

上海有机所等在2,6-萘均聚物的合成及其在氢燃料电池中的应用方面取得进展

萘是一种经典的非苯芳烃化合物，由富电子的五元环和缺电子的七元环稠合而成，分子偶极矩为1.08 D。在有机强酸作用下，萘的五元环（1-位或3-位）易于发生质子化，其七元环形成环庚三烯正离子。萘具有可逆的质子响应性质，这使得萘类衍生物在质子交换膜燃料电池（PEMFC）方面具有潜在的应用前景。在聚合物中引入具有可逆质子响应性质的萘单元，使其与质子交换膜中的质子相互作用，有望提高质子交换膜的质子传导率，从而提升燃料电池的性能。然而，萘类衍生物在质子交换膜燃料电池中的应用目前仍处于探索阶段。

中国科学院上海有机化学研究所研究员高希珂课题组一直从事基于萘的π-功能材料研究（*Acc. Chem. Res.* 2021, 54, 1737）。他们与郑州大学教授王景涛课题组合作，在Nafion膜中嵌入2,6-萘单元和引达省并二噁吩（IDT）衍生物的共聚物，大幅提升了Nafion质子交换膜在高温低湿条件下的质子传导率（*ACS Materials Lett.* 2022, 4, 392）。近日，他们在*ACS Macro Letters*上以封面论文形式报道了2,6-萘均聚物的溶液法合成及其在氢燃料电池中的应用。

研究人员通过Friedel-Crafts酰基化等反应在2,6-二溴萘的1-位引入促溶链，然后利用2,6-二溴萘中2-位和6-位溴原子反应活性的差异，通过选择性还原偶联反应制备了关键聚合单体：2,2'-二溴-6,6'-联萘，最后采用Yamamoto偶联反应将带有促溶链的2,6-二溴萘单体或2,2'-二溴-6,6'-联萘单体进行均聚，获得了无规型和头对头/尾对尾型2,6-萘均聚物，实现了2,6-萘均聚物的首次溶液法合成。该类2,6-萘均聚物的薄膜表现出动态可逆的质子响应性质。他们将2,6-萘均聚物（3 wt.%）与Nafion共混成膜用作氢燃料电池的质子交换膜。研究发现，结构规整的头对头/尾对尾型2,6-萘均聚物的嵌入能明显降低Nafion质子交换膜的质子迁移能垒，在高温低湿和高温高湿条件下均能大幅提升Nafion膜的质子传导率，提升幅度可达83%；而无规型2,6-萘均聚物作为添加剂对Nafion质子交换膜的质子传导率提升幅度较小。这表明2,6-萘均聚物主链中2,6-萘单元的偶极取向对其与Nafion复合膜的质子传导性能影响较大。研究人员将头对头/尾对尾型2,6-萘均聚物和Nafion的复合膜用作氢燃料电池的质子交换膜，相对于使用纯的Nafion质子交换膜，这类氢燃料电池的输出功率提高了64%，首次实现了萘类材料在质子交换膜氢燃料电池中的应用。

上述研究工作得到了国家自然科学基金委员会、中科院和上海市科学技术委员会的资助。

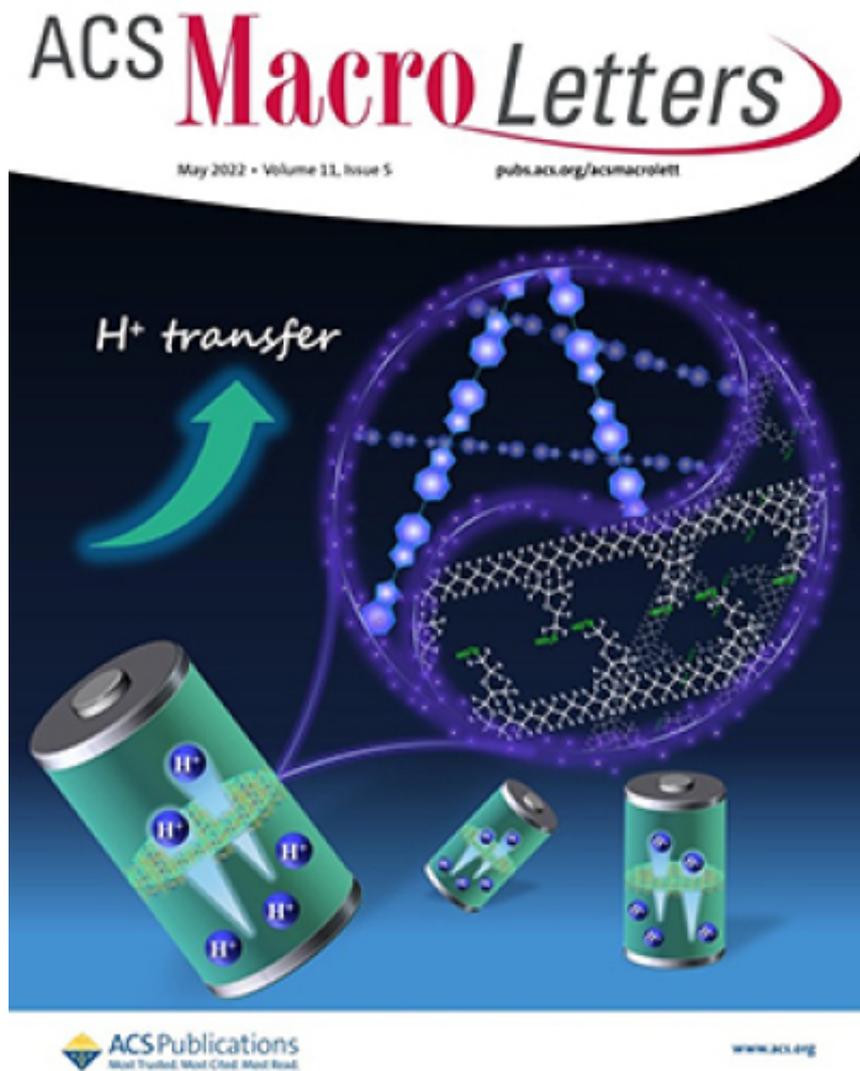


图1 期刊封面

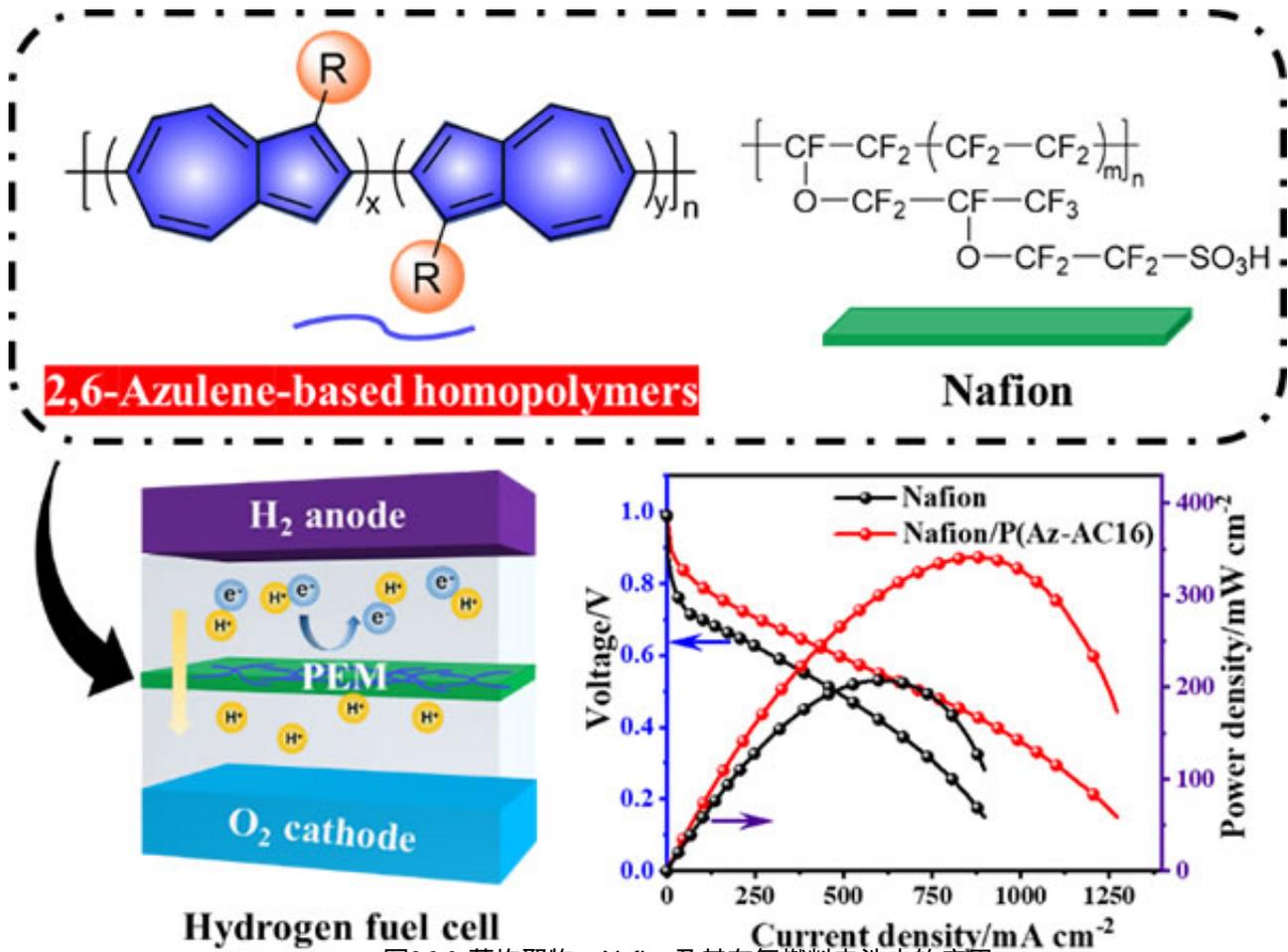


图2 2,6-萘均聚物、Nafion及其在氢燃料电池中的应用

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/182714.html>