



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113851683 B

(45) 授权公告日 2023. 10. 20

(21) 申请号 202110999989.1

JP 2008288097 A, 2008.11.27

(22) 申请日 2021.08.27

KR 1022848540000 B1, 2021.07.30

(65) 同一申请的已公布的文献号

US 2006078774 A1, 2006.04.13

申请公布号 CN 113851683 A

US 2010158818 A1, 2010.06.24

(43) 申请公布日 2021.12.28

审查员 张欣琳

(73) 专利权人 重庆大学

地址 400044 重庆市沙坪坝区沙正街174号

(72) 发明人 魏子栋 王建川 袁伟 李莉

(51) Int. Cl.

H01M 8/1072 (2016.01)

C08G 61/12 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 2000212305 A, 2000.08.02

JP 2005044548 A, 2005.02.17

JP 2005044550 A, 2005.02.17

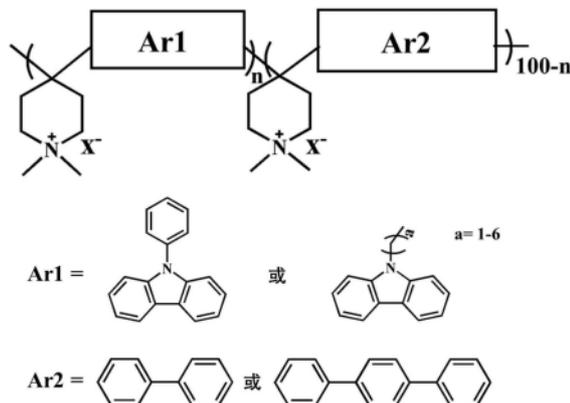
权利要求书4页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

一种咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜制备方法,属于燃料电池技术领域;本发明首次提出将咪唑类芳基引入芳烃与哌啶酮的聚合物主链中,由于咪唑类芳基中苯环不具备内旋转功能,能够有效降低燃料电池催化剂的苯基吸附效应,从而提高燃料电池性能。本发明制备的阴离子交换膜不仅具有优秀的机械稳定性,而且具有优异的OH⁻电导率(高达204.8mS/cm@90℃);在80℃、1M KOH溶液中浸泡2100h,电导率损失仅3%,表现出极高的耐碱性能;用本发明制备的阴离子交换膜装配到燃料电池上,峰值功率密度高达1.72W/cm²,同时能保持100h的寿命;本发明方法简单易行,生产成本低廉,采用本发明制备的阴离子交换膜可以应用于碱性燃料电池、电解水、二氧化碳催化还原等领域。



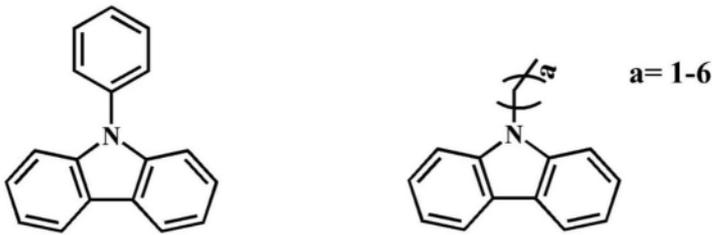
1. 一种咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜的制备方法,其特征在于具体制备方法如下:

(1)、在常温条件下,首先将Ar1和Ar2单体按照5:95~50:50的摩尔比例溶解在二氯甲烷中,形成均相或非均相溶液;然后,再向二氯甲烷溶液中加入N-甲基-4-哌啶酮单体,搅拌溶解,Ar1和Ar2单体之和与N-甲基-4-哌啶酮单体的摩尔比为1:1~1.2,溶液中所有单体之和的浓度为10~50wt%;

(2)、在-4℃~4℃环境下,向步骤(1)的溶液中依次滴加三氟乙酸和三氟甲基磺酸,其中三氟乙酸、三氟甲基磺酸和溶液中二氯甲烷的体积比为1~3:5~10:5~10,然后在该温度下反应8~24h;反应结束后,将溶液倒入1~3M KOH溶液中得到絮状聚合物,用去离子水洗涤多次后,加入1M的碳酸钾溶液,在60~80℃条件下放置5~12h,过滤后用去离子水洗涤几次,得到的聚合物在60℃真空环境下干燥24h后备用;

(3)、将步骤(2)干燥后的聚合物在50~80℃下溶于极性溶剂中,溶液中的聚合物浓度为3~10wt%,然后降至室温,向溶解中加入聚合物质量1~3倍的碘甲烷,并在室温条件下反应12~48h,反应结束后,将聚合物溶液滴加到乙酸乙酯中沉淀,并用乙酸乙酯多次洗涤,放置于50~60℃真空条件下干燥12~24h得到阴离子交换树脂;最后,将阴离子交换树脂溶解于极性溶液中,形成浓度为3~10wt%的阴离子交换树脂均相溶液,将其直接浇铸在玻璃板上,于60~80℃下放置8~24h烘干成膜,在1M KOH、80℃下浸泡12~48h,60℃下干燥2~5h,随后将膜取出放置于50℃真空环境中保存备用,制备氢氧根形式的咪唑类聚芳烃哌啶的阴离子交换膜;

步骤(1)中,所述Ar1的化学结构式为以下的一种或多种:



所述Ar2的化学结构式为以下的一种或多种:



步骤(3)所述的极性溶剂为N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、二甲亚砜中的一种或多种。

2. 一种咪唑类聚芳烃哌啶的阴离子交换膜的制备方法,其特征在于具体制备方法如下:

(1)、在常温条件下,首先将N-乙基咪唑和对三联苯单体按照5:95的摩尔比例溶解在二氯甲烷中,形成均相或非均相溶液;然后,再向二氯甲烷溶液中加入N-甲基-4-哌啶酮单体,搅拌溶解,N-乙基咪唑和对三联苯单体之和与N-甲基-4-哌啶酮单体的摩尔比为1:1,溶液中所有单体之和的浓度为10wt%;

(2)、在-4℃环境下,向步骤(1)的溶液中依次滴加三氟乙酸和三氟甲基磺酸,其中三氟

乙酸、三氟甲基磺酸和溶液中二氯甲烷的体积比为1:5:10,然后在该温度下反应8h;反应结束后,将溶液倒入1M KOH溶液中得到絮状聚合物,用去离子水洗涤多次后,加入1M的碳酸钾溶液,在60℃条件下放置12h,过滤后用去离子水洗涤几次,得到的聚合物在60℃真空环境下干燥24h后备用;

(3)、将步骤(2)干燥后的聚合物在50℃下溶于极性溶剂中,溶液中的聚合物浓度为3wt%,然后降至室温,向溶解中加入聚合物质量1倍的碘甲烷,并在室温条件下反应12h,反应结束后,将聚合物溶液滴加到乙酸乙酯中沉淀,并用乙酸乙酯多次洗涤,放置于50℃真空条件下干燥12h得到阴离子交换树脂;最后,将阴离子交换树脂溶解于极性溶液中,形成浓度为3wt%的阴离子交换树脂均相溶液,将其直接浇铸在玻璃板上,于60℃下放置8h烘干成膜,在1M KOH、80℃下浸泡12h,60℃下干燥2h,随后将膜取出放置于50℃真空环境中保存备用,制备氢氧根形式的咪唑类聚芳烃哌啶的阴离子交换膜。

3. 一种咪唑类聚芳烃哌啶的阴离子交换膜的制备方法,其特征在于具体制备方法如下:

(1)、在常温条件下,首先将N-乙基咪唑和对三联苯单体按照10:90的摩尔比例溶解在二氯甲烷中,形成均相或非均相溶液;然后,再向二氯甲烷溶液中加入N-甲基-4-哌啶酮单体,搅拌溶解,N-乙基咪唑和对三联苯单体之和与N-甲基-4-哌啶酮单体的摩尔比为1:1.05,溶液中所有单体之和的浓度为20wt%;

(2)、在0℃环境下,向步骤(1)的溶液中依次滴加三氟乙酸和三氟甲基磺酸,其中三氟乙酸、三氟甲基磺酸和溶液中二氯甲烷的体积比为1:8:10,然后在该温度下反应12h;反应结束后,将溶液倒入2M KOH溶液中得到絮状聚合物,用去离子水洗涤多次后,加入1M的碳酸钾溶液,在70℃条件下放置24h,过滤后用去离子水洗涤几次,得到的聚合物在60℃真空环境下干燥24h后备用;

(3)、将步骤(2)干燥后的聚合物在60℃下溶于极性溶剂中,溶液中的聚合物浓度为5wt%,然后降至室温,向溶解中加入聚合物质量2倍的碘甲烷,并在室温条件下反应20h,反应结束后,将聚合物溶液滴加到乙酸乙酯中沉淀,并用乙酸乙酯多次洗涤,放置于60℃真空条件下干燥24h得到阴离子交换树脂;最后,将阴离子交换树脂溶解于极性溶液中,形成浓度为5wt%的阴离子交换树脂均相溶液,将其直接浇铸在玻璃板上,于60℃下放置12h烘干成膜,在1M KOH、80℃下浸泡24h,60℃下干燥5h,随后将膜取出放置于50℃真空环境中保存备用,制备氢氧根形式的咪唑类聚芳烃哌啶的阴离子交换膜。

4. 一种咪唑类聚芳烃哌啶的阴离子交换膜的制备方法,其特征在于具体制备方法如下:

(1)、在常温条件下,首先将N-乙基咪唑和对三联苯单体按照15:85的摩尔比例溶解在二氯甲烷中,形成均相或非均相溶液;然后,再向二氯甲烷溶液中加入N-甲基-4-哌啶酮单体,搅拌溶解,N-乙基咪唑和对三联苯单体之和与N-甲基-4-哌啶酮单体的摩尔比为1:1.1,溶液中所有单体之和的浓度为25wt%;

(2)、在3℃环境下,向步骤(1)的溶液中依次滴加三氟乙酸和三氟甲基磺酸,其中三氟乙酸、三氟甲基磺酸和溶液中二氯甲烷的体积比为1:8:8,然后在该温度下反应24h;反应结束后,将溶液倒入1M KOH溶液中得到絮状聚合物,用去离子水洗涤多次后,加入1M的碳酸钾溶液,在80℃条件下放置24h,过滤后用去离子水洗涤几次,得到的聚合物在60℃真空环境

下干燥24h后备用；

(3)、将步骤(2)干燥后的聚合物在70℃下溶于极性溶剂中,溶液中的聚合物浓度为4wt%,然后降至室温,向溶解中加入聚合物质量3倍的碘甲烷,并在室温条件下反应24h,反应结束后,将聚合物溶液滴加到乙酸乙酯中沉淀,并用乙酸乙酯多次洗涤,放置于60℃真空条件下干燥12h得到阴离子交换树脂;最后,将阴离子交换树脂溶解于极性溶液中,形成浓度为3wt%的阴离子交换树脂均相溶液,将其直接浇铸在玻璃板上,于80℃下放置12h烘干成膜,在1M KOH、80℃下浸泡48h,60℃下干燥5h,随后将膜取出放置于50℃真空环境中保存备用,制备氢氧根形式的咪唑类聚芳烃哌啶的阴离子交换膜。

5. 一种咪唑类聚芳烃哌啶的阴离子交换膜的制备方法,其特征在于具体制备方法如下:

(1)、在常温条件下,首先将N-乙基咪唑和对三联苯单体按照20:80的摩尔比例溶解在二氯甲烷中,形成均相或非均相溶液;然后,再向二氯甲烷溶液中加入N-甲基-4-哌啶酮单体,搅拌溶解,N-乙基咪唑和对三联苯单体之和与N-甲基-4-哌啶酮单体的摩尔比为1:1.1,溶液中所有单体之和的浓度为20wt%;

(2)、在0℃环境下,向步骤(1)的溶液中依次滴加三氟乙酸和三氟甲基磺酸,其中三氟乙酸、三氟甲基磺酸和溶液中二氯甲烷的体积比为1:10:8,然后在该温度下反应24h;反应结束后,将溶液倒入1M KOH溶液中得到絮状聚合物,用去离子水洗涤多次后,加入1M的碳酸钾溶液,在65℃条件下放置24h,过滤后用去离子水洗涤几次,得到的聚合物在60℃真空环境下干燥24h后备用;

(3)、将步骤(2)干燥后的聚合物在60℃下溶于极性溶剂中,溶液中的聚合物浓度为4wt%,然后降至室温,向溶解中加入聚合物质量2倍的碘甲烷,并在室温条件下反应24h,反应结束后,将聚合物溶液滴加到乙酸乙酯中沉淀,并用乙酸乙酯多次洗涤,放置于60℃真空条件下干燥24h得到阴离子交换树脂;最后,将阴离子交换树脂溶解于极性溶液中,形成浓度为5wt%的阴离子交换树脂均相溶液,将其直接浇铸在玻璃板上,于65℃下放置12h烘干成膜,在1M KOH、80℃下浸泡36h,60℃下干燥5h,随后将膜取出放置于50℃真空环境中保存备用,制备氢氧根形式的咪唑类聚芳烃哌啶的阴离子交换膜。

6. 一种咪唑类聚芳烃哌啶的阴离子交换膜的制备方法,其特征在于具体制备方法如下:

(1)、在常温条件下,首先将N-乙基咪唑和对三联苯单体按照25:75的摩尔比例溶解在二氯甲烷中,形成均相或非均相溶液;然后,再向二氯甲烷溶液中加入N-甲基-4-哌啶酮单体,搅拌溶解,N-乙基咪唑和对三联苯单体之和与N-甲基-4-哌啶酮单体的摩尔比为1:1.2,溶液中所有单体之和的浓度为25wt%;

(2)、在4℃环境下,向步骤(1)的溶液中依次滴加三氟乙酸和三氟甲基磺酸,其中三氟乙酸、三氟甲基磺酸和溶液中二氯甲烷的体积比为1:8:10,然后在该温度下反应15h;反应结束后,将溶液倒入1M KOH溶液中得到絮状聚合物,用去离子水洗涤多次后,加入1M的碳酸钾溶液,在60℃条件下放置24h,过滤后用去离子水洗涤几次,得到的聚合物在60℃真空环境下干燥24h后备用;

(3)、将步骤(2)干燥后的聚合物在75℃下溶于极性溶剂中,溶液中的聚合物浓度为4wt%,然后降至室温,向溶解中加入聚合物质量1.5倍的碘甲烷,并在室温条件下反应24h,

反应结束后,将聚合物溶液滴加到乙酸乙酯中沉淀,并用乙酸乙酯多次洗涤,放置于60℃真空条件下干燥12h得到阴离子交换树脂;最后,将阴离子交换树脂溶解于极性溶液中,形成浓度为8wt%的阴离子交换树脂均相溶液,将其直接浇铸在玻璃板上,于75℃下放置12h烘干成膜,在1M KOH、80℃下浸泡48h,60℃下干燥5h,随后将膜取出放置于50℃真空环境中保存备用,制备氢氧根形式的咪唑类聚芳烃哌啶的阴离子交换膜。

一种咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜的制备方法

一、技术领域：

[0001] 本发明属于燃料电池技术领域，特别涉及一种咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜的制备方法。

二、背景技术：

[0002] 为共同应对全球气候变暖问题，我国庄严地向世界承诺碳达峰、碳中和的双碳目标。达到这一目标的重要途径之一就是采用更为绿色环保的新能源替代传统化石能源，其中最有潜力的当属具有能量转换效率高和无污染的燃料电池技术。目前正处于商业化初期推广的质子交换膜燃料电池面临着大规模应用的成本挑战，其根本原因在于过度依赖昂贵的贵金属铂催化剂。不同于质子交换膜燃料电池，因可以使用非贵金属替代贵金属铂作为催化剂，碱性阴离子交换膜燃料电池具有更大的应用潜力。阴离子交换膜作为碱性阴离子交换膜燃料电池的核心部件之一，很大程度上决定着碱性燃料电池的性能与耐久性，需同时兼备高电导率、良好的机械稳定性和化学稳定性。因此，提升阴离子交换膜的综合性能，对碱性燃料电池的发展，具有重要意义。

[0003] 目前，国内外针对高电导率、高稳定性的阴离子交换膜的大量研究表明，提高季铵阳离子基团耐碱性和开发不含醚氧键的聚合物主链是提高阴离子交换膜耐碱性有效的方法。大量的文献报道表明哌啶类季铵基团在碱性环境中具有优异的耐碱稳定性，而聚合物主链又以不含醚键的聚烷烃类主链和聚芳烃类主链最佳。例如，聚降冰片烯类阴离子交换膜不仅具有超高的电导率(212mS/cm@80℃)和耐碱稳定性(在1M NaOH溶液、80℃的1000h耐碱测试下，电导率损失小于1.5%)，而且展示出优异的燃料电池峰值功率(3.5W/cm²)的和100h的耐久性(Journal of The Electrochemical Society, 2020 167 054501)。但是此类烷烃主链阴离子交换膜采用嵌段聚合方法较为复杂，并且无法单独均相成膜或者成膜后的机械稳定性差。而聚联苯-哌啶类芳烃主链的阴离子交换膜同样具有优异的电导率(193mS/cm@95℃)和耐碱稳定性(在1M NaOH溶液、80℃的2000h耐碱测试下，电导率损失小于1.5%)，同时也具有良好的燃料电池性能(1.89W/cm²)和耐久性(300h)(Journal of The Electrochemical Society, 166 (7) F3305-F3310(2019))。此外，该阴离子交换树脂采用简单易行的超强酸催化聚合方法，并且成膜性好，机械强度高(>60MPa)，适合流延成膜。中国专利“一种含有柔性链段的基于哌啶酮与芳烃聚合的阴离子交换膜及其制备方法和应用”(专利申请号：202010903735.0)和“一种交联型聚芳哌啶阴离子交换膜的制备方法”(专利申请号：202110306762.4)公布的聚芳烃哌啶类阴离子交换膜通过聚合物化学结构设计，改变聚芳烃高分子组分，获得优秀的电导率和耐碱稳定性。

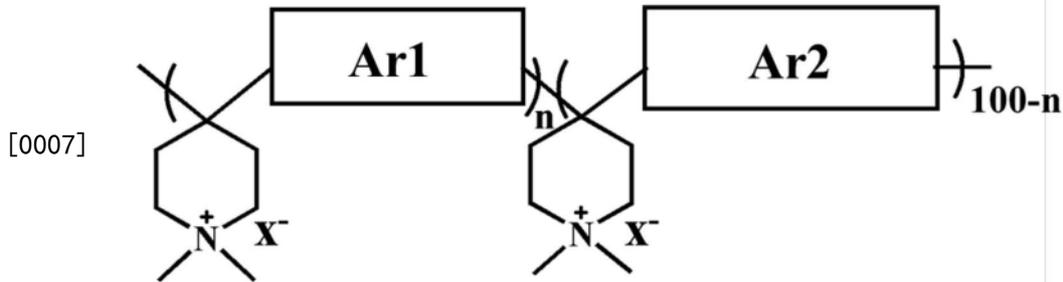
三、发明内容：

[0004] 本发明的目的是针对目前阴离子交换膜高电导率低、机械稳定性和化学稳定性差等缺点，提供一种咪唑类聚芳烃哌啶的阴离子交换膜的制备方法。本发明首次提出将咪唑类芳基引入芳烃与哌啶酮的聚合物主链中，由于咪唑类芳基中苯环不具备内旋转功能，能

够有效降低燃料电池催化剂的苯基吸附效应,降低催化剂中毒,提高燃料电池性能。制备的咪唑类聚芳烃哌啶的阴离子交换膜不仅保留了聚芳烃哌啶较高的分子量,而且具有优异的化学稳定性、成膜性、电导率和机械强度。此外,制备的该阴离子交换膜在碱性燃料电池中具有优异的燃料电池性能和耐久性。

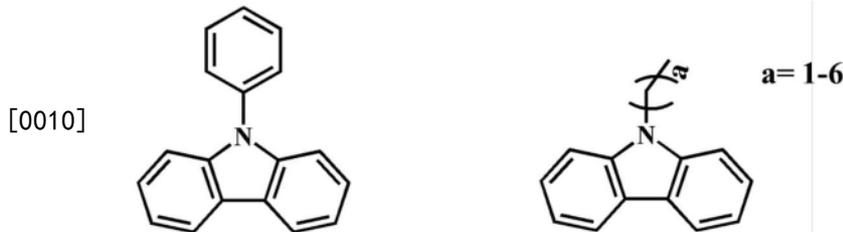
[0005] 本发明的目的是这样实现的:

[0006] 一种咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜包含下述重复结构单元的共聚物:



[0008] 式中,Ar1是含有咪唑类有机基团;Ar2是不含咪唑的联苯芳烃基团; X^- 代表 OH^- 、 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 HCO_3^{2-} ;n为共聚物中咪唑类基团所占摩尔百分比,n为0~100的任意数字。

[0009] 进一步地,所述Ar1为如下基团中地任意一种



[0011] 所述Ar2为如下基团中的任意一种:



[0013] 一种咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜的制备方法,其具体方法步骤包括:

[0014] (1)、在常温条件下,首先将Ar1和Ar2单体按照5:95~50:50的摩尔比例溶解在低沸点溶剂中,形成均相或非均相溶液;然后,再向二氯甲烷溶液中加入N-甲基-4-哌啶酮单体,搅拌溶解,Ar1和Ar2单体之和与N-甲基-4-哌啶酮单体的摩尔比为1:1~1.5,溶液中所有单体之和的浓度为10~50wt%;

[0015] (2)、在 $-4^{\circ}C \sim 4^{\circ}C$ 环境下,向步骤(1)的溶液中依次滴加三氟乙酸和三氟甲基磺酸,其中三氟乙酸、三氟甲基磺酸和溶液中低沸点溶剂的体积比为1~3:5~10:5~10,然后在该温度下反应8~24h;反应结束后,将溶液倒入1~3M KOH溶液中得到絮状聚合物,用去离子水洗涤多次后,加入1M的碳酸钾溶液,在 $60 \sim 80^{\circ}C$ 条件下放置5~12h,过滤后用去离子水洗涤几次,得到的聚合物在 $60^{\circ}C$ 真空环境下干燥24h后备用;

[0016] (3)、将步骤(2)干燥后的聚合物在 $50 \sim 80^{\circ}C$ 下溶于极性溶剂中,溶液中的聚合物浓度为3~10wt%,然后降至室温,向溶解中加入聚合物质量1~3倍的碘甲烷,并在室温条件下反应12~48h,反应结束后,将聚合物溶液滴加到乙酸乙酯中沉淀,并用乙酸乙酯多次洗涤,放置于 $50 \sim 60^{\circ}C$ 真空条件下干燥12~24h得到阴离子交换树脂;最后,将阴离子交换

树脂溶解于极性溶液中,形成浓度为3~10wt%的阴离子交换树脂均相溶液,将其直接浇铸在玻璃板上,于60~80℃下放置8~24h烘干成膜,在1M KOH、80℃下浸泡12~48h,60℃下干燥2~5h,随后将膜取出放置于50℃真空环境中保存备用,制备氢氧根形式的咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜;

[0017] 其中步骤(3)所述的极性溶剂为N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、二甲亚砜中的一种或多种;低沸点溶剂为氯仿、二氯甲烷、乙醚、四氢呋喃中的一种或多种;

[0018] 本发明采用上述技术方案后,主要有以下优点:

[0019] (1)、咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜成膜性能优异,适合工业流延成膜,机械强度高。

[0020] (2)、咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜具有优异的导电性能(204.8mS/cm@90℃)和耐碱稳定性(在80℃、1M KOH溶液中,2100h电导率损失为3%)。

[0021] (3)、由咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜制备的膜电极组件(MEA)在燃料电池运行中,功率密度高达1.72W/cm²,同时具有100h的耐久性。

[0022] 本发明方法简单高效,生产成本较低,采用本发明制备的阴离子交换膜可应用于碱性燃料电池、电渗析和碱性电解水等。用本发明制造的碱性燃料电池,可应用于电动汽车,各种航天器,便携式移动电源等。(实用性)

四、附图说明:

[0023] 图1为实施例1~5和对比例制备的阴离子交换膜的机械性能图:每个样都是在完全湿润状态下测试。

[0024] 图2为实施例1~5和对比例制备的阴离子交换膜的电导率随温度变化曲线。

[0025] 图3为实施例2和对比例制备的阴离子交换膜的燃料电池功率曲线和C-V曲线图;测试条件为:80℃下,以纯氢气为燃料,纯氧气为氧化剂,阴阳两极背压均为50kPa,阴阳两极相对湿度分别为65%和35%以及阴阳两极气体流量为1.3L/min。

[0026] 图4为实施例2制备的阴离子交换膜的耐碱稳定性测试;测试条件为:80℃,KOH浓度分别为1M。

[0027] 图5为咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜化学结构式。

五、具体实施方式:

[0028] 下面结合具体实施方式,进一步说明本发明。

[0029] 实施例1

[0030] 一种咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜的制备方法,其具体方法步骤包括:

[0031] (1)、在常温条件下,首先将N-乙基咪唑和对三联苯单体按照5:95的摩尔比例溶解在氯仿中,形成均相或非均相溶液;然后,再向二氯甲烷溶液中加入N-甲基-4-哌啶酮单体,搅拌溶解,N-乙基咪唑和对三联苯单体之和与N-甲基-4-哌啶酮单体的摩尔比为1:1,溶液中所有单体之和的浓度为10wt%;

[0032] (2)、在-4℃环境下,向步骤(1)的溶液中依次滴加三氟乙酸和三氟甲基磺酸,其中三氟乙酸、三氟甲基磺酸和溶液中氯仿的体积比为1:5:10,然后在该温度下反应8h;反应结束后,将溶液倒入1M KOH溶液中得到絮状聚合物,用去离子水洗涤多次后,加入1M的碳酸钾

溶液,在60℃条件下放置12h,过滤后用去离子水洗涤几次,得到的聚合物在60℃真空环境下干燥24h后备用;

[0033] (3)、将步骤(2)干燥后的聚合物在50℃下溶于极性溶剂中,溶液中的聚合物浓度为3wt%,然后降至室温,向溶解中加入聚合物质量1倍的碘甲烷,并在室温条件下反应12h,反应结束后,将聚合物溶液滴加到乙酸乙酯中沉淀,并用乙酸乙酯多次洗涤,放置于50℃真空条件下干燥12h得到阴离子交换树脂;最后,将阴离子交换树脂溶解于极性溶液中,形成浓度为3wt%的阴离子交换树脂均相溶液,将其直接浇铸在玻璃板上,于60℃下放置8h烘干成膜,在1M KOH、80℃下浸泡12h,60℃下干燥2h,随后将膜取出放置于50℃真空环境中保存备用,制备氢氧根形式的咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜;

[0034] (4)、咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜性能测试

[0035] 膜机械性能测试:分别裁剪1cm×3cm步骤(3)制备的阴离子交换膜样品一份,置于去离子水中24h后快速擦干表面水份后测试;测试采用MTS tensile tester(E44.104)型号的万能材料试验机,在25℃、5mm/min的拉伸速率条件下进行测试,得到如图1所示曲线;

[0036] 膜导电性能测试:分别裁剪1cm×3cm步骤(3)制备的阴离子交换膜样品一份,置于60℃,1M KOH溶液中12h,然后用去离子水洗涤几次,用Solartron 1287&1260交流阻抗仪在不同温度测试,得到如图2所示曲线;

[0037] 实施例2

[0038] 一种咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜的制备方法,其具体方法步骤包括:

[0039] (1)、在常温条件下,首先将N-乙基咪唑和对三联苯单体按照10:90的摩尔比例溶解在二氯甲烷中,形成均相或非均相溶液;然后,再向二氯甲烷溶液中加入N-甲基-4-哌啶酮单体,搅拌溶解,N-乙基咪唑和对三联苯单体之和与N-甲基-4-哌啶酮单体的摩尔比为1:1.05,溶液中所有单体之和的浓度为20wt%;

[0040] (2)、在0℃环境下,向步骤(1)的溶液中依次滴加三氟乙酸和三氟甲基磺酸,其中三氟乙酸、三氟甲基磺酸和溶液中二氯甲烷的体积比为1:8:10,然后在该温度下反应12h;反应结束后,将溶液倒入2M KOH溶液中得到絮状聚合物,用去离子水洗涤多次后,加入1M的碳酸钾溶液,在70℃条件下放置24h,过滤后用去离子水洗涤几次,得到的聚合物在60℃真空环境下干燥24h后备用;

[0041] (3)、将步骤(2)干燥后的聚合物在60℃下溶于极性溶剂中,溶液中的聚合物浓度为5wt%,然后降至室温,向溶解中加入聚合物质量2倍的碘甲烷,并在室温条件下反应20h,反应结束后,将聚合物溶液滴加到乙酸乙酯中沉淀,并用乙酸乙酯多次洗涤,放置于60℃真空条件下干燥24h得到阴离子交换树脂;最后,将阴离子交换树脂溶解于极性溶液中,形成浓度为5wt%的阴离子交换树脂均相溶液,将其直接浇铸在玻璃板上,于60℃下放置12h烘干成膜,在1M KOH、80℃下浸泡24h,60℃下干燥5h,随后将膜取出放置于50℃真空环境中保存备用,制备氢氧根形式的咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜;

[0042] (4)、咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜性能测试

[0043] 膜机械性能测试:分别裁剪1cm×3cm步骤(3)制备的阴离子交换膜样品一份,置于去离子水中24h后快速擦干表面水份后测试;测试采用MTS tensile tester(E44.104)型号的万能材料试验机,在25℃、5mm/min的拉伸速率条件下进行测试,得到如图1所示曲线;

[0044] 膜导电性能测试:分别裁剪1cm×3cm步骤(3)制备的阴离子交换膜样品一份,置于

60℃, 1M KOH溶液中12h, 然后用去离子水洗涤几次, 用Solartron 1287&1260交流阻抗仪在不同温度测试, 得到如图2所示曲线;

[0045] (5)、燃料电池性能测试

[0046] 首先, 分别称取0.75g的市售60wt%的Pt/C和PtRu/C催化剂加入塑料样品管, 随后加入0.5mL的异丙醇溶液, 之后在该样品管中加入37.5μL的自制的咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换树脂溶液(5wt%的DMSO溶液), 将样品管水浴超声1h形成催化剂油墨备用; 取出步骤(3)制备的阴离子交换膜裁剪成5cm×5cm方形, 将超声制备好的60wt%的Pt/C和PtRu/C催化剂油墨分别喷涂于膜的两面, 形成阴极催化层和阳极催化层, 其催化剂载量都为0.4 mg/cm², 制备的结构即为燃料电池芯片(catalyst-coated membrane, CCM); 最后, 将制备的CCM夹在两张2.5cm×2.5cm的市售碳纸中间, 形成三明治结构, 置于燃料电池测试夹具中, 采用燃料电池测试系统(850e Multi Range, Scribner Associates Co)进行电池性能测试。测试条件为: 电池温度80℃, 以纯氢气为燃料, 纯氧气为氧化剂, 阴阳两极背压均为50kPa, 阳极和阴极气流均为1.3升/分钟。进行单电池功率测试, 测试结果如图3曲线所示。

[0047] 实施例3

[0048] 一种咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜的制备方法, 其具体方法步骤包括:

[0049] (1)、在常温条件下, 首先将N-乙基咪唑和对三联苯单体按照15:85的摩尔比例溶解在氯仿中, 形成均相或非均相溶液; 然后, 再向二氯甲烷溶液中加入N-甲基-4-哌啶酮单体, 搅拌溶解, N-乙基咪唑和对三联苯单体之和与N-甲基-4-哌啶酮单体的摩尔比为1:1.1, 溶液中所有单体之和的浓度为25wt%;

[0050] (2)、在3℃环境下, 向步骤(1)的溶液中依次滴加三氟乙酸和三氟甲基磺酸, 其中三氟乙酸、三氟甲基磺酸和溶液中氯仿的体积比为1:8:8, 然后在该温度下反应24h; 反应结束后, 将溶液倒入1M KOH溶液中得到絮状聚合物, 用去离子水洗涤多次后, 加入1M的碳酸钾溶液, 在80℃条件下放置24h, 过滤后用去离子水洗涤几次, 得到的聚合物在60℃真空环境下干燥24h后备用;

[0051] (3)、将步骤(2)干燥后的聚合物在70℃下溶于极性溶剂中, 溶液中的聚合物浓度为4wt%, 然后降至室温, 向溶解中加入聚合物质量3倍的碘甲烷, 并在室温条件下反应24h, 反应结束后, 将聚合物溶液滴加到乙酸乙酯中沉淀, 并用乙酸乙酯多次洗涤, 放置于60℃真空条件下干燥12h得到阴离子交换树脂; 最后, 将阴离子交换树脂溶解于极性溶液中, 形成浓度为3wt%的阴离子交换树脂均相溶液, 将其直接浇铸在玻璃板上, 于80℃下放置12h烘干成膜, 在1M KOH、80℃下浸泡48h, 60℃下干燥5h, 随后将膜取出放置于50℃真空环境中保存备用, 制备氢氧根形式的咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜;

[0052] (4)、咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜性能测试

[0053] 膜机械性能测试: 分别裁剪1cm×3cm步骤(3)制备的阴离子交换膜样品一份, 置于去离子水中24h后快速擦干表面水份后测试; 测试采用MTS tensile tester(E44.104)型号的万能材料试验机, 在25℃、5mm/min的拉伸速率条件下进行测试, 得到如图1所示曲线;

[0054] 膜导电性能测试: 分别裁剪1cm×3cm步骤(3)制备的阴离子交换膜样品一份, 置于60℃, 1M KOH溶液中12h, 然后用去离子水洗涤几次, 用Solartron 1287&1260交流阻抗仪在不同温度测试, 得到如图2所示曲线;

[0055] 实施例4

[0056] 一种咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜的制备方法,其具体方法步骤包括:

[0057] (1)、在常温条件下,首先将N-乙基咪唑和对三联苯单体按照20:80的摩尔比例溶解在二氯甲烷中,形成均相或非均相溶液;然后,再向二氯甲烷溶液中加入N-甲基-4-哌啶酮单体,搅拌溶解,N-乙基咪唑和对三联苯单体之和与N-甲基-4-哌啶酮单体的摩尔比为1:1.1,溶液中所有单体之和的浓度为20wt%;

[0058] (2)、在0℃环境下,向步骤(1)的溶液中依次滴加三氟乙酸和三氟甲基磺酸,其中三氟乙酸、三氟甲基磺酸和溶液中二氯甲烷的体积比为1:10:8,然后在该温度下反应24h;反应结束后,将溶液倒入1M KOH溶液中得到絮状聚合物,用去离子水洗涤多次后,加入1 M的碳酸钾溶液,在65℃条件下放置24h,过滤后用去离子水洗涤几次,得到的聚合物在60℃真空环境下干燥24h后备用;

[0059] (3)、将步骤(2)干燥后的聚合物在60℃下溶于极性溶剂中,溶液中的聚合物浓度为4wt%,然后降至室温,向溶解中加入聚合物质量2倍的碘甲烷,并在室温条件下反应24h,反应结束后,将聚合物溶液滴加到乙酸乙酯中沉淀,并用乙酸乙酯多次洗涤,放置于60℃真空条件下干燥24h得到阴离子交换树脂;最后,将阴离子交换树脂溶解于极性溶液中,形成浓度为5wt%的阴离子交换树脂均相溶液,将其直接浇铸在玻璃板上,于65℃下放置12h 烘干成膜,在1M KOH、80℃下浸泡36h,60℃下干燥5h,随后将膜取出放置于50℃真空环境中保存备用,制备氢氧根形式的咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜;

[0060] (4)、咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜性能测试

[0061] 膜机械性能测试:分别裁剪1cm×3cm步骤(3)制备的阴离子交换膜样品一份,置于去离子水中24h后快速擦干表面水份后测试;测试采用MTS tensile tester(E44.104)型号的万能材料试验机,在25℃、5mm/min的拉伸速率条件下进行测试,得到如图1所示曲线;

[0062] 膜导电性能测试:分别裁剪1cm×3cm步骤(3)制备的阴离子交换膜样品一份,置于60℃,1M KOH溶液中12h,然后用去离子水洗涤几次,用Solartron 1287&1260交流阻抗仪在不同温度测试,得到如图2所示曲线;

[0063] 实施例5

[0064] 一种咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜的制备方法,其具体方法步骤包括:

[0065] (1)、在常温条件下,首先将N-乙基咪唑和对三联苯单体按照25:75的摩尔比例溶解在乙醚中,形成均相或非均相溶液;然后,再向二氯甲烷溶液中加入N-甲基-4-哌啶酮单体,搅拌溶解,N-乙基咪唑和对三联苯单体之和与N-甲基-4-哌啶酮单体的摩尔比为1:1.2,溶液中所有单体之和的浓度为25wt%;

[0066] (2)、在4℃环境下,向步骤(1)的溶液中依次滴加三氟乙酸和三氟甲基磺酸,其中三氟乙酸、三氟甲基磺酸和溶液中二氯甲烷的体积比为1:8:10,然后在该温度下反应15h;反应结束后,将溶液倒入1M KOH溶液中得到絮状聚合物,用去离子水洗涤多次后,加入1 M的碳酸钾溶液,在60℃条件下放置24h,过滤后用去离子水洗涤几次,得到的聚合物在60℃真空环境下干燥24h后备用;

[0067] (3)、将步骤(2)干燥后的聚合物在75℃下溶于极性溶剂中,溶液中的聚合物浓度为4wt%,然后降至室温,向溶解中加入聚合物质量1.5倍的碘甲烷,并在室温条件下反应24h,反应结束后,将聚合物溶液滴加到乙酸乙酯中沉淀,并用乙酸乙酯多次洗涤,放置于60℃真空条件下干燥12h得到阴离子交换树脂;最后,将阴离子交换树脂溶解于极性溶液中,

形成浓度为8wt%的阴离子交换树脂均相溶液,将其直接浇铸在玻璃板上,于75℃下放置12h 烘干成膜,在1M KOH、80℃下浸泡48h,60℃下干燥5h,随后将膜取出放置于50℃真空环境中保存备用,制备氢氧根形式的咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜;

[0068] (4)、咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜性能测试

[0069] 膜机械性能测试:分别裁剪1cm×3cm步骤(3)制备的阴离子交换膜样品一份,置于去离子水中24h后快速擦干表面水份后测试;测试采用MTS tensile tester (E44.104)型号的万能材料试验机,在25℃、5mm/min的拉伸速率条件下进行测试,得到如图1所示曲线;

[0070] 膜导电性能测试:分别裁剪1cm×3cm步骤(3)制备的阴离子交换膜样品一份,置于60℃,1M KOH溶液中12h,然后用去离子水洗涤几次,用Solartron 1287&1260交流阻抗仪在不同温度测试,得到如图2所示曲线;

[0071] 对比实验例

[0072] 对比实验例选择不含咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜,其具体制备方法如下:

[0073] (1)、在常温条件下,首先将对三联苯单体溶解在二氯甲烷中,形成均相或非均相溶液;然后,再向二氯甲烷溶液中加入N-甲基-4-哌啶酮单体,搅拌溶解,对三联苯单体与N-甲基-4-哌啶酮单体的摩尔比为1:1,溶液中所有单体之和的浓度为20wt%;

[0074] (2)、在0℃环境下,向步骤(1)的溶液中依次滴加三氟乙酸和三氟甲基磺酸,其中三氟乙酸、三氟甲基磺酸和溶液中二氯甲烷的体积比为1:8:8,然后在该温度下反应15h;反应结束后,将溶液倒入1M KOH溶液中得到絮状聚合物,用去离子水洗涤多次后,加入1 M的碳酸钾溶液,在60℃条件下放置24h,过滤后用去离子水洗涤几次,得到的聚合物在60℃真空环境下干燥24h后备用;

[0075] (3)、将步骤(2)干燥后的聚合物在75℃下溶于极性溶剂中,溶液中的聚合物浓度为4wt%,然后降至室温,向溶解中加入聚合物质量1.5倍的碘甲烷,并在室温条件下反应24h,反应结束后,将聚合物溶液滴加到乙酸乙酯中沉淀,并用乙酸乙酯多次洗涤,放置于60℃真空条件下干燥12h得到阴离子交换树脂;最后,将阴离子交换树脂溶解于极性溶液中,形成浓度为8wt%的阴离子交换树脂均相溶液,将其直接浇铸在玻璃板上,于75℃下放置12h 烘干成膜,在1M KOH、80℃下浸泡48h,60℃下干燥5h,随后将膜取出放置于50℃真空环境中保存备用,制备氢氧根形式的不含咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜;

[0076] (4)、不含咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换膜性能测试

[0077] 膜机械性能测试:分别裁剪1cm×3cm步骤(3)制备的阴离子交换膜样品一份,置于去离子水中24h后快速擦干表面水份后测试;测试采用MTS tensile tester (E44.104)型号的万能材料试验机,在25℃、5mm/min的拉伸速率条件下进行测试,得到如图1所示曲线;

[0078] 膜导电性能测试:分别裁剪1cm×3cm步骤(3)制备的阴离子交换膜样品一份,置于60℃,1M KOH溶液中12h,然后用去离子水洗涤几次,用Solartron 1287&1260交流阻抗仪在不同温度测试,得到如图2所示曲线;

[0079] (5)、燃料电池性能测试

[0080] 首先,分别称取0.75g的市售60wt%的Pt/C和PtRu/C催化剂加入塑料样品管,随后加入0.5mL的异丙醇溶液,之后在该样品管中加入37.5μL的自制的咪唑类聚芳烃哌啶阴离子交换树脂溶液(5wt%的DMSO溶液),将样品管水浴超声1h形成催化剂油墨备用;取出步骤(3)制备的阴离子交换膜裁剪成5cm×5cm方形,将超声制备好的60wt%的Pt/C和PtRu/C 催

化剂油墨分别喷涂于膜的两面,形成阴极催化层和阳极催化层,其催化剂载量都为 0.4 mg/cm^2 ,制备的结构即为燃料电池芯片(catalyst-coated membrane,CCM);最后,将制备的CCM夹在两张 $2.5\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ 的市售碳纸中间,形成三明治结构,置于燃料电池测试夹具中,采用燃料电池测试系统(850e Multi Range,Scribner Associates Co)进行电池性能测试。测试条件为:电池温度 80°C ,以纯氢气为燃料,纯氧气为氧化剂,阴阳两极背压均为 50kPa ,阳极和阴极气流均为 1.3 升/分钟。进行单电池功率测试,测试结果如图3曲线所示。

[0081] 本发明的试验结果:

[0082] 本发明成功将咪唑类基团引入芳烃与哌啶酮聚合物中,制备的阴离子交换膜不仅在完全湿润状态下仍然具有强的机械强度,表现出优秀的机械稳定性,而且具有优异的导电性能,电导率高达 $204.8\text{mS/cm}@90^\circ\text{C}$;用本发明制备的阴离子交换膜装配到燃料电池上,功率密度高达 1.72W/cm^2 ,同时能保持 100h 的寿命,展现出优秀的燃料电池性能和耐久性;更重要的是,在 80°C 、 1M KOH 溶液中浸泡 2100h ,电导率损失仅 3% ,表现出极其稳定的耐碱性能。

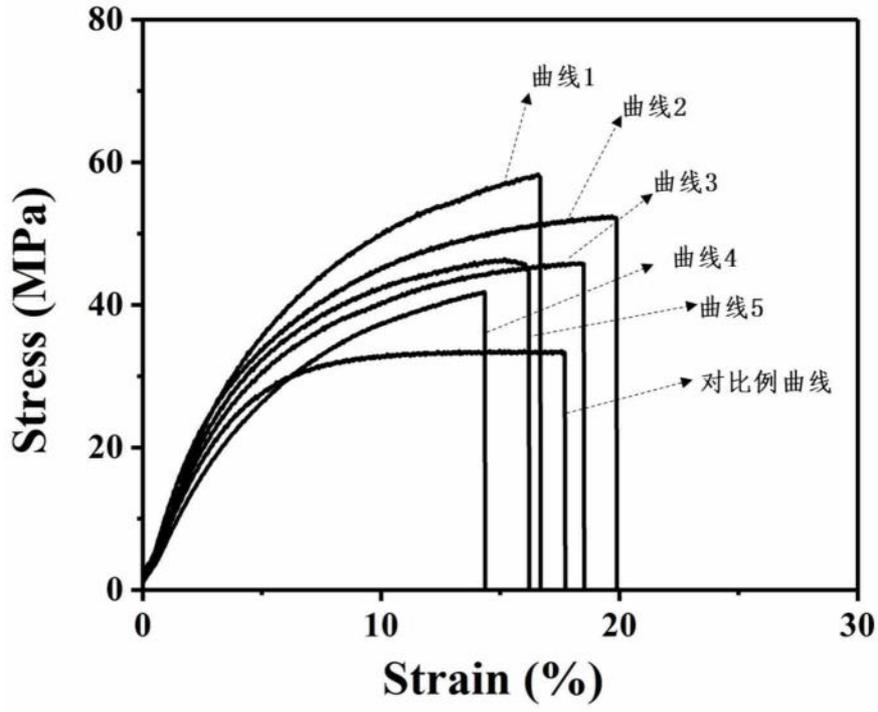


图1

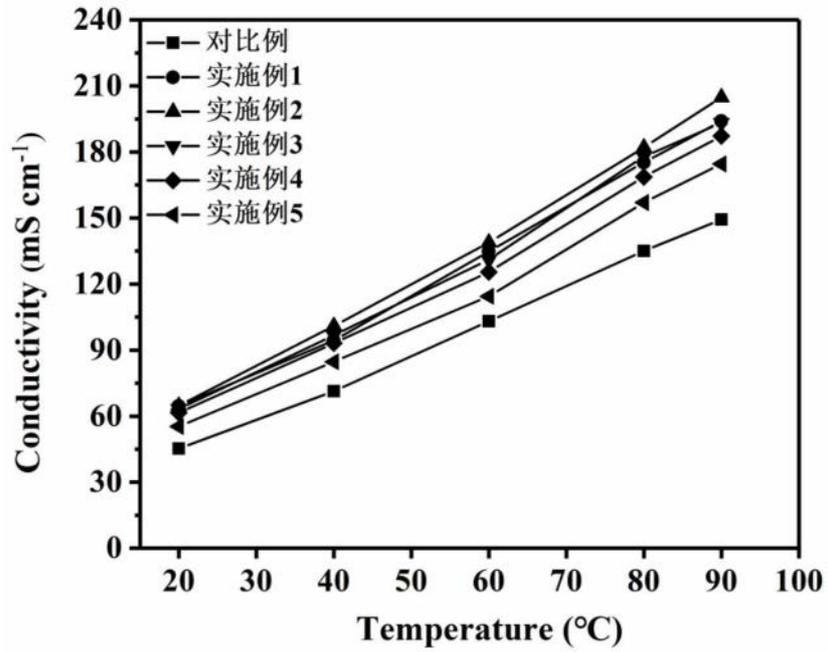


图2

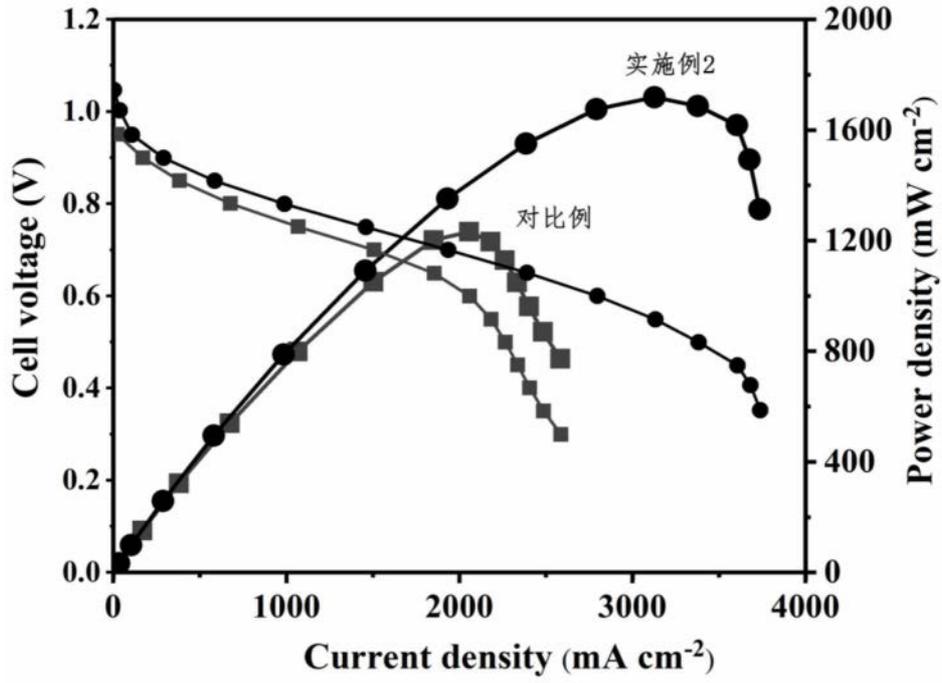


图3

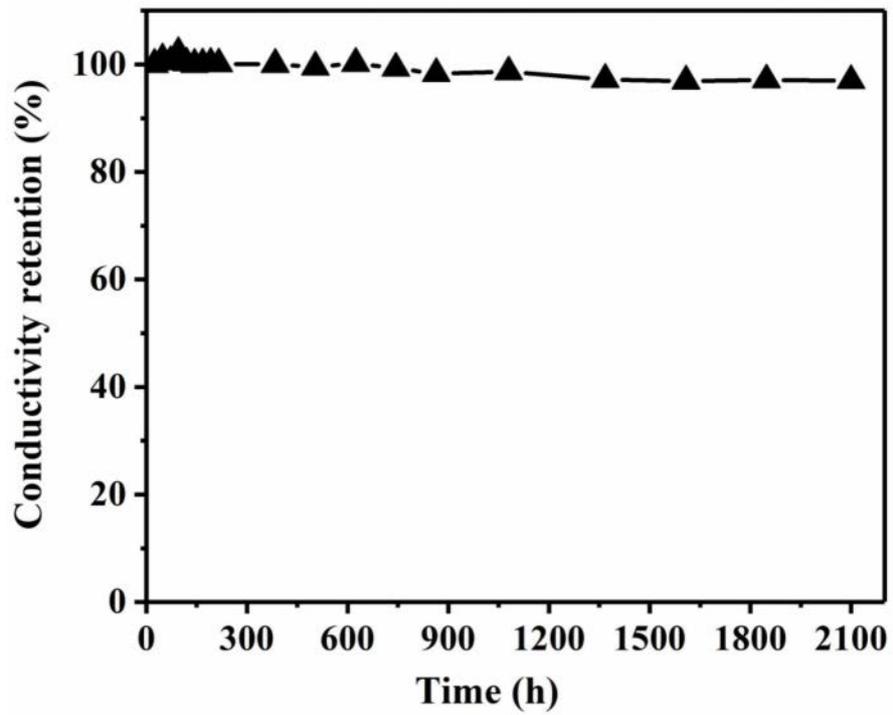


图4

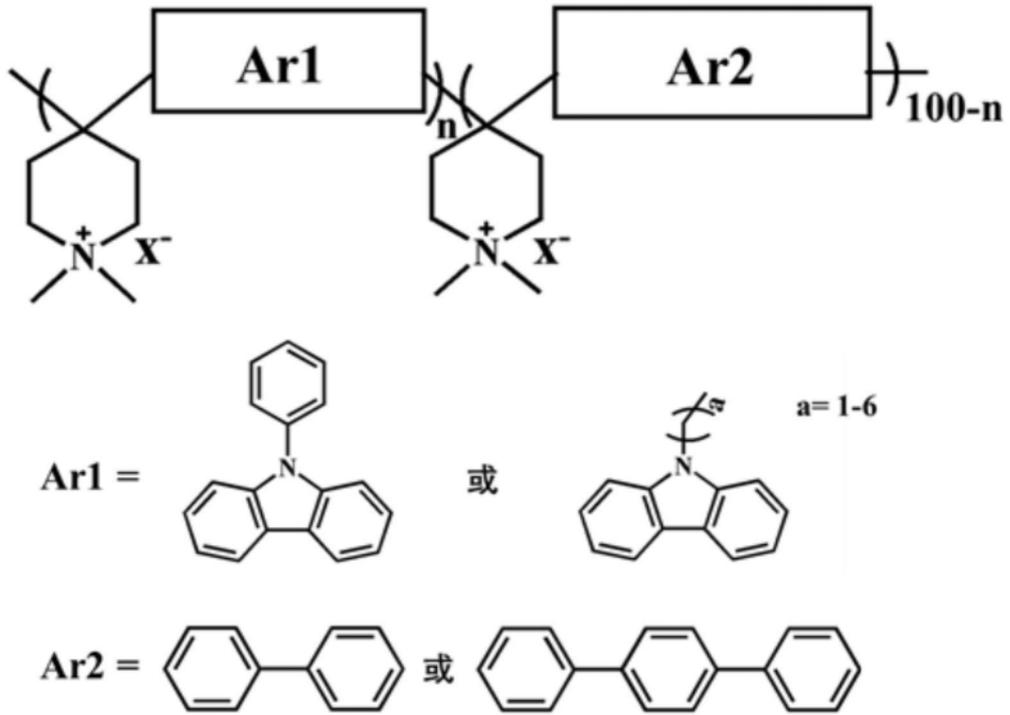


图5