耐碱的胍盐阴离子交换膜研究进展

薛博欣^{1,2}, 郑吉富¹, 张所波^{1,2*}

1. 中国科学院长春应用化学研究所, 中国科学院生态环境高分子材料重点实验室, 长春 130022;

2. 中国科学技术大学应用化学与工程学院, 合肥 230026

* 联系人, E-mail: sbzhang@ciac.ac.cn

2018-07-18 收稿, 2018-09-14 修回, 2018-09-17 接受, 2018-10-16 网络版发表

国家自然科学基金(51473163, 51661145024, 21774123)、国家重点基础研究发展计划(2015CB655302)和吉林省科技发展计划(20170520131JH)资助

摘要 近年来, 碱性阴离子交换膜燃料电池的发展得到了国内外研究人员的广泛关注, 其中开发具有高碱稳定性的阴离子交换膜材料成为了研究的热点和难点. 除了聚合物骨架, 改善离子基团的稳定性对于阴离子交换膜材料整体稳定性的提高具有关键作用. 胍盐离子作为一种新型的离子基团, 分子结构中正电荷共轭分布在中心碳和3个氮原子上, 电荷高度离域使得胍盐离子具有非常优异的热稳定性和化学稳定性, 有望解决传统季铵盐离子在碱性条件下存在的降解问题. 本文综述了近年来胍盐型阴离子交换膜材料的研究进展, 其中包括胍盐阴离子交换膜材料的制备、分类以及胍盐离子的降解机理, 同时对于耐碱型胍盐阴离子交换膜的结构设计进行了分析和展望.

关键词 碱性阴离子交换膜燃料电池, 阴离子交换膜, 胍盐离子, 耐碱性, 结构设计

在过去的10年中, 碱性阴离子交换膜燃料电池(AEMFCs)的研究取得了一系列重要的进展. 与质子交换膜燃料电池相比, 碱性阴离子交换膜燃料电池具有很多特有的优势, 例如可以使用非贵金属(如Co、Ni、Ag等)作催化剂、碱性条件下氧气还原具有更高的反应效率以及对气体原料中的CO具有更好的耐受性等^[1,2]. 阴离子交换膜(AEMs)由聚合物骨架和与其共价相连的阳离子基团组成, 在AEMFCs的阴极和阳极之间起到了隔绝燃料与氧化剂以及传导OH⁻的关键作用^[3]. 为了满足碱性阴离子交换膜燃料电池的需要, 理想的阴离子交换膜材料除了需要在高温强碱溶液中保持长期稳定性, 还应具有足够高的电导率、良好的热稳定性以及机械稳定性^[4,5]. 因此, 设计具有优异性能的新型阴离子交换膜材料对于推动AEMFCs的发展具有重要的研究意义与价值.

目前商业化的阴离子交换膜普遍存在离子电导

率低、化学稳定性差等问题, 使得碱性阴离子交换膜燃料电池的进一步发展受到了限制. 一方面, 为了获得较高的离子电导率, 研究人员通常设计具有高离子交换容量(IEC)或含有微相分离结构的阴离子交换膜材料^[6-8]; 另一方面, 阴离子交换膜材料的碱稳定性主要由聚合物骨架的稳定性和离子基团的化学稳定性共同决定. 其中, 改善阴离子交换膜材料碱稳定性的一个重要手段就是设计、筛选适宜结构的阳离子基团. 季铵盐离子(QAs)是阴离子交换膜材料中最常见的离子基团, 因其短期内稳定性可接受、成本低、容易合成, 近年来被研究者们广泛研究^[9]. 然而, 由于在高温强碱性环境中QAs存在包括S_N2亲核取代、Hofmann消除、形成内鎓盐等多种降解方式^[10-12], 并且已有研究表明多种季铵盐阳离子在强碱性化学环境中会发生降解反应^[13], 这些问题都限制了季铵型阴离子交换膜材料的进一步应用, 也使得改善阴离

引用格式: 薛博欣, 郑吉富, 张所波. 耐碱的胍盐阴离子交换膜研究进展. 科学通报, 2019, 64: 134-144

Xue B X, Zheng J F, Zhang S B. Advances in alkaline stable guanidinium based anion exchange membranes (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 134-144, doi: 10.1360/N972018-00719

子交换膜材料的化学稳定性成为了亟待解决的重要研究课题。国际上越来越多的学者开始致力于研究其他类型的有机或无机阳离子在阴离子交换膜材料中的应用(图1),例如咪唑鎓盐、季磷盐、季硫盐、金属阳离子等被引入到各种聚合物骨架中制备不同种类的阴离子交换膜材料^[14~17]。本课题组^[18]首次将胍盐作为一种新的阳离子基团应用在阴离子交换膜材料的制备中。在胍盐的分子结构中,正电荷共轭分布在中心碳和3个氮原子上,电荷高度离域使得胍盐离子具有非常优异的热稳定性和化学稳定性,另外,胍盐的3个氮原子上分布6个取代基,取代基的结构具有多样性,可以是吸电子基团也可以是推电子基团甚至包括一些大位阻的取代基团^[19]。这种特殊结构为设计种类丰富的胍盐型阴离子交换膜材料提供了可能。进一步地, Konopka等人^[20]发现胍盐离子可以有效提高氢气氧化反应及氧气还原反应的动力学过程,这对改善碱性阴离子交换膜燃料电池的运行效率具有十分关键的作用。综上所述,以胍盐离子为研究中心,设计、开发具有耐碱稳定的阴离子交换膜材料对于推进碱性阴离子交换膜燃料电池的进一步发展及其应用具有重要意义。

1 胍盐AEMs的制备及分类

胍盐离子的常用制备路线如图2所示:以四烷基胍为原料,通过三氯氧磷法或草酰氯法等来制备胍盐离子^[19]。在此合成路线中,通常采用伯胺和Vilsmeier盐反应制备五取代胍,随后再进行季铵化从而得到胍盐离子。伯胺易得且种类丰富,因此容易对五取代胍的结构进行设计和调节,进而得到不同结构的胍盐离子。此外,还可以通过仲胺与Vilsmeier

盐反应直接得到胍盐离子^[21,22]。整个胍盐离子的制备过程需要注意以下几点:(1) 由于Vilsmeier盐遇水易分解,因此需对反应体系、溶剂等进行处理以除去微量的水分;(2) 伯胺或仲胺与Vilsmeier反应剧烈,在向Vilsmeier溶液中滴加伯胺或仲胺的过程需在冰水浴中进行;(3) 在纯化五取代胍的过程中,需要用浓NaOH溶液进行去质子化,最后进行减压蒸馏提纯。

近年来,为了制备胍盐功能化聚合物,研究人员探索了以下几种方法:(1) 对聚芳醚砜、聚苯醚等聚合物进行卤甲基化反应,随后通过五烷基胍与卤代苄基聚合物亲核取代反应,实现胍盐功能化聚合物的制备^[18,23,24];(2) 制备含有伯胺或仲胺的聚合物,通过聚合物上的胺基与Vilsmeier盐反应,实现胍盐与聚合物骨架结构的共价相连^[25];(3) 通过对位吸电子基团活化的氟代苯与四烷基胍进行亲核取代反应,将胍盐引入到聚合物骨架中^[26~28];(4) 利用含有特征基团的卤代烷烃与五烷基胍进行反应得到含有胍盐结构的功能化单体,随后利用功能化单体将胍盐引入到聚合物骨架结构中^[29,30];(5) 通过盐酸胍与二胺进行缩聚反应直接制备主链型胍盐聚电解质^[31]。研究人员采用以上几种方法设计制备了不同结构的胍盐AEMs,根据已报道的胍盐结构中取代基种类的不同将胍盐AEMs分为以下几类。

1.1 苄基胍盐AEMs

苄基胍盐AEMs(图2)是指AEMs的胍盐离子中含有苄基结构的情况。本课题组^[18]首先对聚芳醚砜氯甲基化条件进行优化(包括固含量、温度、时间和催化剂含量等),得到了不同取代程度的氯甲基化聚芳醚砜,随后利用氯甲基化聚芳醚砜与五甲基胍进行

图1 各类有机阳离子结构示意图。A, B为季铵离子; C为咪唑鎓盐; D为季磷盐; E为季硫盐; F为有机金属离子; G为胍盐

Figure 1 Schematic diagram of various organic cations. A, B= quaternary ammonium; C= imidazolium; D= phosphonium; E= tertiary sulfonium; F= metal cation; G= guanidinium

图2 (网络版彩色) 胍盐离子的常用制备路线以及胍盐AEMs的分类

Figure 2 (Color online) The common synthetic route of guanidiniums and classification of guanidinium AEMs

亲核取代反应, 成功制备一系列胍盐型聚芳醚砜类阴离子交换膜材料(图3)。结果发现, 由于胍盐离子具有较强的碱性, 使得解离的氢氧根离子和水分子数目显著增加, 进而有效地提高了膜材料的导电性能, 在室温条件下, PSGOH-1.2膜(IEC=1.89 mmol/g)的OH⁻电导率可达0.045 S/cm, 明显高于相类似IEC的季铵盐类阴离子交换膜材料(IEC=1.85 mol/g, 0.029 S/cm)。另外, 含有共振结构的PSGOH阴离子交换膜材料也具有优异的机械性能和热稳定性(分解温度高于185℃)。在60℃, 1 mol/L NaOH溶液中浸泡48 h后PSGOH的电导率基本保持不变, 进而说明了膜材料具有良好的碱稳定性。后来, 徐铜文课题组^[23]选取聚苯醚(PPO)作为聚合物骨架, 通过溴进行溴甲基化反应得到不同溴化程度的PPO, 随后通过五甲基胍与溴化PPO进行季铵化反应制备了胍盐型阴离子交换膜材料GPPO。研究发现, 该类AEM具有优异的电导率(室温下可达0.071 S/cm), 同时由于胍盐结构中的 π 电子共轭体系的存在, GPPO类AEM具有十分优异的热稳定性和良好的碱稳定性。白如科课题组^[24]制备合成了一种2-苄基-1,1,3,3-四甲基胍(BTMG), 随后通过溴甲基化PPO与BTMG进行反应, 在PPO骨架上引入了稳定的胍盐离子, 最后利用溶液浇铸和热处理的方法得到了交联型的苄基胍盐AEM。由于交联结构的存在, 膜材料在60℃具有近15%的溶胀率, 显示了非常好的尺寸稳定性。此外该交联型胍盐AEM同样显示了非常优异的碱稳定性(在60℃, 1 mol/L NaOH/D₂O溶液中浸泡2 d后电导率只

图3 PSGOH-x阴离子交换膜材料的制备过程^[18]

Figure 3 Synthetic route of PSGOH-x^[18]

有少量的损失), 分析原因为胍盐的取代基具有较大的空间位阻以及正电荷共振离域可以有效减弱OH⁻的进攻。Sherazi等人^[32]通过辐射诱导的方法在超高分子量聚乙烯上接枝乙烯基苄基氯, 随后热压法制膜, 最后利用1,1,3,3-四甲基-2-正丁基胍(TMBG)与苄基氯的季铵化反应成功制备了全碳骨架结构的阴

离子交换膜材料Mi-GOH. 研究发现, 与其他辐射接枝的AEMs相比, Mi-GOH在低接枝度和低IEC的情况下具有更高的电导率, 另外即使在高温下Mi-GOH仍具有较低溶胀率, 说明了膜材料具有良好的尺寸稳定性. 接枝度为8.5%和12.5%的Mi-GOH膜材料的甲醇透过率分别为 1.5×10^{-8} 和 2.72×10^{-8} cm^2/s , 远低于Nafion的甲醇透过率水平, 表明其在碱性阴离子交换膜燃料电池领域具有良好的应用前景.

1.2 烷基胍盐AEMs

烷基胍盐AEMs(图2)是指AEMs中胍盐离子6个取代基为烷基的情况. 本课题组^[25]制备了一种侧链型六烷基胍盐类聚芳醚砜离聚体. 具体实验过程如下(图4): 通过典型的亲核取代缩聚反应先制备得到含有仲胺的酚酞型聚醚砜, 随后利用Vilsmeier盐与聚合物侧链上的胺基进行亲核取代反应, 直接得到了侧链型胍盐类阴离子交换膜材料PES-GOH. 研究发现, 与传统季铵盐类阴离子交换膜材料相比, PES-GOH具有优异的电导率(60℃时, IEC为1.39 mmol/g的PES-GOH电导率可达0.042 S/cm), 同时由于六烷基胍盐具有较大的空间体积和亲水性, 通过透射电子显微镜可观测到良好的相分离结构. 另外, 碱稳定性测试发现, 在25℃, 10 mol/L NaOH溶液以及80℃,

2 mol/L NaOH溶液的测试环境中, PES-G-OH在24 h后保持其电导率不发生明显的变化, 进一步证明了PES-G-OH具有良好的化学稳定性. 此外, PES-GOH在低沸点水溶性溶剂如甲醇、乙醇中具有非常好的溶解性和稳定性, 这使其在电池催化层的黏结剂材料中具有较大的应用潜力.

张华民课题组^[29]通过原位溶胶-凝胶反应制备了一种双胍盐桥连的聚半倍硅氧烷胍盐复合膜材料BG-BPS/PTFE(图5). 研究发现, 半倍硅氧烷水解缩合形成的三维网状结构可以很好地抑制膜材料的过度溶胀, 同时BG-BPS/PTFE具有较高的电导率和优异的碱稳定性, 膜材料在40℃ 3 mol/L NaOH溶液中浸泡120 h后仍保持电导率不发生变化. 另外, 在40℃, 电流密度为700 mA/cm^2 时, 它的直接硼氢化物燃料电池的峰值功率密度可达321 mW/cm^2 , 电池在保持电压为0.76 V, 电流密度为200 mA/cm^2 时可持续放电50 h, 显示了十分优异的电池性能.

最近, 丁运生课题组^[30]制备了含有叠氮基团的聚醚砜(APES), 随后利用不同结构的含胍炔类单体与APES进行点击反应成功将胍盐结构引入聚合物骨架中, 最后进行脱保护、离子交换等过程制备得到了一系列侧链型胍盐类的聚醚砜阴离子交换膜材料GPES(图6). 研究发现, 由于具有适宜的吸水率以及

图4 含有六烷基胍盐的聚芳醚砜阴离子交换膜材料PES-GOH的制备过程^[25]

Figure 4 Synthesis of poly(aryl ether sulfone) containing hexaalkylguanidinium groups (PES-G-OH)^[25]

图5 (网络版彩色)聚半倍硅氧脲盐复合膜材料BG-BPS/PTFE的制备过程^[29]

Figure 5 (Color online) Fabrication strategy for the BG-BPS/PTFE membrane^[29]

图6 GPES-nCs以及GPES-EO的合成路线^[30]

Figure 6 Synthetic routes of GPES-nCs and GPES-EO^[30]

结构中形成了连通离子传输通道, 3个碳原子(3C)链接的胍盐AEM比1C和9C链接的胍盐AEM具有更高的电导率. 此外, 含有两个环氧乙烷链段的胍盐AEM的电导率更为突出, 这可归因于环氧乙烷链段的强亲水性和连通的离子通道. 所有胍盐AEM的热分解温度高达200℃, 进一步说明了胍盐AEM具有优异的热稳定性. 然而, 在化学稳定性的测试过程中, 膜材料在60℃, 1 mol/L NaOH溶液中浸泡72 h后出现迅速降解, 分析原因为氢原子取代的胍盐离子更容易被氢氧根进攻, 从而导致膜材料的碱稳定性变差.

Sajjad等人^[31]利用盐酸胍与两种二胺进行缩聚反应得到主链型的胍盐聚合物, 随后通过加入交联剂使胍盐聚合物锁入多孔聚四氟乙烯(PTFE)中, 最后成功制备了新型的复合胍盐阴离子交换膜. 研究发现, 复合胍盐AEM材料具有非常优异的电导率, 在20℃的电导率可达80 mS/cm, 与Nafion的电导率相当. 此外在55℃, 5 mol/L KOH溶液中处理50 h后, 复合胍盐AEM基本保持结构不变, 与商业化的A201膜的稳定性相比具有明显优势, 分析是因为复合膜中胍盐特有的共振离域结构很大程度上抑制了离子基团的降解反应.

1.3 芳基胍盐AEMs

芳基胍盐AEMs(图2)是指AEMs中胍盐含有芳基结构的情况. Kim课题组^[26]报道了一种可控有效的氟

胺化反应(fluorophenyl-amine reaction), 将胍盐离子引入到了聚合物骨架中: 通过砜基活化的氟代苯基聚芳醚酮(PAES)与四甲基胍(TMG)进行亲核取代反应, 随后再进行季铵化, 最后成功制备了芳基胍盐型聚芳醚砜M-PAES-TMG(图7). 研究发现, 在80℃, 0.5 mol/L NaOH溶液浸泡72 h后M-PAES-TMG的电导率由0.036 S/cm降低到0.031 S/cm, 下降幅度较小, 与苄基三甲基铵盐相比具有更好的碱性稳定性. 分析是由于胍盐功能基团本身的离域共振结构与苯环之间形成了超共轭结构, 进一步促进了芳基胍盐型的阴离子交换膜在碱性环境中碱稳定性的提高. 同时, 以M-PAES-TMG为电极离聚体的碱性阴离子交换膜燃料电池在Pt为催化剂、H₂/O₂为反应原料的条件下, 80℃下峰值功率密度可达200 mW/cm², 表现了出色的电池性能.

运用类似的方法Kim课题组^[27]成功制备了一种共振稳定的芳基胍盐全氟离聚体. 通过与砜基胍盐离聚体进行对比研究发现, 在80℃, 0.5 mol/L NaOH中浸泡24 h后, 砜基胍盐离聚体几乎全部降解, 而芳基胍盐离聚体在同样条件下72 h后仍无任何降解, 这说明离聚体的稳定性很大程度上取决于与阳离子相连的临近基团的结构, 光谱数据以及理论计算结果表明芳基胍盐中共轭结构形成的电荷离域有利于碱稳定性的提高. 另外, 以芳基胍盐聚合物为催化层离

图7 芳基胍盐型聚芳醚砜M-PAES-TMG的制备过程^[26]

Figure 7 Synthesis of phenyl-guanidinium-functionalized poly(arylene ether sulfone)^[26]

聚体的碱性阴离子交换膜燃料电池在80℃, H₂/O₂为气体原料的条件下峰值功率密度高达466 mW/cm², 说明芳基胍盐AEM具有十分优异的电池性能. 最近, 本课题组^[28]设计制备了一种具有可控微嵌段结构新型芳基胍盐AEM GPP-co-PAEK(图8): 首先通过氟胺化反应和甲基化反应制备了一种含有芳基胍盐的双氯单体, 随后通过Ni(0)催化偶联反应成功制备了系列胍盐型阴离子交换膜材料(GPP-co-PAEKs). 与后功能化的方法相比, 这种方法可以避免传统的卤甲基化过程, 同时可以实现对官能团位置和官能化程度的有效控制. 研究发现, 在相似IEC下, 微嵌段型的GPP-co-PAEK与已报道的无规型胍盐AEM相比, 具有更低的吸水率(在60℃小于24%). 通过TEM可以观测到明显的亲疏水相分离结构, 这个结果进一步说明了胍盐AEM中可控的微嵌段结构有利于相分离结构的形成, 同时促进电导率的提升. 此外, 长期稳定性测试发现, GPP-co-PAEK膜材料在60℃, 1 mol/L碱溶液处理31 d后仍可保持86%的电导率, 分析原因为长疏水链段能够有效抑制膜的溶胀同时减弱氢氧根对胍盐离子基团的进攻, 进而使得GPP-co-PAEK膜材料具有十分优异的碱稳定性.

除了以上几类典型的胍盐AEMs, 张凤祥课题组^[33]还报道了一种咪唑胍盐交联膜, 首先制备咪唑胍分子作为季铵化交联分子, 随后利用氯甲基化聚砜与咪唑胍进行双位点反应实现了交联膜的制备. 与非交联型AEM相比, 由于咪唑胍增强了共振效应的同时构建了交联结构, 交联膜表现了更好的耐碱

性(在3 mol/L NaOH溶液中处理10 d后, 电导率和膜的化学结构几乎不发生变化).

1.4 不同骨架结构的胍盐AEMs

根据聚合物骨架结构的不同, 目前报道的胍盐AEMs可以分为聚醚砜类胍盐AEMs^[18,25]、聚苯醚类胍盐AEMs^[23,24]以及聚苯类胍盐AEMs^[28]. 通过对比已报道的实验结果可以发现, 聚苯类的胍盐AEMs在碱性条件下具有十分优异的长期稳定性, 而相比下聚醚砜类胍盐AEMs在长期碱处理后会发生降解反应. 分析原因为离子基团的引入使得聚醚砜聚合物骨架变得部分亲水, 进而与氢氧根离子的接触更紧密, 同时吸电子的砜基可促进骨架中芳醚键的断裂进而影响AEMs的稳定性. 因此, 设计耐碱的胍盐AEMs时除了需要考虑离子基团的稳定性, 聚合物骨架结构对碱稳定性的影响同样不可忽视.

2 胍盐的降解机理

为了提高阴离子交换膜离子基团的稳定性, 深入地认识理解离子基团的降解机理至关重要. 相比于广泛研究的季铵盐离子和咪唑鎓盐离子, 目前关于胍盐降解过程的研究较少. Mohanty和Bae^[34]通过氧化银交换法制备了一系列抗衡离子为氢氧根的季铵盐化合物(其中包括五甲基苄基胍盐离子), 这种方法使得季铵盐类化合物在水中以单一分子的状态存在, 从而避免了过量的碱溶液以及不同聚合物骨架的不一致性对碱稳定性研究的影响. 随后通过

图8 (网络版彩色)GPP-co-PAEK x的制备(a)及降解过程(b)^[28]

Figure 8 (Color online) The synthetic procedure (a) and degradation (b) of GPP-co-PAEK x copolymers^[28]

核磁共振(NMR)和气相色谱-质谱联用监测各离子的降解过程和降解产物。结果发现,五甲基苄基胍盐离子在60℃很快发生降解,相比下苄基三甲铵离子可保持更好的稳定性。此外,由于得到的五甲基苄基胍盐降解体系比较复杂,通过核磁谱图和质谱等无法明确判断胍盐离子的具体降解产物,因此他们推测胍盐的降解产物可能进一步发生了重排等副反应。Kim课题组^[27]通过理论计算分析了五甲基芳基胍盐的降解路线,他们认为在芳基胍盐降解过程中,首先氢氧根离子进攻胍盐的中心碳原子形成中间体,随后中间体分解得到相应的四甲基脲和二甲胺。类似地,谢晓峰课题组^[35]通过理论计算方法研究了3种典型的胍盐离子包括五甲基苄基胍盐、五甲基芳基胍盐和六甲基胍盐的降解过程。根据计算结果他们认为中间体分解过程Step 2是胍盐降解的决速步骤(图9),同时由于计算发现胍盐降解具有较低的活化能垒,因此推测胍盐具有较差的碱稳定性。另外,通过对比六甲基胍盐、五甲基苄基胍盐和五甲基芳基胍盐在降解过程中两个阶段的活化能垒,发现六甲基胍盐具有最高的活化能垒,五甲基苄基胍盐居中,而五甲基芳基胍盐最低,因此他们认为与六甲基胍盐和五甲基苄基胍盐相比,五甲基芳基胍盐更容易被氢氧根离子进攻。此外,前线分子轨道是化学反应的重要参数,其中最低空轨道能量(LUMO)通常用来衡量分子接受电子的能力^[36,37],因此他们认为LUMO能量大小可以用来说明胍盐离子相对稳定性顺序。结果发现,3种胍盐的LUMO能量的相对顺序与活化能垒一致,因此进一步证明了六甲基胍盐具有最好的碱稳定性,五甲基苄基胍盐其次,五甲基芳基胍盐最弱。分析原因为甲基基团具有供电子效应可以增强六甲基胍盐的电子密度,而芳基基团具有吸电子效应,苄基由于具有共轭效应使得苄基胍盐比芳基

胍盐具有更好的碱稳定性。

Liu等人^[24]研究了两种苄基胍盐离子的降解过程,通过对比碱处理后二者NMR谱图的变化可以发现:含有2个苄基取代的胍盐比含有1个苄基和1个甲基的胍盐离子具有更缓慢的降解速度,分析原因为苄基基团比甲基基团具有更大的空间位阻,因而可以有效阻碍氢氧根离子对胍盐离子的进攻,阐明了位阻效应对胍盐离子耐碱性的影响。2017年,本课题组^[28]研究分析了4种苄基胍盐的降解产物,通过对降解产物的核磁氢谱和质谱进行分析,发现所有胍盐的降解产物均为大分子的脲和小分子的胺,同时,在所有胍盐的降解体系内并未发生苄醇分子的存在。这说明胍盐的降解过程区别于苄基三甲铵阳离子,胍盐的降解反应位点只发生在中心碳原子上,而不会发生在其他碳原子上,因此进一步说明了胍盐特有的离域共振结构有利于其稳定性的提高。

总之,根据理论计算和实验研究的结果,胍盐离子的降解可以概括为一个亲核加成-消除的过程(图10),首先氢氧根离子进攻胍盐的中心碳原子形成1个中间体,随后氢原子与其中1个氮原子结合形成胺分子,剩余部分转化为脲分子。另外,值得注意的是,与季铵盐的多种降解路线相比,胍盐降解的反应位点只发生在中心碳原子上,这种独特的降解路线也预示着胍盐离子具有可深入发掘的稳定性。

3 耐碱型胍盐AEMs的结构设计与展望

胍盐离子作为一种共振离域的有机阳离子,因其具有优异的热稳定和化学稳定性,在碱性阴离子交换膜燃料电池聚合物电解质领域具有很大的应用潜力。目前所报道的一些胍盐AEMs已经取得了一定进展,例如有些胍盐AEMs具有十分优异的电导率,有些胍盐AEMs在碱性阴离子交换膜燃料电池的应

图9 碱溶液中胍盐离子降解过程^[35]

Figure 9 The degradation process of the guanidinium cation in alkaline solution^[35]

图10 胍盐离子的降解机理

Figure 10 The degradation mechanism of guanidinium cations

用中显示了突出的电化学性能. 尽管关于胍盐的稳定性问题仍存在争议, 使用胍盐作为一种离子基团的可行性仍然是一个值得探索的问题. 由于现阶段所研究的胍盐离子种类有限, 人们对胍盐的具体降解过程以及结构与稳定性的关系仍缺少清晰明了的认识. 因此, 我们相信揭示胍盐结构与稳定性的关系对未来设计碱稳定性优异的胍盐阴离子交换膜材料至关重要. 此外, 除了胍盐离子基团的影响, 聚合物骨架结构对胍盐AEMs性能同样具有十分关键的作用. 因此, 衡量新的AEMs的稳定性时, 骨架结构和离子基团的稳定性必须结合考虑. 由于胍盐离子结构与常见的季铵离子有很大的区别, 可以通过多种类型的化学反应实现胍盐离子基团与聚合物骨架的共价相连, 例如我们在之前的工作中分别通过五烷基胍与氯代苕基聚合物亲核取代反应、含胺基聚合物与Vilsmeier盐反应以及氟胺化反应制备了结构多样

化的胍盐型AEMs. 因此, 在已报道的多种合成方法的基础上建立其他新的合成方法制备不同骨架结构的胍盐类AEMs同样具有重要的研究价值.

总之, 针对传统阴离子交换膜材料普遍存在的碱稳定性差、电导率偏低等问题, 未来需要设计制备碱稳定性优异、电导率高、结构多样化的新型胍盐类阴离子交换膜材料: (1) 探索更多取代形式的胍盐离子, 例如设计多碳烷基取代的胍盐或环烷基取代的胍盐, 结合实验与理论计算系统研究电子效应、位阻效应、分子构型等因素对其碱稳定性的影响, 揭示胍盐离子的具体降解过程; (2) 探索新的合成方法制备新型胍盐AEMs; (3) 设计制备结构多样(梳状、嵌段等)的胍盐型阴离子交换膜材料. 通过对膜材料电导率、碱稳定性、电池性能等进行综合评价分析, 研究胍盐AEMs结构对膜性能的影响, 获得性能优异、具有实际应用价值的胍盐型阴离子交换膜材料.

参考文献

- Carrette L, Friedrich K, Stimming U. Fuel cells—Fundamentals and applications. *Fuel Cells*, 2001, 1: 5–39
- Borup R, Meyers J, Pivovar B. et al. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chem Rev*, 2007, 107: 3904–3951
- Merle G, Wessling M, Nijmeijer K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *J Membr Sci*, 2011, 377: 1–35
- Varcoe J, Atanassov P, Dekel D, et al. Anion exchange membranes in electrochemical energy systems. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 3135–3191
- He G, Li Z, Zhao J, et al. Nanostructured ion-exchange membranes for fuel cells: Recent advances and perspectives. *Adv Mater*, 2015, 27: 5280–5295
- Li N, Leng Y, Hickner M, et al. Highly stable, anion conductive, comb-shaped copolymers for alkaline fuel cells. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 10124–10133
- Pan J. A study of alkaline polymer electrolytes for fuel cell application (in Chinese). Doctor Dissertation. Wuhan: Wuhan University, 2012 [潘婧. 燃料电池用碱性聚合物电解质研究. 博士学位论文. 武汉: 武汉大学, 2012]
- Li N, Guiver M. Ion transport by nanochannels in ion-containing aromatic copolymers. *Macromolecules*, 2014, 47: 2175–2198
- Dong X, Hou S, Mao H, et al. Novel hydrophilic-hydrophobic block copolymer based on cardo poly(arylene ether sulfone)s with bis-quaternary ammonium moieties for anion exchange membranes. *J Membr Sci*, 2016, 518: 31–39
- Gu L, Sun Z, Yan F, et al. Progress of alkaline anion exchange membrane (in Chinese). *J Funct Polym*, 2016, 29: 153–162 [顾梁, 孙哲, 严锋, 等. 碱性阴离子交换聚合物膜研究进展. 功能高分子学报, 2016, 29: 153–162]
- Dekel D, Amar M, Willdorf S, et al. Effect of water on the stability of quaternary ammonium groups for anion exchange membrane fuel cell applications. *Chem Mater*, 2017, 29: 4425–4431

- 12 Edson J, Macomber C, Pivovar B, et al. Hydroxide based decomposition pathways of alkyltrimethylammonium cations. *J Membr Sci*, 2012, 399: 49–59
- 13 Marino M, Kreuer K. Alkaline stability of quaternary ammonium cations for alkaline fuel cell membranes and ionic liquids. *ChemSusChem*, 2015, 8: 513–523
- 14 Lin B, Qiu L, Qiu B, et al. A soluble and conductive polyfluorene ionomer with pendant imidazolium groups for alkaline fuel cell applications. *Macromolecules*, 2011, 44: 9642–9649
- 15 Liu Y, Zhang B, Kinsinger C, et al. Anion exchange membranes composed of a poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) random copolymer functionalized with a bulky phosphonium cation. *J Membr Sci*, 2016, 506: 50–59
- 16 Zhang B, Gu S, Wang J, et al. Tertiary sulfonium as a cationic functional group for hydroxide exchange Membranes. *RSC Adv*, 2012, 2: 12683–12685
- 17 Zha Y, Disabb-Miller M, Johnson Z, et al. Metal-cation-based anion exchange membranes. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 4493–4496
- 18 Wang J, Li S, Zhang S. Novel hydroxide-conducting polyelectrolyte composed of an poly(arylene ether sulfone) containing pendant quaternary guanidinium groups for alkaline fuel cell applications. *Macromolecules*, 2010, 43: 3890–3896
- 19 Duan H F, Zhang S B, Lin Y J, et al. Progress in the research of guanidinium ionic liquids (in Chinese). *Chin J Org Chem*, 2006, 10: 1335–1342 [段海峰, 张所波, 林英杰, 等. 胍盐离子液体的研究进展. *有机化学*, 2006, 10: 1335–1342]
- 20 Konopka D, Johnson M, Errico M, et al. Oxidation and oxygen reduction on polycrystalline platinum in aqueous tetramethylguanidine alkaline electrolyte. *Electrochem Solid-State Lett*, 2012, 15: B17–B19
- 21 Li S, Lin Y, Zhang S, et al. Guanidine/Pd(OAc)₂-catalyzed room temperature Suzuki cross-coupling reaction in aqueous media under aerobic conditions. *J Org Chem*, 2006, 11: 4067–4072
- 22 Wang J H. Synthesis and properties of quaternized poly(arylene ether)s as anion exchange membranes (in Chinese). Doctor Dissertation. Changchun: Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 2010 [王俊华. 聚芳醚基均相阴离子交换膜材料的制备与性质研究. 博士学位论文. 长春: 中国科学院长春应用化学研究所, 2010]
- 23 Lin X, Wu L, Liu Y, et al. Alkali resistant and conductive guanidinium-based anion-exchange membranes for alkaline polymer electrolyte fuel cells. *J Power Sources*, 2012, 217: 373–380
- 24 Liu L, Li Q, Dai J, et al. A facile strategy for the synthesis of guanidinium-functionalized polymer as alkaline anion exchange membrane with improved alkaline stability. *J Membr Sci*, 2014, 453: 52–60
- 25 Zhang Q, Li S, Zhang S. A novel guanidinium grafted poly(aryl ether sulfone) for high-performance hydroxide exchange membranes. *Chem Commun*, 2010, 46: 7495–7497
- 26 Kim D, Labouriau A, Guiver M, et al. Guanidinium-functionalized anion exchange polymer electrolytes via activated fluorophenylamine reaction. *Chem Mater*, 2011, 23: 3795–3797
- 27 Kim D, Fujimoto C, Hibbs M, et al. Resonance stabilized perfluorinated ionomers for alkaline membrane fuel cells. *Macromolecules*, 2013, 46: 7826–7833
- 28 Xue B, Dong X, Li Y, et al. Synthesis of novel guanidinium-based anion-exchange membranes with controlled microblock structures. *J Membr Sci*, 2017, 537: 151–159
- 29 Qu C, Zhang H, Zhang F, et al. A high-performance anion exchange membrane based on bi-guanidinium bridged polysilsesquioxane for alkaline fuel cell application. *J Mater Chem*, 2012, 22: 8203–8207
- 30 Chen Y, Tao Y, Wang J, et al. Comb-shaped guanidinium functionalized poly(ether sulfone)s for anion exchange membranes: Effects of the spacer types and lengths. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2017, 55: 1313–1320
- 31 Sajjada S, Hong Y, Liu F. Synthesis of guanidinium-based anion exchange membranes and their stability assessment. *Polym Adv Technol*, 2014, 25: 108–116
- 32 Sherazi T, Zahoor S, Raza R, et al. Guanidine functionalized radiation induced grafted anion-exchange membranes for solid alkaline fuel cells. *Int J Hydrog Energy*, 2015, 40: 786–796
- 33 Cheng J, Yang G, Zhang K, et al. Guanidimidazole-quaternized and cross-linked alkaline polymer electrolyte membrane for fuel cell application. *J Membr Sci*, 2016, 501: 100–108
- 34 Mohanty A, Bae C. Mechanistic analysis of ammonium cation stability for alkaline exchange membrane fuel cells. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 17314–17320
- 35 Li W, Wang S, Zhang X, et al. Degradation of guanidinium-functionalized anion exchange membrane during alkaline environment. *Int J Hydrog Energy*, 2014, 39: 13710–13717
- 36 Fukui K. Role of frontier orbitals in chemical reactions. *Science*, 1982, 218: 747–754
- 37 Pernpointner M, Hashmi A S K. Fully relativistic, comparative investigation of gold and platinum alkyne complexes of relevance for the catalysis of nucleophilic additions to alkynes. *J Chem Theory Comput*, 2009, 5: 2717–2725

Summary for “耐碱的胍盐阴离子交换膜研究进展”

Advances in alkaline stable guanidinium based anion exchange membranes

Boxin Xue^{1,2}, Jifu Zheng¹ & Suobo Zhang^{1*}¹ Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;² School of Applied Chemistry and Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

* Corresponding author, E-mail: sbzhang@ciac.ac.cn

Anion exchange membranes (AEMs) are solid polymer electrolytes that contain cationic groups covalently bound to or embedded in a polymer backbone. They act as key role of hydroxide conduction and separator between two electrodes in anion exchange membrane fuel cells (AEMFCs). To achieve high performance in AEMFCs, ideal AEMs should own high ion conductivity and good alkaline stability. Considering to the alkaline stability of AEMs, ionic groups play very important role in determining the overall stability for the AEMs apart from polymer backbones. To date, various ion conductive moieties have been investigated as new tethered ionic groups to replace conventional quaternary ammoniums (QAs) in AEMs because of the multiple degradation pathways under alkaline conditions including: (1) nucleophilic substitution (S_N2), (2) Hoffmann elimination (E2), or (3) nitrogen ylide formation. Guanidiniums are found to be a kind of novel ionic groups for the application of AEMs. In the structure of guanidinium, the positive charge is uniformly distributed over the central carbon atom and three nitrogen atoms, leading to stabilized charge delocalization and good thermal and chemical stability. There are six substitutions distributed over three N atoms which can be easily tuned by a mature and feasible route. Additionally, the kinetics of hydrogen evolution/oxidation reaction (HER/HOR) and ORR catalyzed by Pt and carbon-based non precious metal could be greatly enhanced through using guanidiniums. Guanidinium cations can be introduced into the polymer backbone easily by the synthetic methods as follows: (1) halomethylation of a phenyl group and subsequent amination with pentalkylguanidine; (2) nucleophilic substitution of a Vilsmeier salt and a secondary amine; (3) activated fluoroamine reaction; (4) nucleophilic substitution of alkyl halide and guanidine to prepare guanidinium functional monomer; (5) polycondensation between guanidine hydrochloride and diamine. Recently, several types of guanidinium-functionalized AEMs have been explored including benzylic guanidinium AEMs, alkylic guanidinium AEMs and phenylic guanidinium AEMs. Some of the AEMs have been proven to possess excellent ion conductivity, and some have been used in AEMFCs and show good electrochemical performance. Considering to degradation mechanism of guanidinium, it can be concluded as a nucleophilic addition-elimination reaction: firstly the center C atom is attacked by OH^- and an intermediate is obtained (addition reaction); then one of N atoms combines with the H atom and eliminates from the intermediate (elimination reaction); finally the degradation products urea and amine are formed. It is worth noting that the degradation process of guanidinium is evidently different from quaternary ammoniums. Their degradation reaction sites only occur at the central carbon atom rather than the benzyl carbon which indicate the promising stability for guanidinium. Though the stabilities of guanidiniums are under debate by now, the usability of guanidiniums as ionic group is still a topic worthy of study. On the one hand, almost all of the studies are confined to guanidiniums with methyl groups substituted at the N1 and N3 positions, hence comprehensive and systematic analysis of the structure-stability relationship of guanidinium cations in alkaline media is still rarely developed. On the other hand, the degradation process of guanidiniums is only speculated by a few studies in theoretical way, more specific experimental studies of this process are badly needed to prove it. Therefore, revealing the structure-stability relationship and the detailed degradation mechanism are vital to design alkaline stable guanidiniums which can be applied to AEMs preparation in the future. In addition, the polymer backbone is also very important to improve the stability of guanidiniums based AEMs. More guanidiniums based AEMs with various structures should be designed and prepared. The ion conductivity, alkaline stability and cell performance should be assessed comprehensively to figure out the relationship between the structures and properties of AEMs, and finally the preparation of high performance anion exchange membranes can be achieved.

anion exchange membrane fuel cells, anion exchange membranes, guanidiniums, alkaline stability, structure design

doi: 10.1360/N972018-00719