

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 8/10 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580022427.0

[45] 授权公告日 2009 年 9 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100539282C

[22] 申请日 2005.7.1

[21] 申请号 200580022427.0

[30] 优先权

[32] 2004.7.2 [33] EP [31] 04103145.1

[86] 国际申请 PCT/EP2005/053136 2005.7.1

[87] 国际公布 WO2006/003182 英 2006.1.12

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.31

[73] 专利权人 索尔维公司

地址 比利时布鲁塞尔

[72] 发明人 拉希德·埃尔·穆萨维

罗兰德·马丁

[56] 参考文献

JP1-311132A 1989.12.15

US4217421A 1980.8.12

EP0166015A1 1986.1.2

审查员 刘子晓

[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

代理人 顾晋伟 刘继富

权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图 3 页

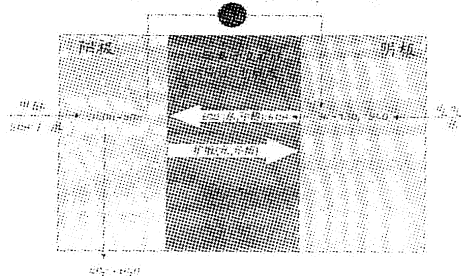
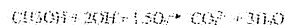
[54] 发明名称

包含离子交换膜的固体碱性燃料电池

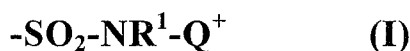
[57] 摘要

本发明提供包含阴离子交换膜的固体碱性燃料电池，所述阴离子交换膜包含经磺酰胺键与载体聚合物结合的二胺或聚胺。二胺或聚胺的至少一个氮原子是季铵化氮原子，用作阴离子交换基团。阴离子交换膜表现出使其适合用于固体碱性燃料电池的有利特性。

由甲醇驱动的固体碱性燃料电池(SAPC)的示意图



1. 一种包含阴离子交换膜的固体碱性燃料电池, 所述阴离子交换膜包含载体聚合物和共价键合到该载体聚合物的式 (I) 的基团:



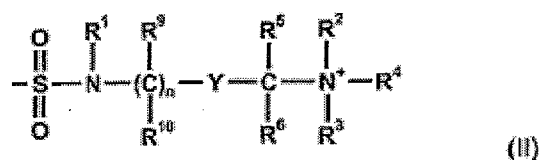
其中

Q^+ 是包含至少一个季铵化氮原子的基团, 和

R^1 是 H 或 C_{1-20} 烷基, 或 R^1 与 Q^+ 中的基团一起形成环, 其中所述环含有 2~10 个碳原子和 1~4 个杂原子,

所述固体碱性燃料电池包含醇作为燃料, 所述醇被氧化,

所述式 (I) 的基团具有下列结构:



其中

Y 是 CR^7R^8 , 其中 R^7 和 R^8 独立地是卤素原子或 C_{1-20} 烷基,

R^1 是 H 或 C_{1-20} 烷基, 或者 R^1 与 R^2 或 R^5 中的一个一起形成环, 其中所述环含有 2~10 个碳原子以及 1~4 个杂原子,

R^2 是 C_{1-20} 烷基, 或者 R^2 与 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^7 或 R^9 中的一个一起形成环, 其中所述环含有 2~10 个碳原子以及 1~4 个杂原子,

R^3 是 C_{1-20} 烷基, 或者 R^3 与 R^2 、 R^6 、 R^8 或 R^{10} 中的一个一起形成环, 其中所述环含有 2~10 个碳原子以及 1~4 个杂原子,

R^4 是 C_{1-20} 烷基,

R^5 是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基, 或者 R^5 与 R^1 、 R^2 、 R^7 或 R^9 中的一个一起形成环, 其中所述环含有 2~10 个碳原子以及任选的 1~4 个杂原子,

R^6 是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基, 或者 R^6 与 R^3 、 R^8 或 R^{10} 中的一个一起形成环, 其中所述环含有 2~10 个碳原子以及任选的 1~4 个杂原子,

每一个 R^9 独立地是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基, 或者 R^9 与 R^2 或 R^5 中的一个一起形成环, 其中所述环含有 2~10 个碳原子以及任选的

1~4 个杂原子，

每一个 R^{10} 独立地是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基，或者 R^{10} 与 R^3 或 R^6 中的一个一起形成环，其中所述环含有 2~10 个碳原子以及任选的 1~4 个杂原子，

n 是 0~4 的整数，

和其中式 (II) 基团中的环结构可以通过 C_{1-4} 亚烷基来桥接。

2. 根据权利要求 1 的固体碱性燃料电池，其中

R^1 是 H 或 C_{1-20} 烷基，

R^2 、 R^3 和 R^4 独立地是 C_{1-20} 烷基，

R^5 和 R^6 是 H，

R^9 或 R^{10} 是 H，和

n 是 0~2 的整数。

3. 根据权利要求 1 或 2 的固体碱性燃料电池，其中 R^7 和 R^8 独立地是 F 或 Cl。

4. 根据权利要求 1 或 2 的固体碱性燃料电池，其中 R^7 和 R^8 独立地是甲基、乙基或丙基。

5. 根据权利要求 1 或 2 的固体碱性燃料电池，其中 $(CR^9R^{10})_n$ 是亚甲基或亚乙基。

6. 根据权利要求 1 或 2 的固体碱性燃料电池，其中载体聚合物包含具有全氟代侧链的全氟化碳链。

7. 根据权利要求 1 或 2 的固体碱性燃料电池，其中载体聚合物包含至少一种芳香烃。

8. 根据权利要求 7 的固体碱性燃料电池，其中载体聚合物包含聚苯并咪唑。

9. 如权利要求 1~8 中任一项所定义的离子交换膜的用途，用作固体碱性燃料电池中的电解质，所述固体碱性燃料电池包含醇作为燃料，所述醇被氧化。

10. 如权利要求 9 的用途，用于产生电。

包含离子交换膜的固体碱性燃料电池

技术领域

本发明涉及包含特定离子交换膜的固体碱性燃料电池。本发明还涉及特别适合于固体碱性燃料电池的一些离子交换膜。

背景技术

近年来，燃料电池技术引起了人们的相当的兴趣。在最简单的情况下，燃料电池包含通过离子传导膜相互隔离的两个导电性电极，反应介质例如氢和氧经集成的气体或液体进料管而被输入。

由于电解质在低于 100℃ 的典型温度下工作，目前用于燃料电池中的大多数聚合物电解质膜是质子交换膜并且基于全氟代磺酸（PFSA）聚合物。这种全氟代磺酸（PFSA）聚合物膜的典型实例是产品 Nafion®，其被广泛地用于燃料电池中。全氟化聚合物的实例在 US3,282,875, US 4,433,082 和 EP 1179548 A1 中有说明。虽然利用这种膜已经获得了一些成功，但是存在成本高以及一些其它缺点。

为了维持良好的导电性，Nafion® 型膜需要气体的湿润和燃料电池中复杂的水处理。在质子交换膜燃料电池（PEMFC）的工作期间，电渗拖曳（EOD）引起阳极侧的膜脱水并因此导致电导率急剧减小。此外，水含量的任意变化将引起膜的膨胀和收缩，这可导致膜-催化剂界面的劣化或者甚至是膜破裂。结果，需要燃料流和氧化剂的有效和充分的湿润。因此，PFSA 膜的一个主要缺点是它们的低电导率以及由此导致的在低湿润作用下和在高温下（大于 90℃）由于失水而引起的不良性能（Chem. Mater. 2003, 15, 4896-4915）。

已经对 PFSA 膜进行了许多改进（“改性 PFSA 膜”）。例如，已经研究了利用无水和低挥发性介质来替代水。其它的途径包括减少膜的厚度、利用吸湿性氧化物纳米颗粒来浸渍膜（Chem. Mater. 2003, 15, 4896-4915）。

作为对 PFSA 的替代, 替代性磺化聚合物膜的研究已经成为另一活跃的领域。作为原材料, 基础聚合物应该具有高的化学和热稳定性。为此已经对两大类聚合物进行了广泛研究。一类是含有无机元素的聚合物, 所述无机元素即在氟聚合物中的氟和聚硅氧烷中的硅。另一类是具有亚苯基主链的芳族聚合物。后一类包括磺化聚砜 (sPSF)、磺化聚醚醚酮 (sPEEK) 和聚苯并咪唑 (PBI)。芳族缩聚物在 *Journal of New Materials for Electrochemical Systems I* (1998), 47-66 和 *Chem. Mater.* 15 (2003), 4896-4915 中有描述。

酸-碱络合代表质子传导膜的研发的又一途径。基础聚合物可以用两性酸来掺杂, 所述两性酸在质子转移中既作为供体又作为受体并因此允许质子迁移。 H_3PO_3 -掺杂的 PBI 在过去的几年中受到了极大的关注 (*Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 3 (2000) 345-349)。

辐射接枝是制备离子交换膜的另一种可能途径。为了制备用于燃料电池以及其它电化学应用的聚合物离子交换膜, 对辐射接枝的研究已经进行了许多年。

在燃料电池中直接使用甲醇作为燃料用于推进车辆和其它目的是一种具有吸引力选择。但是直接甲醇燃料电池 (DMFC) 技术还远不能令人满意, 主要是因为 (1) 甲醇氧化催化剂的低活性和高成本以及 (2) 用于已知燃料电池中的离子传导膜的缺点。大多数膜具有大的甲醇渗透 (crossover) 率, 导致可以实现的工作电压大量降低。由于混合的阴极电势, 这不仅导致燃料的浪费而且导致能量效率和电池性能显著降低。此外, 阳极催化剂通常活性不足, 导致高的阳极超电势损失。当直接使用甲醇时 Nafion® 型膜的主要缺点是高的甲醇渗透率 (*Chem. Mater.* 2003, 15, 4896-4915)。

电催化剂在碱性介质中在阴极侧和阳极侧都具有高得多的活性, 这是众所周知的。

固体碱性燃料电池 (SAFC), 特别是具有固体聚合物作为电解质的固体碱性燃料电池在各种应用中表现出极佳的前景。除了更高活性

的催化剂使得可以避免在一些环境下使用昂贵的贵金属之外, SAFC 没有与电极和电解质 CO_2 中毒有关的缺点。

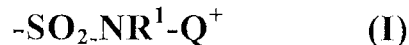
但是 SAFC 的离子交换膜需要许多特性。其中, 需要良好的力学阻力、尺寸稳定性、化学稳定性(特别是抗碱和醇)、良好的导电性(离子交换能力)以及低渗透性, 以减少燃料渗透。

现有技术的 SAFC, 例如 Agel et al.(2001) Journal of Power Source 101, 267 中所述, 没有在这些所需的特性之间表现出令人满意的折衷。

本发明的目的在于开发特性可以调整以在各种应用中在上述所需特性之间达到最佳折衷的 SAFC。

发明内容

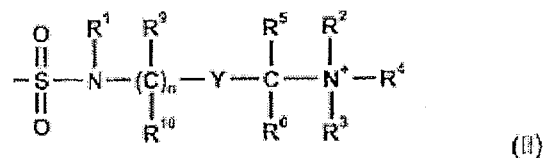
因此本发明涉及一种包含离子交换膜的固体碱性燃料电池, 所述离子交换膜包含载体聚合物和共价键合到该载体聚合物的式(I)的基团:



其中 Q^+ 是包含至少一个季铵化氮原子的基团, R^1 是 H 或 C_{1-20} 烷基, 或 R^1 与 Q^+ 中基团一起形成环, 其中所述环含有 2~10 个碳原子以及任选的至多 4 个杂原子。

令人惊讶地发现, 部分由于基团(I)和非常多载体聚合物之间的键的多样性, 根据本发明的 SAFC 最适合于实现各种应用所需的特性。

优选的是, 固体碱性燃料电池包含阴离子交换膜, 所述阴离子交换膜包含载体聚合物和共价键合到该载体聚合物的式(II)的基团:



其中

Y 是 C_{6-10} 芳基、杂芳基或 CR^7R^8 , 其中 R^7 是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基, 或者 R^7 与 R^2 、 R^5 或 R^8 中的一个一起形成环, R^8 是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基, 或者 R^8 与 R^3 、 R^6 或 R^7 中的一个一起形成环, 由 R^7

或 R^8 形成的每一个环含有 2~10 个碳原子以及任选的 1~4 个杂原子，杂芳基含有 5~10 个环原子，

R^1 是 H 或 C_{1-20} 烷基，或者 R^1 与 R^2 或 R^5 中的一个一起形成环，其中环含有 2~10 个碳原子以及 1~4 个杂原子，

R^2 是 C_{1-20} 烷基，或者 R^2 与 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^7 或 R^9 中的一个一起形成环，其中环含有 2~10 个碳原子以及 1~4 个杂原子，

R^3 是 C_{1-20} 烷基，或者 R^3 与 R^2 、 R^6 、 R^8 或 R^{10} 中的一个一起形成环，其中环含有 2~10 个碳原子以及 1~4 个杂原子，

R^4 是 C_{1-20} 烷基，

R^5 是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基，或者 R^5 与 R^1 、 R^2 、 R^7 或 R^9 中的一个一起形成环，其中环含有 2~10 个碳原子以及任选的 1~4 个杂原子，

R^6 是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基，或者 R^6 与 R^3 、 R^8 或 R^{10} 中的一个一起形成环，其中环含有 2~10 个碳原子以及任选的 1~4 个杂原子，

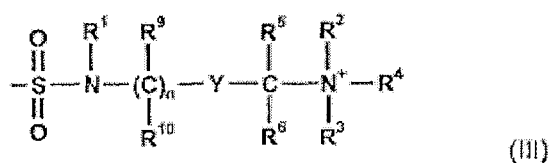
每一个 R^9 独立地是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基，或者 R^9 与 R^2 或 R^5 中的一个一起形成环，其中环含有 2~10 个碳原子以及任选的 1~4 个杂原子，

每一个 R^{10} 独立地是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基，或者 R^{10} 与 R^3 或 R^6 中的一个一起形成环，其中环含有 2~10 个碳原子以及任选的 1~4 个杂原子，

n 是 0~4 的整数，

和其中式 (II) 基团的环结构可以通过 C_{1-4} 亚烷基来桥接。

本发明还涉及阴离子交换膜，所述阴离子交换膜包含载体聚合物和共价键合到该载体聚合物的式 (III) 的基团：



其中

Y 是 C_{6-10} 芳基、杂芳基或 CR^7R^8 ，其中 R^7 是卤素原子或 C_{1-20} 烷

基, 或者 R^7 与 R^2 、 R^5 或 R^8 中的一个一起形成环, R^8 是卤素原子或 C_{1-20} 烷基, 或者 R^8 与 R^3 、 R^6 或 R^7 中的一个一起形成环, 由 R^7 或 R^8 形成的每一个环含有 2~10 个碳原子以及任选的 1~4 个杂原子, 杂芳基含有 5~10 个环原子,

R^1 是 H 或 C_{1-20} 烷基, 或者 R^1 与 R^2 或 R^5 中的一个一起形成环, 其中环含有 2~10 个碳原子以及 1~4 个杂原子,

R^2 是 C_{1-20} 烷基, 或者 R^2 与 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^7 或 R^9 中的一个一起形成环, 其中环含有 2~10 个碳原子以及 1~4 个杂原子,

R^3 是 C_{1-20} 烷基, 或者 R^3 与 R^2 、 R^6 、 R^8 或 R^{10} 中的一个一起形成环, 其中环含有 2~10 个碳原子以及 1~4 个杂原子,

R^4 是 C_{1-20} 烷基,

R^5 是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基, 或者 R^5 与 R^1 、 R^2 、 R^7 或 R^9 中的一个一起形成环, 其中环含有 2~10 个碳原子以及任选的 1~4 个杂原子,

R^6 是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基, 或者 R^6 与 R^3 、 R^8 或 R^{10} 中的一个一起形成环, 其中环含有 2~10 个碳原子以及任选的 1~4 个杂原子,

每一个 R^9 独立地是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基, 或者 R^9 与 R^2 或 R^5 中的一个一起形成环, 其中环含有 2~10 个碳原子以及任选的 1~4 个杂原子,

每一个 R^{10} 独立地是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基, 或者 R^{10} 与 R^3 或 R^6 中的一个一起形成环, 其中环含有 2~10 个碳原子以及任选的 1~4 个杂原子,

n 是 0~4 的整数,

和其中式 (III) 基团的环结构可以通过 C_{1-4} 亚烷基来桥接, 前提是如果 $R^7 = R^8$ 则 R^7 和 R^8 不是甲基和乙基。

这些膜的特征在于, 它们在 β 位 (R^7) 没有氢。它们在碱性介质中表现出优异的抵抗性。对于这些膜, 建议在一些环境下避免对应于属于未取代的甲基哌嗪类的胺的基团。

C_{6-10} 芳基是未取代或取代的芳环体系, 例如苯基、萘基等。芳环

体系包含至少 6 个并且不超过 10 个环原子。优选芳环体系包含 6 个环原子。 C_{6-10} 芳基可以利用 1~3 个取代基例如 C_{1-6} 烷基和/或卤素来取代。优选的取代基是甲基、乙基、F 或 Cl。

术语“杂芳基”是指具有 5~10 个环原子的任选取代的芳族杂环。芳族杂环可具有 1~4、优选 1~3 个杂原子 (N、S 和/或 O)。所述杂环可包含可稠合的 1 或 2 个芳环。优选的杂芳基具有 5~7 个环原子，更优选 5 或 6 个环原子。适当的实例包括吡啶基、吡嗪基、哒嗪基、吡唑基、咪唑基、噻唑基、噁唑基、哌啶基、哌嗪基、吗啉基、吡啶基等。芳族杂环可以用 1~3 个取代基例如 C_{1-6} 烷基和/或卤素来取代。优选的取代基是甲基、乙基、F 或 Cl。

C_{1-20} 烷基可以是支化的或非支化的，优选的是 C_{1-10} 烷基，更优选的是 C_{1-5} 烷基。 C_{1-20} 烷基包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等。术语烷基包括 3~7 个碳原子的环烷基，例如环丙基、环丁基、环己基、环庚基等。烷基可以是取代的或未取代的。可能的取代基包括卤素（例如氟、氯、溴和碘）和芳基。

优选的烷基是甲基、乙基、丙基和异丙基，更优选甲基和乙基，最优选甲基。

表述“ R^x 与 R^y 一起形成环”是指如下情况：两个残基 R^x 和 R^y 在分子中稠合形成环状结构，所述环状结构由 R^x 、 R^y 和同一分子中其它原子组成。通常，环状结构是 4~14 元环结构，即环状结构具有至少 4 个但不超过 14 个环原子。优选的是，环状结构具有至少 5 个但不超过 8 个环原子，更优选环状结构具有 5 个或 6 个环原子。包括双环和三环结构。 R^x 和 R^y 一起优选是亚烷基，该亚烷基中一个碳原子可以用杂原子 (N、S 或 O，优选 N) 来取代。式 (II) 部分中的环结构可以通过 C_{1-4} 亚烷基来桥接。

n 是 0~4 的整数，优选 0~3，最优选 n 是 0、1 或 2。每一个 R^9 独立地是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基，或者 R^9 与 R^2 或 R^5 中的一个一起形成环，每一个 R^{10} 独立地是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基，或者 R^{10}

与 R^3 或 R^6 中的一个一起形成环,由 R^9 和 R^{10} 形成的每一个环含有 2~10 个碳原子以及任选的 1~4 个杂原子。优选的取代基 R^9 和 R^{10} 是 H、甲基、乙基、丙基或卤素。 $(CR^9R^{10})_n$ 的实例包括亚甲基、亚乙基、亚丙基或亚丁基。

Y 可以是任选取代的 C_{6-10} 芳基或杂芳基,例如亚苯基、吡啶基等。优选的是, Y 是用 1、2、3 或 4 个烷基例如甲基或乙基取代的亚苯基。作为替代方案, Y 可以是 CR^7R^8 , 其中 R^7 是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基, 或者 R^7 与 R^2 、 R^5 或 R^8 中的一个一起形成环, R^8 是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基, 或者 R^8 与 R^3 、 R^6 或 R^7 中的一个一起形成环, 由 R^7 或 R^8 形成的每一个环含有 2~10 个碳原子以及任选的 1~4 个杂原子,

在特定的实施方案中, R^1 是 H 或 C_{1-20} 烷基,

R^2 、 R^3 和 R^4 独立地是 C_{1-20} 烷基,

R^5 和 R^6 是 H,

R^9 或 R^{10} 是 H,

Y 是 C_{6-10} 芳基、杂芳基或 CR^7R^8 , 其中 R^7 和 R^8 独立地是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基, 和

n 是 0~2 的整数。

出人意料地还发现, 如果季铵基和氯磺酰基之间的链在 β 碳原子处缺酸性氢原子, 则所产生的阴离子交换膜表现出甚至更加改进的特性。

在一个实施方案中, 基团 Y 因此是 C_{6-10} 芳基或杂芳基或 CR^7R^8 , 其中 R^7 和 R^8 独立地是卤素原子或 C_{1-20} 烷基。在一个实施方案中, Y 是 CR^7R^8 , R^7 和 R^8 独立地是 F 或 Cl。在另一个实施方案中, Y 是 CR^7R^8 , R^7 和 R^8 独立地是甲基、乙基或丙基。

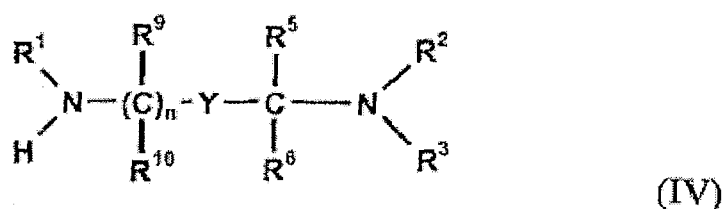
通过氯磺化可以容易地获得根据本发明的阴离子交换膜的前体, 氯磺化可应用于广泛的各种已知聚合物(“载体聚合物”), 例如通过将载体膜浸没到过量的氯磺酸的 1,2-二氯乙烷溶液中。

作为替代方案, 可以通过直接共聚或缩聚适当的官能化单体来获得具有优异结构控制的卤代磺酰基前体聚合物。利用本领域技术人员

公知的技术例如挤出或溶液浇铸工艺可将该前体聚合物形成为膜。

然后通过接触具有适当二胺或聚胺的聚合物而使卤代磺酰基官能团胺化，产生氨磺酰结构。在另一步骤中，随后将膜暴露于过量的烷基卤化物下使其季铵化。有利的是，以 OH 形式来使用阴离子交换膜，OH 形式可以通过在碱例如 NaOH 或 KOH 水溶液中调节膜而获得。

适当的二胺或聚胺可以直接从式 (II) 的结构中衍生。例如，适当的二胺或聚胺具有下式 (IV)：



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 、Y 和 n 定义与上文中一样。

用于引入铵阳离子部位的二胺或聚胺的特征在于，存在至少一个与磺酰基官能团反应的伯（或仲，根据 R^1 而定）胺基团以及存在至少一个叔胺基团（在最后的步骤中被季铵化）。

优选的是，离子交换膜中的季铵基团是“可再生的”、稳定的季铵基团，也就是说，使降解变成烷基 R^2 、 R^3 、 R^4 作为醇而损失。通过利用烷基化试剂例如 $\text{R}^4\text{-Cl}$ 或 $\text{R}^4\text{-Br}$ 或 $\text{R}^4\text{-I}$ 来处理，烷基的这种损失是可逆的，其中 R^4 是烷基，优选甲基或乙基。结构选择的一般策略是使 C-N 键（季 N 和 $\text{C}\alpha$ 之间的键）的断裂最小化，确保铵基对载体聚合物的永久结合。选择甲基作为与铵连接的最稳定的侧链（pending）烷基。可以利用下列类型的优选二胺或聚胺来获得稳定的季铵基团：

- α -(二甲基氨基)- β , β -二烷基- ω -氨基烷基（例如 (2)）
- 2-烷基-4- ω 氨基烷基-N,N-二甲基氨基苯甲基和 2,6-二烷基-4-氨基-N,N-二甲基氨基苯甲基（例如 (3)）
- 1-甲基哌嗪，由烷基在 2 位和/或 6 位来单和/或二取代（例如 (1)），(4))
- 1-(ω -氨基烷基) 哌嗪，由烷基在 2 位和/或 6 位来单和/或二取代

(例如(6)), 2个铵基/连接

- “桥接的氨基哌嗪”, 具体例如(9), 产生2个铵基/连接
- 1-甲基-4-(ω -氨基烷基)-3,5-烷基(单,二)哌嗪(例如(5))
- 1-甲基(或H)-2,6-烷基(单,二,三或四)-4-氨基哌啶(例如(7))
- “桥接的氨基哌啶”, 具体例如(8)
- 1-甲基-3-氨基吡咯烷, 任选地在2位和/或5位烷基取代, 例如

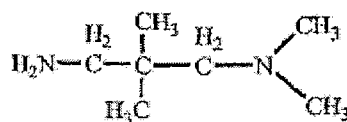
(11)

- 4-(ω -氨基烷基)吗啉, 任选地在3位和/或5位烷基取代, 例如

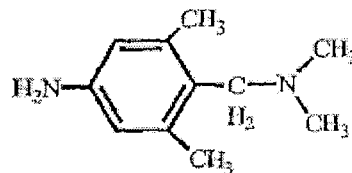
(12)

- “氮杂-氮基金刚烷”, 具体例如(10)

这些类型的二胺或聚胺的具体实例是下列化合物(2)~(12):



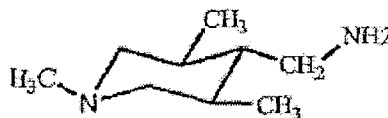
N,N,2,2-四甲基-1,3-丙二胺 (2)



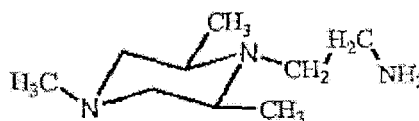
2,6-二甲基-4-氨基-N,N-二甲基苯甲基胺 (3)



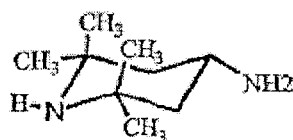
1,2,6-三甲基哌嗪 (4)



1,3,5-三甲基-4-氨基甲基哌啶 (5)



1,3,5-三甲基-4-(2-氨基乙基)哌嗪 (6)



4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶

(7)



3-氨基奎宁环

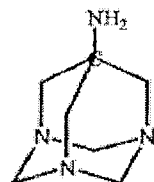
(8)

(1-氮杂-双环[2.2.2]-3-氨基壬烷)



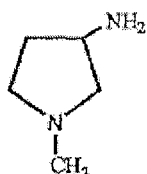
1,4-二氮杂-双环[2.2.2]-3-氨基辛烷

(9)



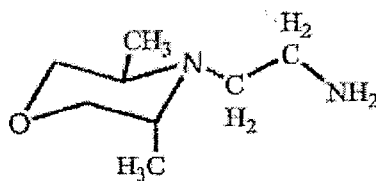
1,3,5-三氮杂-三环[3.3.1.1*3,7*]癸-3-基胺

(10)



3-氨基-1-甲基吡咯烷

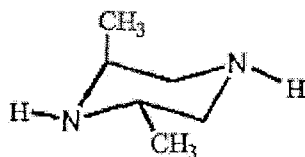
(11)



4-(2-氨基乙基)2,6-二甲基吗啉

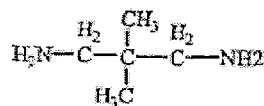
(12)

在另一个优选实施方案中，离子交换膜具有交联的膜结构，使得机械性能和尺寸稳定性（膨胀）得到改进。可以通过利用包括一定比例的伯（或仲）二胺或聚胺的稳定二胺或聚胺的适当混合物来获得交联。非限定性实例是下列化合物（13）和（14）。



2,6-二甲基哌嗪

(13)



2,2-二甲基-1,3-丙二胺

(14)

在二胺或聚胺与磺酰基官能团反应之后，可以利用通常的烷基化试剂使所产生的氨磺酰中的叔氨基季铵化。适当的烷基化试剂是烷基卤化物，例如烷基氯、烷基碘等。优选 C_{1-3} 烷基卤化物，最优选甲基碘和甲基氯。

通常，优选使用聚胺，因为它们产生每单位体积具有更高密度的交换位点的离子交换膜。这在 SAFC 中特别有用，因为更高密度的交换位点可以补偿与质子交换膜中质子活动性比较而言 OH^- 离子较差的活动性。

使用聚胺还允许在膜与聚胺反应的同时使膜成为网状。

根据本发明，可以使用现有技术中公知的各种载体聚合物。术语“载体聚合物”表示薄膜形式的聚合物。式 (I)、(II) 或 (III) 的基团共价连接到载体聚合物。有时，在现有技术中，术语载体聚合物用于包括磺酸、卤代磺酰基或磺酰基的反应前体。这些磺酸、卤代磺酰基或磺酰基可以转化为氨磺酰基。在本申请中，术语“载体聚合物”用于尚未包含这种磺酸、卤代磺酰基或磺酰基的聚合物，除非另有说明或者可从上下文推断。通过使载体聚合物氯磺化可以容易地引入磺酸、卤代磺酰基或磺酰基。

在第一实施方案中，载体聚合物包含具有氟代侧链的氟化碳链。优选载体聚合物包含具有全氟代侧链的氟化碳链。这种第一实施方案的载体聚合物实例包括但不限于碳氟乙烯基醚聚合物，例如在 US 专利 3,282,875 中公开的那些。其它的实例包括交联的磺酸氟化离聚物，

例如在 EP 1 179 548 A1 中公开的那些。在 US 专利 No. 4,433,082 中公开了包含具有全氟代侧链的全氟化碳链的其它类型载体聚合物。这种聚合物可包含结构 $[-CF_2-CF_2-]$ 和/或 $[-CF_2-CF_2-O-]$ 。全氟化载体聚合物的已知实例是可以市购的 Nafion® 型的聚合物, 例如 Nafion® 117。适当的载体聚合物还包括全氟代磺酸(PFSA)聚合物, 如在 Li et al. (2003) Chem. Mater. 15, 4896 – 4915 中所公开。

在第二实施方案中载体聚合物包含多种聚烯烃。实例包括但不限于包含双取向膜的 PP、LDPE、LLDPE 和 HDPE。

在第三实施方案中, 载体聚合物包含一种或多种芳香烃, 优选芳族缩聚物。芳香烃提供大批成本低并且可市购的聚合物。适当的实例是聚苯撑硫(PPS)或聚苯醚(PPO)。其它实例包括聚(4-苯氧基苯甲酰-1,4-亚苯基)(PPBP)、聚醚醚酮(PEEK)、芳族聚砜(PSF)、聚苯并咪唑例如聚(2,2'-m-亚苯基)-5,5'-二-苯并咪唑(PBI)或聚苯并噁唑和聚苯并噻唑。根据本发明, 可以使用聚砜(PSU)或聚醚砜(PES)、聚醚酮(PEK)、聚醚醚酮(PEEK)或聚醚醚酮酮(PEEKK)、聚苯并咪唑(PBI)、聚酰亚胺(PI)、聚亚苯基(PP)、聚(4-苯氧基苯甲酰-1,4-亚苯基)(PPBP)和刚性棒状聚(p-亚苯基)(PP), 以及其它聚合物例如苯撑硫(PPS)、聚苯醚(PPO)、聚吡咯(PBZ)、聚苯硫醚(polythiophenylene)、聚苯喹喔啉和聚磷腈。在 Li et al. (2003) Chem. Mater. 15, 4896 – 4915 中公开了适当的芳族聚合物和缩聚物, 通过引用将其并入本文。在 Savadogo (1998) Journal of New Materials for Electrochemical Systems 1, 47–66 中公开了其它的芳族载体聚合物。

在第四实施方案中, 载体聚合物是辐射接枝的膜基材。辐射接枝基本上允许由两种完全不同的材料来形成杂化材料。例如, 聚四氟乙烯(PTFE)是一种因其在许多至高达到高温的环境下的稳定性而知名的氟聚合物, 但其是疏水并且非离子性传导的。苯乙烯磺酸是亲水的酸性单体。由这两种组分组成的接枝共聚物产生机械性强、不可溶、亲水的离子交换膜。在辐射接枝过程中, 一种或多种单体在电离辐射的辅助下与基础聚合物膜反应。在接枝步骤之后, 新形成的聚合物容易被磺化。

一种最常用的接枝单体是通常加入二乙烯基苯作为交联剂的苯乙烯。还可以利用同时的和预先的辐射接枝技术由氟化乙丙烯 (FEP) 来制备膜。利用预辐射接枝技术可以使氟代聚合物例如 PTFE、FEP、四氟乙烯-全氟代烷氧基乙烯基醚 (PFA) 和乙烯四氟乙烯 (ETFE) 与苯乙烯或 α,β,β -三氟苯乙烯反应。其它的辐射接枝膜在例如 Horsfall et al. (2002) *European Polymer Journal* 38, 1671-1682; Huslage et al. (2002) *Electrochimica Acta* 48, 247-254 或 WO 95/07553 A2 中有描述。这些辐射接枝膜通过引用并入本文。

在特定的实施方案中, 载体聚合物是非磺化的聚合物。适当的非磺化聚合物包括非磺化的上述芳族聚合物和辐射接枝的聚合物以及非芳族聚合物例如聚烯烃。聚烯烃的实例是聚乙烯和聚丙烯。

本发明还涉及上述实施方案的任意组合。

根据本发明的固体碱性燃料电池包含两个电极和如上文所限定的阴离子交换膜。优选的是, 碱性燃料电池的电极是通过如下方法来制作的: 湿制作接着烧结的方法, 或通过将组件卷起并压实成电极结构的干制作方法。电极通常由在多孔导电扩散层之上的亲水催化层组成 (分别均匀分布燃料和氧化剂), 多孔导电扩散层又结合到通常为金属的集电器。当电极结构由通过例如双层制作技术获得的几个层构成时, 可以发现将获得最佳结果。

与质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 和直接甲醇燃料电池 (DMFC) 类似, 需要在两侧加入特定的“电极粘合剂” (或“墨水”) (参见 “Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications”, Vol. 3, chapter 43 “Principles of MEA preparation”, solubilized ionomers, and electrode ink formulation)。这种特定的粘合剂 (阴离子交换离聚物必须与这种特定类型的燃料电池的膜、催化剂和燃料类型相适应。对于 AEM, 粘合剂必须在 SAFC 工作条件下是化学稳定的以及在燃料电池介质中不可溶。

对于非氟化载体以及苯乙烯接枝的部分氟化载体, 适当的粘合剂是通过利用三甲胺的氨基化从而季铵化的乙烯苯甲基氯 (VBC) 和苯乙烯

的聚合物。

对于全氟化载体（例如源自 AEM 的 Nafion），粘合剂可以通过以下类似于 AEM 制备中使用的程序来制备。通过应用 EP 1,004,615 的方法或通过直接应用由 μ -乳液或乳液聚合所产生的前体（磺酰氟）水乳液的氨基化来制备溶液。利用适当的二胺混合物可以引入微交联。

选择 SAFC 膜电极组件（MEA）的结构，以允许电的产生。元件的最佳选择（具体是膜、催化剂类型和催化剂层结构、扩散层结构、粘合剂）可以变化，但是与 DMFC 或 PEMFC 可能大不相同。

通常，催化剂是用于燃料电池式的电池的高效催化剂，即它是有效氧化特定燃料的催化剂。优选的是，阴极催化剂是高效 O_2 -还原催化剂。优选的是，阳极催化剂是高效 H_2 -氧化催化剂。更优选的是，阳极催化剂能够有效氧化醇例如甲醇、乙醇和/或乙二醇。

对于催化剂，起点可以是 DMFC 型材料：沉积在 C 粉末上的 Pt/Ru(1:1)（阳极），用于阴极的负载在 C 粉末上的 Pt。但是出于费用原因（非贵金属）和为了改进活性，可以考虑替代方案的催化剂材料。例如，这种替代方案可以是基于 Ni、Ag 或 Mn 的催化剂。可以从 AFC 经验导出其它的途径（McLean et al., Int. J. Hydrogen Energy 27 (2002), 507- 526 “An assessment of alkaline fuel cell technology”, p. 512)。

优选的是，离子交换膜的离子交换能力（IEC，称为干膜） >1.8 毫当量/立方厘米（meq/cc），更优选 >2.0 meq/cc。

与 DMFC 中常用的膜相比，优选减少 SAFC 中离子交换膜的厚度。干膜的厚度优选 $<175\mu m$ ，更优选 $<125\mu m$ ，最优选 $<100\mu m$ 。

令人惊讶地发现，SAFC 中醇的存在在一定环境下对膜施加了高度稳定化效果（铵基的屏蔽）。因此，优选的燃料是醇，更优选燃料是甲醇、乙醇或乙二醇。燃料优选是液体燃料。

在固体碱性燃料电池（SAFC）中，由于反应产物例如草酸或 CO_2 的中和而净消耗了氢氧离子。通常以可控的方式将醇的水溶液（例如乙二醇或甲醇）在阳极输入燃料电池中，其中所述醇的水溶液中已加入碱（例如 NaOH、KOH 或 Na_2CO_3 ），优选碱/醇的化学计量比为 2:

1. 此外,产生的草酸钠(或碳酸盐)通常从阳极除去(作为液态排放流:水,草酸盐或碳酸盐,未转化的燃料)。阴极侧通常需要外部湿润空气进料,因为水作为发生氧还原的反应物而被消耗;其它的原因是电渗拖曳(EOD:氢氧离子穿过膜)以及可能存在的膜的湿润要求。从阴极排放的流可包含氮、未转化的氧、水蒸气。

燃料电池通常在至少-20℃的温度下运行,优选至少 0℃,更优选至少 20℃,最优选至少 40℃。运行期间最大温度通常为 80℃,优选 70℃,最优选 60℃。可以以任意的方式结合温度的上限和下限,以产生优选的范围。

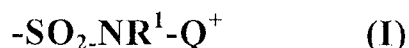
通常,当在环境温度和空气氧化剂流(非加压系统)以及供给 2M 醇溶液的条件下运行时,本发明的燃料电池能够产生至少 25mW/cm² 的最大功率密度,更优选至少 50mW/cm² 的最大功率密度,最优选至少 70mW/cm² 的最大功率密度。

碱性燃料电池的一般理解是,如果在阴极进料气体流中存在任意的二氧化碳,则它们不能工作。现已发现,通过阴离子交换膜来替代用于典型 AFC 中的液体电解质克服了由于空气进料中的 CO₂ 和由醇燃料的阳极氧化反应所产生的 CO₂ 而导致的电解质的逐渐碳酸盐化和电极失效。令人惊讶的是,在 SAFC 工作模式中还发现,当适当地使用所选载体聚合物时,醇渗透(cross-over)显著减少。

本发明还涉及如上文所定义的阴离子交换膜的用途,用作固体碱性燃料电池中的电解质。在另一方面,本发明涉及如上文所定义的阴离子交换膜在固体碱性燃料电池中的用途,用于产生电。关于本发明固体碱性燃料电池的上述优选实施方案加以必要的变更即适用于根据本发明的用途。

还发现,具有共价键合到特定载体聚合物的季铵基的离子交换膜作为固体碱性燃料电池中的固体电解质非常有用。

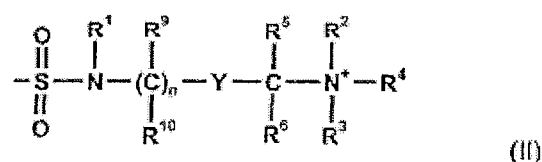
因此,本发明的另一个方面是单官能阴离子交换膜,其包含非氟化载体聚合物以及共价键合到该非氟化载体聚合物的式(I)的基团:



其中 Q^+ 是包含至少一个季铵化氮原子的基团, R^1 是 H 或 C_{1-20} 烷基, 或 R^1 与 Q^+ 中基团一起形成环, 其中所述环含有 2~10 个碳原子以及 1~4 个杂原子。

当用于本文中时, 术语“单官能”意味着膜是没有显著的阳离子交换功能的阴离子交换膜。优选的是, 单官能阴离子交换膜基本没有阳离子交换功能, 最优选它没有阳离子交换功能。因此, 本发明的膜与包含阴离子交换部分和阳离子交换部分的双官能离子交换膜不同。

优选的是, 单官能阴离子交换膜包含共价键合到非氟化载体聚合物的式 (II) 的基团:



其中

Y 是 C_{6-10} 芳基、杂芳基或 CR^7R^8 , 其中 R^7 是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基, 或者 R^7 与 R^2 、 R^5 或 R^8 中的一个一起形成环, R^8 是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基, 或者 R^8 与 R^3 、 R^6 或 R^7 中的一个一起形成环, 由 R^7 或 R^8 形成的每一个环含有 2~10 个碳原子以及任选的 1~4 个杂原子, 杂芳基含有 5~10 个环原子,

R^1 是 H 或 C_{1-20} 烷基, 或者 R^1 与 R^2 或 R^5 中的一个一起形成环, 其中环含有 2~10 个碳原子以及 1~4 个杂原子,

R^2 是 C_{1-20} 烷基, 或者 R^2 与 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^7 或 R^9 中的一个一起形成环, 其中环含有 2~10 个碳原子以及 1~4 个杂原子,

R^3 是 C_{1-20} 烷基, 或者 R^3 与 R^2 、 R^6 、 R^8 或 R^{10} 中的一个一起形成环, 其中环含有 2~10 个碳原子以及 1~4 个杂原子,

R^4 是 C_{1-20} 烷基,

R^5 是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基, 或者 R^5 与 R^1 、 R^2 、 R^7 或 R^9 中的一个一起形成环, 其中环含有 2~10 个碳原子以及任选的 1~4 个杂原子,

R^6 是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基, 或者 R^6 与 R^3 、 R^8 或 R^{10} 中的一

R^3 是 C_{1-20} 烷基, 或者 R^3 与 R^2 、 R^6 、 R^8 或 R^{10} 中的一个一起形成环, 其中环含有 2~10 个碳原子以及 1~4 个杂原子,

R^4 是 C_{1-20} 烷基,

R^5 是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基, 或者 R^5 与 R^1 、 R^2 、 R^7 或 R^9 中的一个一起形成环, 其中环含有 2~10 个碳原子以及任选的 1~4 个杂原子,

R^6 是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基, 或者 R^6 与 R^3 、 R^8 或 R^{10} 中的一个一起形成环, 其中环含有 2~10 个碳原子以及任选的 1~4 个杂原子,

每一个 R^9 独立地是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基, 或者 R^9 与 R^2 或 R^5 中的一个一起形成环, 其中环含有 2~10 个碳原子以及任选的 1~4 个杂原子,

每一个 R^{10} 独立地是 H、卤素原子或 C_{1-20} 烷基, 或者 R^{10} 与 R^3 或 R^6 中的一个一起形成环, 其中环含有 2~10 个碳原子以及任选的 1~4 个杂原子,

n 是 0~4 的整数,

和其中式 (III) 基团的环结构可以通过 C_{1-4} 亚烷基来桥接, 前提是如果 $R^7 = R^8$ 则 R^7 和 R^8 不是甲基和乙基。

在该实施方案中, 载体聚合物可以全氟化、部分氟化或不氟化。

这些膜特别有用。关于固体碱性燃料电池的上述优选实施方案加以必要的变更即适用于本发明的阴离子交换膜。

本文上述各种实施方案可以相互结合。

本发明燃料电池在碱性介质中具有高稳定性。基于氨磺酰键的高稳定性以及将磺酰卤素基团引入到各种聚合物膜中的大的灵活性, 所选的二胺或聚胺可以结合并烷基化 (例如甲基化), 以产生具有最佳载体结构的 AEM's (例如苯乙烯接枝的部分氟化聚合物, PE, 芳香烃聚合物例如 PSU, PEEK, PI, Nafion 系列, PBZ 等)。本文所述的膜表现出优异的离子交换能力 (IEC)、低的燃料渗透率以及在碱性介质中优异的稳定性。它们作为利用醇例如甲醇或乙二醇作为燃料的燃料电池中的阴离子交换膜是特别有用的。

本发明还涉及一种用于生产根据本发明的离子交换膜的方法，该方法起始于由非氟化载体聚合物构成的膜，所述聚合物具有 SO_2R^2 基团，在该方法中，式 $(\text{I}') \text{NR}^1\text{H}-\text{Q}^+$ 的物质与所述聚合物的 SO_2R^2 基团反应以产生式 $(\text{I}) -\text{SO}_2\text{NR}^1-\text{Q}^+$ 的基团，其中 R^1 是 H 或 C_{1-20} 烷基， R^2 是卤素原子， Q^+ 是包含至少一个季铵化氮原子的基团。

由根据本发明方法获得的膜特别适合于 SAFC。但是它们可以具有不同的应用。

具体地，在根据本发明的方法中，膜可以是扁平的或呈管状。该方法特别适合生产管状膜。

在本方法的优选实施方案中，基团 (I') 与 SO_2R^2 基团的反应在可控条件下进行，使得反应仅在膜的表面部分中进行，所述表面部分具有膜总厚度的至多 30%、优选 20%、最优选 10% 的总厚度。表面部分的总厚度是指膜的两侧的表面层的厚度总和，如果两侧均与式 (I') 的物质反应的话。优选仅仅一侧反应。推荐所述可控条件包括通过使用适当溶剂来使反应动力学变慢。

优选的是，在该实施方案中，进一步将膜与强碱例如 NaOH 接触，从而将剩余部分膜的未反应的 SO_2R^2 基团转化为 SO_3H 阳离子交换基团。结果是膜至少具有阴离子表面层和阳离子层，阴离子层具有膜总厚度的至多 30% 的厚度。这种膜可用于分离多价阳离子和质子。

附图说明

图 1 说明 SAFC 的原理。展示了在甲醇作为在液体燃料的情况下的基本反应。产生从阴极侧到阳极侧的氢氧离子通过阴离子交换膜的通量。因此，EOD 与扩散传输过程相反，减少了净渗透通量。

为了比较，图 2 表示利用质子交换膜 (PEM) 的 DMFC 的图解，阐明一种根本不同的工作方式。

图 3 说明根据本发明的膜在碱性介质中的稳定性。

具体实施方式

下面非限定性的实施例将进一步阐述本发明。

实施例 1: N,N,2,2-四甲基-1,3-丙二胺 - ETFE-g-St 载体

利用苯乙烯/二乙烯基苯 (3%vol) 的混合物通过辐射接枝来改性 50 μ m 的 ETFE 膜, 至高达到 50%w 的接枝度。

接枝的共聚物 ETFE-g-St (50%w) 然后进行下列处理:

1. 将膜浸没到大量过量的 5%vol 氯磺酸 (CAS) 的 1,2-二氯乙烷溶液中来氯磺化。反应在 60 $^{\circ}$ C 下进行 4 小时。

2. 在室温下利用二乙醚来萃取未反应的 CSA。

3. 通过将膜与大量过量的 5%vol N,N,2,2-四甲基-1,3-丙二胺的乙腈溶液接触来胺化氯磺酰官能团, 反应在 60 $^{\circ}$ C 下进行 16 小时。

4. 在 60 $^{\circ}$ C 下利用 (1) 1N NaOH 溶液、(2) 乙醇来连续洗涤胺化的膜。

5. 通过将膜暴露于甲基氯在乙腈/水 (90/10 vol%) 混合物中的大量过量的 1M 溶液中来最终季铵化, 反应在 60 $^{\circ}$ C 下进行 16 小时。

6. 用 (1) 乙醇、(2) 去矿物质水来洗涤膜。在室温下将其保存在 1%w 的 NaCl 水溶液中。

实施例 2: N,N,2,2-四甲基-1,3-丙二胺 - ETFE-g-St 载体

利用苯乙烯/二乙烯基苯 (3%vol) 的混合物通过辐射接枝来改性 30 μ m 的 ETFE 膜, 至高达到 42%w 的接枝度。

接枝的共聚物 ETFE-g-St (42%w) 然后进行下列处理:

1. 将膜浸没到大量过量的 5%vol 氯磺酸 (CAS) 的 1,2-二氯乙烷溶液中来氯磺化。反应在 60 $^{\circ}$ C 下进行 2 小时。

2. 在室温下利用二乙醚来萃取未反应的 CSA。

3. 通过将膜与大量过量的 5%vol 的 N,N,2,2-四甲基-1,3-丙二胺的乙腈溶液接触来胺化氯磺酰官能团, 反应在 60 $^{\circ}$ C 下进行 6 小时。

4. 在 60 $^{\circ}$ C 下利用 (1) 1N NaOH 溶液、(2) 乙醇来连续洗涤胺化的膜。

5. 通过将膜暴露于甲基氯在乙腈/水 (90/10 vol%) 混合物中的大

量过量的 1M 溶液中来最终季铵化，反应在 60℃下进行 16 小时。

6. 用 (1) 乙醇、(2) 去矿物质水来洗涤膜。在室温下将其保存在 1%w 的 NaCl 水溶液中。

实施例 3: N-甲基哌嗪 - ETFE-g-St 载体

利用苯乙烯/二乙烯基苯 (3%vol) 的混合物通过辐射接枝来改性 30μm 的 ETFE 膜，至高达到 42%w 的接枝度。

接枝的共聚物 ETFE-g-St (42%w) 然后进行下列处理：

1. 将膜浸没到大量过量的 5%vol 的氯磺酸 (CAS) 的 1,2-二氯乙烷溶液中来氯磺化。反应在 60℃下进行 2 小时。

2. 在室温下利用二乙醚来萃取未反应的 CSA。

3. 通过将膜与大量过量的 5%vol 的 N-甲基哌嗪的乙腈溶液接触来胺化氯磺酰官能团，反应在 60℃下进行 16 小时。

4. 在 60℃下利用 (1) 1N NaOH 溶液、(2) 乙醇来连续洗涤胺化的膜。

5. 通过将膜暴露于甲基氯在乙腈/水 (90/10 vol%) 混合物中的大量过量的 1M 溶液中来最终季铵化，反应在 60℃下进行 16 小时。

6. 用 (1) 乙醇、(2) 去矿物质水来洗涤膜。在室温下将其保存在 1%w 的 NaCl 水溶液中。

实施例 4: N,N-二甲基-1,3-丙二胺 - LDPE 载体

80μm LDPE 膜在下列条件下进行氯磺化：将膜在 1,2-二氯乙烷中在 70℃下溶胀 24 小时。然后将 10×10cm 的膜样品置于 2.5L 的玻璃反应器中。将样品完全浸没在 1.5L 的被气态 SO₂ 和 Cl₂ 饱和的 1,2-二氯乙烷中。在反应过程中通过连续输入气体来维持这种饱和。

引发剂通过使过氧化氢与分散在磷酸中的 2-丁酮反应来制备。在利用 CaCO₃ 中和之后，在 1,2-二氯乙烷中将分离的有机相稀释到 1%v。

在搅拌下，分别以 10mL/h 的速度输入自由基引发剂溶液和助催化剂溶液 (环烷酸钴 53%w 的石油溶剂溶液，在 1,2-二氯乙烷中稀释到 2%v)

温度维持在 10~20℃。8 小时后反应终止。

利用 1,2-二氯乙烷、接着用乙醇彻底洗涤氯磺化的 LDPE 膜。膜没有降解的迹象。

氯磺化的 LDPE 膜然后进行下列处理:

1. 通过将膜与大量过量的纯 N,N -二甲基-1,3-丙二胺接触来胺化氯磺酰官能团, 反应在 60°C 下进行 16 小时。

2. 在 60°C 下利用 (1) 1N NaOH 溶液、(2) 乙醇来连续洗涤胺化的膜。

3. 通过将膜暴露于甲基氯的大量过量的 2M 乙腈溶液中来最终季铵化, 反应在 60°C 下进行 16 小时。

4. 用 (1) 乙醇、(2) 去矿物质水来洗涤膜。在室温下将其保存在 1%w 的 NaCl 水溶液中。

实施例 5: N,N -二甲基-1,3-丙二胺 - Hyflon[®]离子前体载体

Hyflon[®]离子前体是四氟乙烯和全氟代-5-磺酰氟-3-氧杂-1-戊烯的共聚物。

160 μ m Hyflon[®]离子前体膜 (氟化磺酰基 EW900) 进行下列处理:

1. 通过将膜与大量过量的纯 N,N -二甲基-1,3-丙二胺接触来胺化氟化磺酰基官能团, 反应在 60°C 下进行 1 小时。

2. 在 60°C 下利用 (1) 1N NaOH 溶液、(2) 乙醇来连续洗涤胺化的膜。

3. 通过将膜暴露于甲基氯在乙腈/水 (90/10 vol%) 混合物中的大量过量的 1M 溶液中来最终季铵化, 反应在 60°C 下进行 16 小时。

4. 用 (1) 乙醇、(2) 去矿物质水、(3) 1%w 的 NaCl 来洗涤膜 16 小时。在室温下将其保存在 1%w 的 NaCl 水溶液中。

实施例 6: N,N -二甲基-1,3-丙二胺 - ETFE-g-St 载体

利用苯乙烯/二乙烯基苯 (3%vol) 的混合物通过辐射接枝来改性 50 μ m 的 ETFE 膜, 至高达到 50%w 的接枝度。

接枝的共聚物 ETFE-g-St (50%w) 然后进行下列处理:

1. 将膜浸没到大量过量的 5%vol 的氯磺酸 (CAS) 的 1,2-二氯乙烷溶液中来氯磺化。反应在 60°C 下进行 4 小时。

2. 在室温下利用二乙醚来萃取未反应的 CSA。

3. 通过将膜与大量过量的 5%vol 的 N,N-二甲基-1,3-丙二胺的乙腈溶液接触来胺化氯磺酰官能团, 反应在 60℃ 下进行 16 小时。

4. 在 60℃ 下利用 (1) 1N NaOH 溶液、(2) 乙醇来连续洗涤胺化的膜。

5. 通过将膜暴露于甲基氯在乙腈/水 (90/10 vol%) 混合物中的大量过量的 1M 溶液中来最终季铵化, 反应在 60℃ 下进行 16 小时。

6. 用 (1) 乙醇、(2) 去矿物质水来洗涤膜。在室温下将其保存在 1%w 的 NaCl 水溶液中。

实施例 7: N,N-二甲基-1,3-丙二胺-ETFE-g-St 载体

利用苯乙烯/二乙烯基苯 (3%vol) 的混合物通过辐射接枝来改性 30μm 的 ETFE 膜, 至高达到 42%w 的接枝度。

接枝的共聚物 ETFE-g-St (42%w) 然后进行下列处理:

1. 将膜浸没到大量过量的 5%vol 的氯磺酸 (CAS) 的 1,2-二氯乙烷溶液中来氯磺化。反应在 60℃ 下进行 4 小时。

2. 在室温下利用二乙醚来萃取未反应的 CSA。

3. 通过将膜与大量过量的 5%vol 的 N,N-二甲基-1,3-丙二胺的乙腈溶液接触来胺化氯磺酰官能团, 反应在 60℃ 下进行 16 小时。

4. 在 60℃ 下利用 (1) 1N NaOH 溶液、(2) 乙醇来连续洗涤胺化的膜。

5. 通过将膜暴露于甲基氯在乙腈/水 (90/10 vol%) 混合物中的大量过量的 1M 溶液中来最终季铵化, 反应在 60℃ 下进行 16 小时。

6. 用 (1) 乙醇、(2) 去矿物质水来洗涤膜。在室温下将其保存在 1%w 的 NaCl 水溶液中。

实施例 8: 三乙胺-ETFE-g-VBC 载体

利用乙烯基苯甲基氯 (30%vol) 和二乙烯基苯 (3%vol) 在乙醇中的混合物通过辐射接枝来改性 50μm 的 ETFE 膜, 至高达到 50%w 的接枝度。

然后使膜与大量过量的三乙胺水溶液接触来将氯苯甲基官能团

($-\text{CH}_2\text{Cl}$) 改性为 $-\text{CH}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_3)^+$ 官能团。最后在 60°C 下将膜浸入到 NaCl 10g/l 的水溶液中。

以下列方法测定在实施例 1~8 中制备的膜的离子交换能力 (IEC)、水的吸收、电阻以及在碱性介质中的稳定性:

●离子交换能力

通过 (1) 0.5M 的 NaOH 溶液、(2) 去矿物质水和 (3) 0.6M 的 NaCl 去矿物质水溶液来相继平衡膜。在膜平衡中的 NaCl 溶液中 OH^- 离子的定量分析使得能够测定离子交换能力: $\text{IEC} = n_{\text{OH}^-} / m_d$ (meq/g)。
 n_{OH^-} : 存在于溶液中的 mmol OH^- 离子; m_d : 干膜的重量。通过将重量 EIC 乘以干膜密度来计算基于体积的 EIC。

●水的吸收

在 20°C 下在利用去矿物质水平衡时膜所吸收的水的重量 (Cl^- 反离子)。水的吸收表示为 $\text{g}_{\text{水}}/\text{g}_{\text{干膜}}$ 。

●碱性介质中的稳定性

对比膜在单纯的 2M 氢氧化钠、2M 氢氧化钠和 1M 甲醇的混合物或者 2M 氢氧化钠和 1M 乙二醇的混合物中保持 1、3 或 6 天之前和之后的离子交换能力。

结果在下表和图 3 中示出。

表 1: 膜的特性

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8
IEC (meq/g)	1.6	1.5	1.3		0.9	1.6	1.6	1.6
IEC (meq/cc)	2.1	2.1	1.8		1.9	2.1	2.2	2.2
厚度 (μm)	100	55	55	80	160	100	55	75
电阻 (NaCl , 1%w, 20°C) ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	2.2	1.0	1.0	1.8	2.8	1.5	0.9	1.7
电阻 (NaOH , 1N, 20°C) ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	0.23	0.1	0.1			0.19	0.1	0.20
电导率 (NaOH , 1N, 20°C) (mS/cm)	44	55	55			50	55	38

表 2: 在碱性介质中膜的稳定性, 60°C - IEC(meq/g)

处理		实施例 - IEC (meq/g)					
		6	1	7	2	3	8
无		1.6	1.5	1.6	1.5	1.3	1.6
NaOH 2M	1 天	1.6	1.4	1.4	1.5	1.8	1.5
	3 天	1.4	1.4	1.2	1.4	0.5	1.4
	6 天	0.8	1.4	0.7	1.4	0.4	1.1
NaOH 2M, CH ₃ OH 1M	1 天	1.6	1.5	1.4	1.5	0.7	1.5
	3 天	1.5	1.4	1.3	1.5	0.3	1.4
	6 天	1.3	1.3	1.0	1.4	0.2	1.2
NaOH 2M, (CH ₂ OH) ₂ 1M	1 天	1.5	1.5	1.4	1.5	0.7	1.5
	3 天	1.5	1.4	1.4	1.5	0.3	1.4
	6 天	1.2	1.4	1.0	1.4	0.2	1.4

表 2 和图 3 表明, 与 N,N-二甲基-1,3-丙二胺 (实施例 6 和 7) 以及 N-甲基哌嗪 (实施例 3) 相比, 利用 N,N,2,2-四甲基-1,3-丙二胺 (实施例 1 和 2) 制备的阴离子交换膜表现出改进的稳定性。实施例 8 的现有技术的膜在 NaOH 中的稳定性以及离子电导率均次于实施例 1 和 2 (本发明)。

还表明甲醇或乙二醇的存在对阴离子交换膜的稳定性具有有利效果 (表 2)。

由甲醇驱动的固体碱性燃料电池(SAFC)的图示原理

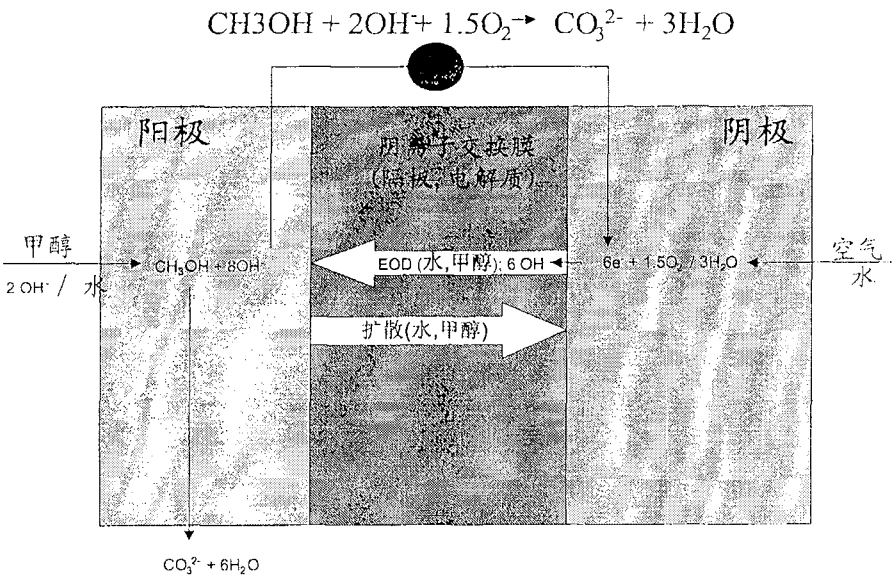


图1

直接甲醇燃料电池(DMFC)的图示原理

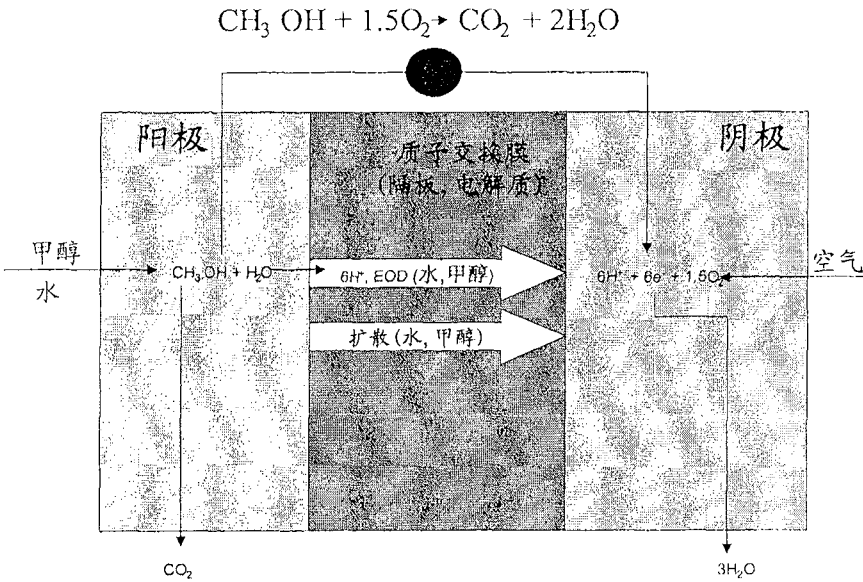


图2

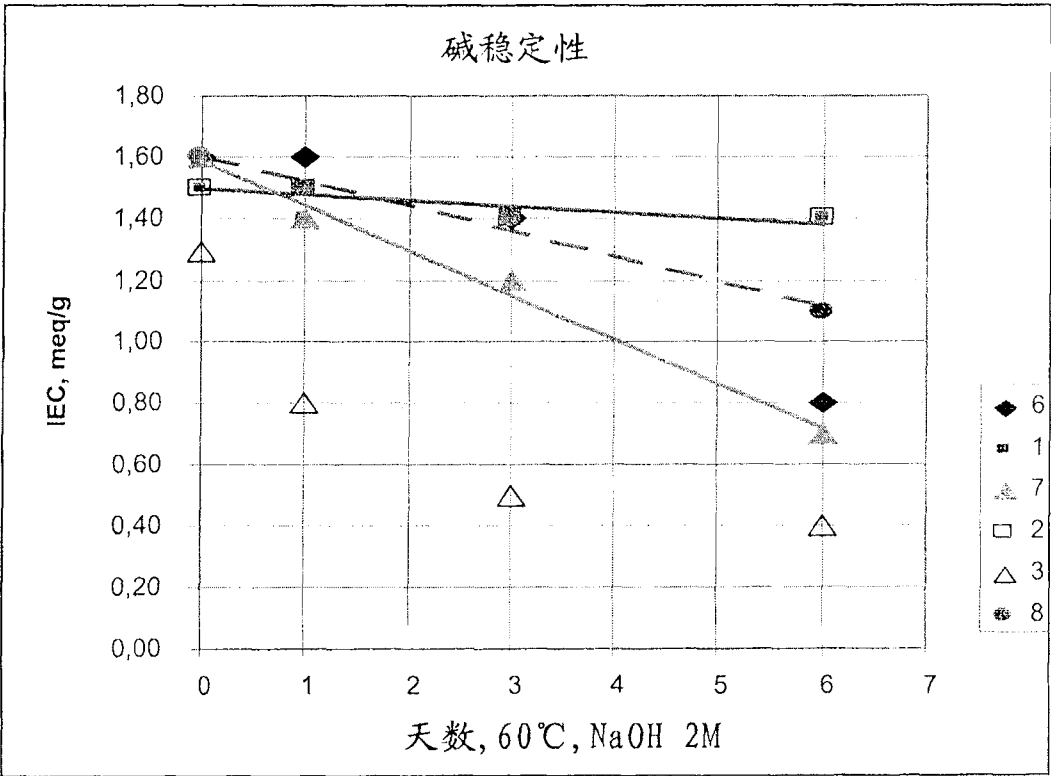


图3