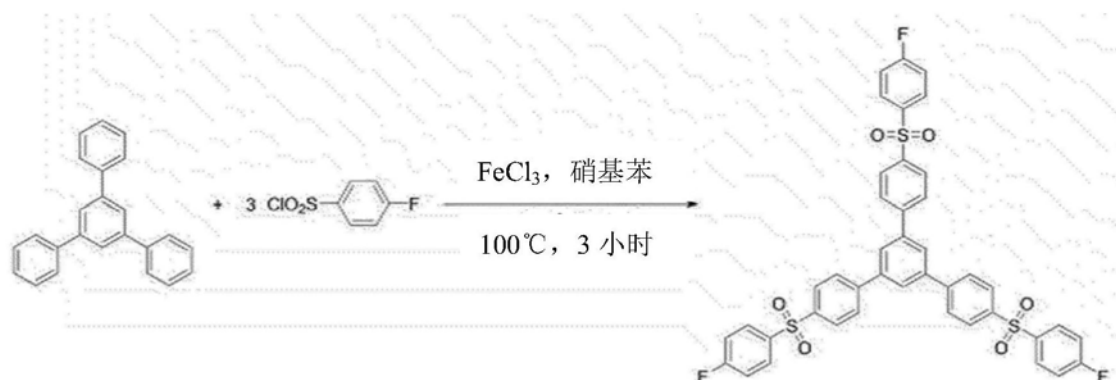
[0177] <制备实施例1>支化剂的制备

[0178] 将1,3,5-三苯基苯(1.5g,4.895mmol)和4-氟苯基磺酰氯(6.7g,34.428mmol)加入到25ml的三颈圆底烧瓶中,然后通过流动氮气产生惰性条件。将温度升高至100℃后,向其中加入硝基苯,随后,向其中缓慢加入FeCl₃,并且将得到的混合物搅拌3小时。将混合物冷却至室温后,倒入甲醇/HCl的混合溶液(50ml/3ml)中,将沉淀物用水洗涤并干燥,从而得到最终的支化剂化合物。

[0179] 制备实施例1的反应式与下面的反应式2相同。

[0180] [反应式2]

[0181]



[0182] 下面的图2示出了支化剂化合物的合成确认结果。

[0183] <制备实施例2>聚合物的制备

[0184] 将6.5595g (1eq,0.02620mol)的4,4'-硫代双苯磺酚、7.0000g (0.583eq,0.01523mol)的2,2'-二磺酸二钠-4,4'-二氟二苯砜、2.6110g (0.392eq,0.01027mmol)的4,4'-二氟二苯砜以及0.4091g (0.02eq,0.5239mmol)的在反应式1中描述的支化剂加入到配置有Dean-Stark设备和冷凝器的500ml圆底烧瓶中,利用83ml的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)和41.5ml的苯,在氮气气氛下使用14.4817g (4eq,0.10479mol)的碳酸钾来引发反应。

[0185] 然后,将反应混合物在140℃温度的油浴中搅拌4小时,苯吸附在Dean-Stark设备的分子筛上,同时回流并被除去,然后将反应温度升高至175℃,进行缩聚反应6小时。

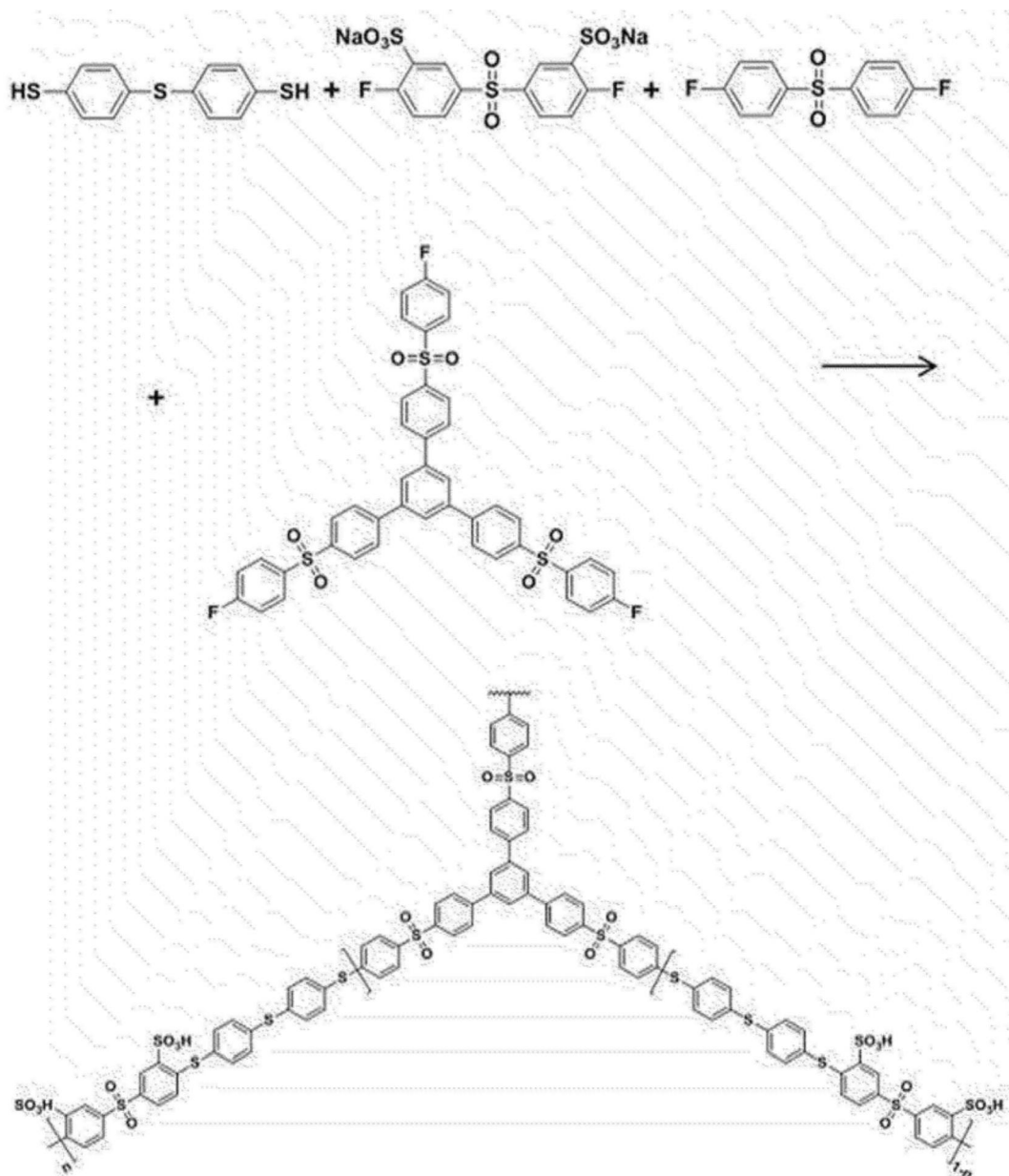
[0186] 反应完成后,将反应物的温度降低至室温,通过向其中加入NMP对反应物进行稀释,然后通过将稀释过的反应物倒入过量的蒸馏水中来从溶剂中分离共聚物,再过滤共聚

物并且在80℃的真空炉中干燥一天以上,从而制备聚合物。聚合物的重均分子量为250,000。

[0187] 制备实施例2的反应式与下面的反应式3相同。

[0188] [反应式3]

[0189]



[0190] <制备实施例3>聚合物电解质膜的制备

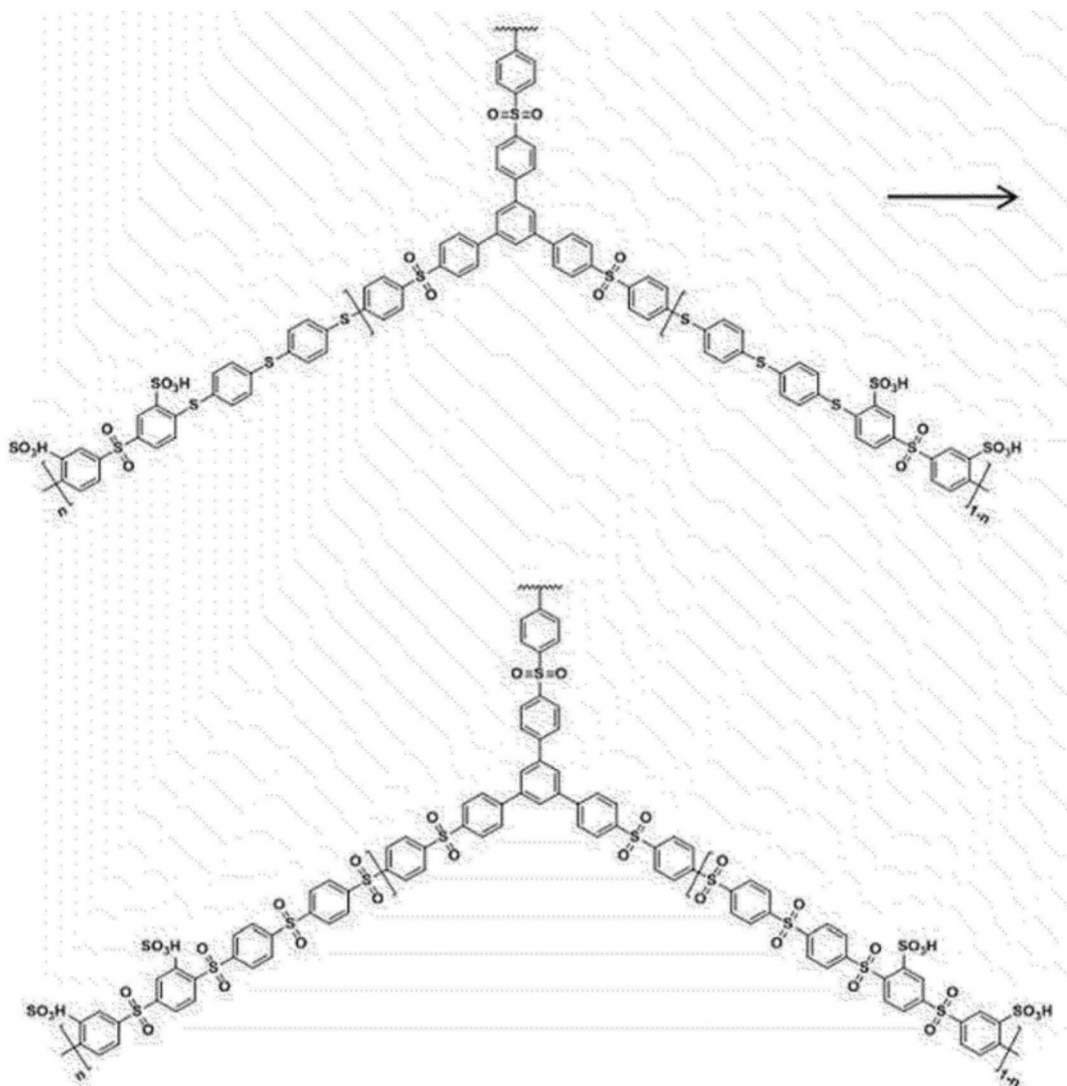
[0191] 将在实施例中制备的氢处理支化的磺化聚合物溶解在NMP中,然后将该溶液用玻璃过滤器(孔径3)过滤来除去污垢等。将滤液中的NMP通过将温度升高至120℃同时向滤液施加10%的真空(w/V)来除去,由此制备约20%(w/V)的溶液。将溶液倒入玻璃基板中,利用刮膜器调节玻璃基板上共聚物溶液的厚度,然后,将玻璃基板上的共聚物溶液在80℃下的真空烘箱中干燥12小时以上,从而制备厚度为50至120μm的聚合物电解质膜。

[0192] <制备实施例4>聚合物电解质膜的氧化

[0193] 将上述制备的聚合物电解质膜浸渍在室温条件下的氧化溶液(乙酸(200ml)、硫酸(5ml)和过氧化氢(5ml)的混合溶液)中一天,从而制备最终的聚(砷)电解质膜。

[0194] 制备实施例4的反应式与下面的反应式4相同。

[0195] [反应式4]



[0196]

[0197] <实验实施例1>电解质膜的特性的评价

[0198] 测量在制备实施例4中制备的聚合物电解质膜在70℃的条件下随着相对湿度的离子交换容量(IEC)和氢离子电导率,测得的图示在图1中。

[0199] 如图1中所示,可以确认,根据本申请的一个示例性实施方案的聚合物比Nafion具有随着相对湿度的提高的更高的氢离子电导率的提高率。特别地,可以确定,在80%以上的较高的相对湿度下,根据本申请的一个示例性实施方案的聚合物比Nafion具有更高的氢离子电导率。

[0200] 因此,根据本申请的一个示例性实施方案的聚合物本身具有耐化学性和较高的机械性能,包含该聚合物的电解质膜具有较高的离子电导率并且可以具有使电池的性能得以改善的效果。

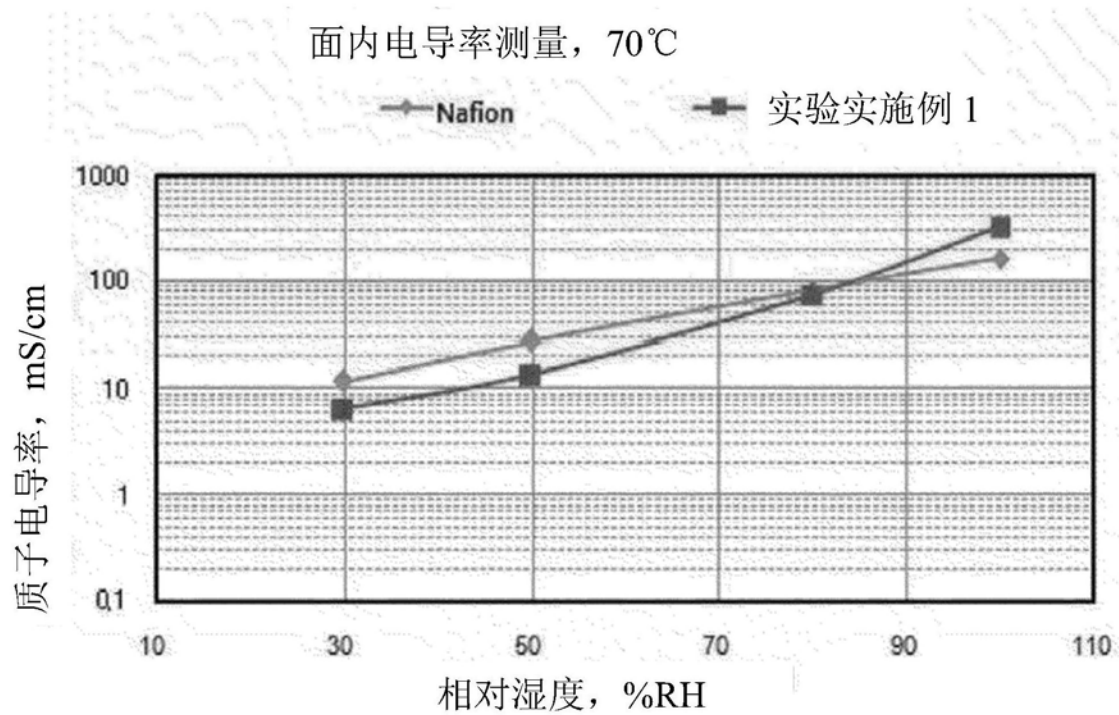


图1

