РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(19) BG (11) 62790 B1

6(51) H 01 M 2/16
H 01 M 10/36
C 25 B 13/08

ОПИСАНИЕ КЪМ ПАТЕНТ
ЗА
ИЗОБРЕТЕНИЕ

(21) Регистров № 100895
(22) Заявено на 08.10.96
(24) Начало на действие на патента от: 24.03.95

Приоритетни данни

(31) 226825 (32) 13.04.94 (33) US

(41) Публикувана заявка в бюлетин № 12 на 30.12.97
(45) Отпечатано на 31.07.2000
(46) Публикувано в бюлетин № 7 на 31.07.2000
(56) Информационни източници:

(62) Разделена заявка от рег. №

(73) Патентопритежател(и)
NATIONAL POWER P.L.C., SWINDON, WILTSHIRE (GB)

(72) Изобретател(и):
Graham Edward Cooley, Farington, Oxon (GB)
Vincent F. D'Agostino, Dix Hills, NY (US)

(74) Представител по индустриална собственост:
Фани Владимирова Божинова, 1000 София, п.к. 728

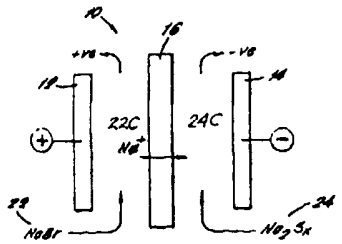
(86) № и дата на PCT заявка:
PCT/GB95/00668, 24.03.95

(87) № и дата на PCT публикация:
WO95/28745, 26.10.95

(54) МОДИФИЦИРАНА КАТИОНОБМЕННА МЕМБРАНА ЗА ЕЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ КЛЕТКИ И МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕТО Й

(57) Мембраната се използва, по-специално в електрохимични клетки и има ниско електролитно съпротивление /устойчивост/ и висока полупроницаемост. Тя е приложима в електрохимична клетка, съдържаща сол от групата, включваща сребърна, волфрамова или молибденова сол или техни смеси, която е наслоена в полимерната матрица. Тази сол става неразтворима в електролитите, които при използване контактуват с една от двете страни на мембраната.

22 претенции, 4 фигури



BG 62790 B1

(54) МОДИФИЦИРАНА КАТИОНОБМЕННА МЕМБРАНА ЗА ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ КЛЕТКИ И МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕТО Й

Област на приложение

Изобретението се отнася до подобрения в или отнасящи се до катионобменни мембрани за използване в електрохимични клетки и специално до твърди катион- селективни мембрани, които съчетават ниска електролитна съпротивляемост с висока полупроницаемост, и до метод за тяхното получаване.

Катионобменни мембрани се предлагат за използване при различни електрохимични приложения, включващи хлор-алкални клетки, горивни клетки и приспособления за съхраняване или доставяне на енергия. В тези приспособления катионобменната мембрана служи да отдели секциите на клетката, при условие че представлява провеждаща пътека за катиони през клетката. За известни приложения като използване в хлор-алкален процес или приложения при горивни клетки мембраните могат да имат метални каталитични електроди, образувани върху тяхната повърхност. Предложения за приготвяне на такива мембрано/електродни съставни части включва процесът, описан в US 4959132, чрез който е образуван метален каталитичен филм върху повърхността на мембраната чрез редукцията на водоразтворима метална сол, импрегнирана в мембраната, за да се образува металът.

За използване в електрохимични приложения катионобменната мембрана се нуждае от високо ефективно напрежение, т.е. ниско съпротивление. Мембраните с ниско съпротивление обикновено имат високо водно съдържание и не са много селективни, т.е. имат нисък кпд на тока. Необходима е мембрана както с ниско съпротивление, така и с висока селективност.

С цел да се подобри полупроницаемостта на катионобменните мембрани, т.е. способността на мембраната да позволи катионите да преминават през нея, като не позволява анионите да преминават през нея, са възприети различни подходи.

Предшестващо състояние на техниката

Съществува един подход за създаване на двуслойни мембрани, в който мембрана с ниско съпротивление се заглажда върху едната страна с анион, отхвърлящ слой с по-ниско водно съдържание. Такава двуслойна мембрана има основна част с ниско съпротивление с повърхностен слой, който е високо катионно селективен. Примери за такива мембрани са тези, в които мембраната с нисък йонообменен капацитет /високо еквивалентно тегло/ осигурява анионно отхвърлящ повърхностен слой (DuPont Nafion 300 series), и тези, в които карбоксилно кисела мембрана осигурява анион отхвърлящия повърхностен слой (DuPont Nafion 900). Тези двуслойни мембрани са загладени само от една страна за анионно отхвърляне в точно определена посока. В двата случая анионно отхвърляне се постига чрез понижаване на водното съдържание на повърхността на мембраната.

Съществува друг подход за утаяване на силиконов диоксид в сулфоново кисели мембрани Nafion по такъв начин, че да се намали водното съдържание на мембраната. (Multiphase polimers: blends and ionomers, Chapter 16, L. A. Utracki and R. A. Weiss, ACS Symposium series 395, June 5-11 1988, p. 401-417). Това обработване води до подобряване на селективността на мембраната, но и до увеличаване на съпротивлението на мембраната.

Предлага се усъвършенстван метод за намаляване на водното съдържание на катионобменна мембрана, като се запазва йонообменният капацитет и полупроницаемостта. Получените катионобменни мембрани имат ниско електролитно съпротивление и висока полупроницаемост.

Техническа същност на изобретението

Изобретението осигурява модифицирана полимерна катионобменна мембрана, предназначена за електрохимична клетка, която има водонеразтворима йонна сол, представляваща сребърна, волфрамова или молибденова сол или техни смеси, наслоена вътре в полимерната матрица, като солта е неразтворима в електро-

литите, които при използване контактуват с една от двете страни на мембраната.

Водонеразтворимата йонна сол, която е наслоена вътре в полимерната матрица на мембраната, е за предпочитане бромид, хлорид, сулфид или хидроксид на сребро, волфрам или молибден, или техни смеси. Би трябвало да се разбира, че описаните различни водонеразтворими соли могат да бъдат наслоени в мембраната на една от двете й страни.

Мембрана, която може да бъде модифицирана съгласно изобретението, е катионобменна мембрана, образувана от флуоровъглеводороден полимер, присаден със стирол чрез γ-излъчване и по-нататък сулфониран, за да се получат висящи вериги от сулфонова киселина или присаден чрез γ-излъчване с ненаситена карбоксилна киселина като акрилова или метакрилова киселина, за да се получат висящи вериги от карбоксилна киселина. За предпочитане флуоровъглеводородът е политетрафлуороетилен или флуориран етилен-пропиленов кополимер. Мембраната се получава чрез присаждане на стирола върху флуоровъглеводородния полимер, като се използва γ-излъчване и след това сулфониране на присадения полимер, например чрез използване на хлорсулфонова киселина, или присаждане на ненаситена карбоксилна киселина върху флуоровъглеводородния полимер, като се използва γ-излъчване.

За предпочитане модифицираната мембрана от изобретението е с дебелина от 0,005 до 0,0175 cm /0,002 до 0,007 inches/, повече предпочитана дебелина е около 0,0125 ст /0,005 inches/. Мембраните, които са модифицирани, са направени от базов филм с желаната дебелина от политетрафлуоро-етиленов или от етилен-пропиленов кополимер, който е присаден със стирол чрез γ-излъчване, например от източник кобалт-60. Радиационното присаждане на винил-заместени мономери към политетрафлуоретилена и полиолефиновите филми е известно от нивото на техниката в US 4230549 и 4339473.

γ–излъчването на флуоровъглеводородните полимерни форми освобождава радикалови места, които след това са налични за взаимодействие с ненаситен мономер, като стирол. Електролитното съпротивление на йонообменната мембрана е свързано с процента на стирола, присаден върху нея, където след това се сулфонира, като електролитното съпротивление намалява, а процентът на присаждане нараства. Обикновено използваният обхват на процентното присаждане е от 10 до 50 %, повече се предпочита 10 до 20 %. Присаденият процент е определен като нарастване на теглото, дължащо се на разделно присаждане чрез началното тегло на полимерния филм, мултиплицирано до 100.

Друга мембрана, която може да бъде модифицирана съгласно изобретението, е катионобменна мембрана, образувана от кополимер на тетрафлуоретилен и сулфониран или карбоксилиран винилов етер като продаваният под търговските наименования на Nafion (Du Pont), например Nafion 112, 115 или 117, и Flemion (Asahi (Asahi Glass).

Друга мембрана, която може да бъде модифицирана съгласно изобретението, е катионобменна мембрана, която е полистирол сулфонатна мембрана от Tokuyama Soda, продавана като Neosepta CM1, Neosepta CM2, Neosepta CMH и Neosepta CMS, и Selemion (Asahi Glass).

Други мембрани, които могат да бъдат използвани в изобретението, са хетерогенни мембрани като базираните на полистирол сулфонатна йонообменна смола, смесена с друг полимер като полиетилен. Друг тип мембрана, която може да бъде използвана, е присадена мембрана след облъчване. Още друг тип мембрана, която може да бъде използвана, е ароматен полиамид с мрежеста структура, например от типа Kelvar.

Катионобменните мембрани могат да бъдат модифицирани по метод, който включва следните етапи:

i) контактуване на мембраната с воден разтвор на водоразтворима сол на сребро, волфрам, молибден или техни смеси, и

ii) превръщане на водоразтворимата сол от етап (i) във водонеразтворима сол.

За предпочитане мембраната се дехидратира, преди да се обработи в етап (i) по-горе. По еднообразен начин дехидратирането подпомага абсорбирането в мембраната на разтвора на водоразтворимата сол.

Предпочитани водоразтворими соли за използване в описания метод са нитратите, въпреки че могат да бъдат използвани други соли като перхлорати или флуориди.

Водоразтворимата сол, абсорбирана в мембраната, обикновено се превръща във

водонеразтворима сол чрез утаяване от разтвор в матрицата на мембраната. Предпочитани водонеразтворими соли са бромидите, хлоридите, сулфидите и хидроксидите на споменатите метали, които могат да бъдат утаени в полимерната матрица на мембраната чрез обработване на мембраната с подходящи разтвори, съдържащи бромид, хлорид, сулфид или хидроксилен йон, такива като натриев или калиев бромид, хлорид, сулфид или хидроксид. Алтернативно, бромидите могат да бъдат образувани чрез утаяване, като се зиползва газ бром. Газът бром може да бъде използван в смес с инертен газ като азот.

Като се използва методът съгласно изобретението е възможно да се приготви модифицирана катионобменна мембрана, която да има различни водонеразтворими соли, наслоени в мембраната върху една от двете й страни. Това може да бъде осъществено чрез поставяне на мембраната от етап (i) в реакторна клетка и като се излага една повърхност на обработване с един реагент, а другата повърхност на обработване - с друг реагент, се постига утаяване на двете различни водонеразтворими соли в полимерната матрица на мембраната.

Например една повърхност на мембраната може да бъде изложена на въздействието на разтвор, съдържащ бромид или газ бром, за да се образува водонеразтворим бромид, а другата повърхност на мембраната може да бъде изложена на въздействието на разтвор, съдържащ сулфид, за да се образува водонеразтворим сулфид.

Водонеразтворимата йонна сол или соли която/които е/ са утаени в полимерната матрица на мембраната, трябва да бъде химически устойчива спрямо анодната течност и катодната течност, спрямо които е изложена при използване. Така йонната сол е не само неразтворима в електролитите, но също е нередуцируема, неокисляема или немодифицируема по какъвто и да е начин от електролита, в който се намира по време на употреба. С възможността за образуване на различни водонеразтворими соли в полимерната матрица върху една от двете страни на мембраната, мембраната може да бъде индивидуално приспособена към анодната и катодната течност.

Изобретението включва в обхвата си електрохимична апаратура, която съдържа една клетка или редица от клетки, като всяка клетка е с камера /$+^{ve}$ камера/, съдържаща $+^{ve}$ електрод и електролит, и камера /$-^{ve}$ камера/, съдържаща $-^{ve}$ електрод и електролит, като споменатата $+^{ve}$ камера/и/ и $-^{ve}$ камера/и/ се отделят една от друга чрез модифицирана катионобменна мембрана.

Електрохимичният апарат, в който модифицираната мембрана от изобретението е инкорпорирана, е за предпочитане апарат за съхраняване и/или доставка на енергия. Електролитът във $-^{ve}$ камерата на електрохимичния апарат за предпочитане съдържа сулфид по време на доставката на енергия, докато електролитът във $+^{ve}$ камерата на електрохимичния апарат за предпочитане съдържа бром, желязо, въздух или кислород. Химическите реакции, които са включени в тези три системи, са както следва:

$$/1/ \quad Br_2 + S^{2-} = 2Br + S$$

Горната реакция действително се случва в отделни, но зависими бромни и серни реакции, като мястото на протичане на бромната реакция е върху $+^{ve}$ страната на мембраната, а на сярната реакция - върху $-^{ve}$ страната на мембраната.

$$/2/ \quad 2Fe^{3+} + S^{2-} = 2Fe^{2+} + S$$

Тази реакция действително се случва в отделни, но зависими реакции с желязо и сяра, като мястото на протичане на реакцията с желязо е върху $+^{ve}$ страната на мембраната, а на реакцията със сяра - върху $-^{ve}$ страната на мембраната.

$$/3/ \quad 4H_2O + 4S^{2-} + 2O_2 = 8OH^- + 4S$$

Тази реакция също действително се случва в отделни, но зависими реакции с кислород и сяра, като мястото на провеждане на реакцията с кислород е върху $+^{ve}$ страната на мембраната, а на реакцията със сяра - върху $-^{ve}$ страната на мембраната.

За използване в бромната/сярна система, описана по-горе, е за предпочитане модифицирана мембрана, която е бифункционална, като страната на мембраната, профилирана като бромна страна на клетката, има сребро, волфрам или молибденов бромид или техни смеси, утаени там, а страната на мембраната, профилирана като сулфидна страна на клетката, има сребро, волфрам или молибденов сулфид, или техни смеси, утаени там.

Изобретението по-нататък ще бъде описано със споменаване на електрохимичен апарат с вградена модифицирана мембрана, както е илюстрирано в приложените фигури, от които:

фигура 1А показва схематично изображение на основните компоненти на клетката съгласно предпочитан вариант от изобретението; и

фигура 1В - диаграма на редица от клетки, използващи системата на фиг. 1А.

По-нататък в описанието е направена справка за специфична система, използваща натриев бромид/натриев полисулфид. Би трябвало да се разбира обаче, че тези соли могат да бъдат заместени с други подходящи соли.

Фигура 1А показва клетка 10 с $+^{ve}$ електрод 12 и $-^{ve}$ електрод 14 и катионна мембрана 16, образувана от флуоровъглеводороден полимер със стирол сулфоново кисели функционални групи, за да се осигури заряден носител, който е модифициран чрез вкарване на сребърен бромид в полимерната матрица върху страната, профилираща секция 22С и сребърен сулфид в полимерната матрица върху страната, профилираща секция 24С. Предназначението на мембрната 16 е да раздели $+^{ve}$ и $-^{ve}$ страните на клетката 10 и е избрана, за да намали мигрирането на бром от $+^{ve}$ страната към $-^{ve}$ страната, и да намали мигрирането на S^{2-} йони от $-^{ve}$ страната към $+^{ve}$ страната. Водният разтвор 22 на NaBr е предвидено в камера 22С да се образува между $+^{ve}$ електрода 12 и мембраната 16 и предвидено е в камера 24С да се образува воден разтвор 24 на Na_2S_x между $-^{ve}$ електрода 14 и мембраната 16.

Когато клетката е в изпразнено състояние, в камерата 22С на клетката съществува разтвор на NaBr с моларна концентрация до 6, а в камера 24С на клетката съществува разтвор на Na_2S_5 при 0,5 до 1,0 mol.

Тъй като клетката е заредена, Na^+ йони се транспортират през катионната мембрана 16, както е показано на фиг. 1А, от $+^{ve}$ до $-^{ve}$ страната на клетката. Получава се свободен бром чрез окисляване на бромидни йони при +ve електрода и са разтваря като трибромиден или пентабромиден йон. Сярата се редуцира при $-^{ve}$ електрода и пентасулфидната сол Na_2S_5 евентуално става моносулфидна, като зареждащата процедура завършва. При $+^{ve}$ страната се извършва следната реакция

$$2Br^- = Br_2 + 2e^-$$

а при $-^{ve}$ страната протича следната реакция:

$$S + 2e^- = S^{2-}.$$

Мембраната разделя двата електролита и предотвратява обемно смесване и също забавя мигрирането на S^{-2} йони от $-^{ve}$ страната, и мигрирането /дифузия/ на Br^- и Br_2 от $+^{ve}$ към $-^{ve}$ страната. Дифузия на S^{2-} води до кулонова загуба, както и до суспендиране на утайки в $+^{ve}$ електролита. Всички S^{2-} йони, намиращи се на $+^{ve}$ страната, се окисляват чрез Br_2, получен по време на зареждане. Сярата е неразтворима във вода или разтвор на NaBr и се отделя като фин прах под формата на суспензия или утайка.

С разширяване на цикъла може да стане акумулиране на сяра във $+^{ve}$ страната на клетката. Ако сярата е уловена чрез поредица от филтри, тя може да бъде върната към $-^{ve}$ страната, за да се разтвори отново при подходящ момент по време на операцията.

Когато снабдява с енергия, клетката се изпразва. По време на това действие при двата електрода се извършват обратими реакции. При $+^{ve}$ страната на електрода 12 бромът се редуцира до Br^-, а на $-^{ve}$ електрода, S^{2-} йон се окислява до молекула S. Електроните, получени при $-^{ve}$ електрода, образуват тока при зареждане. Химическата реакция при $+^{ve}$ електрода произвежда 1,06 до 1,09 V, а химическата реакция при $-^{ve}$ електрода произвежда 0,48 до 0,52 V. Общо химическите реакции създават отворена електрическа верига с напрежение 1,54 до 1,61 V на клетка.

Фигура 1В показва редица от клетки 20, съставена от клетки, свързани в електрическа серия и шунтиран флуид. Съставни междинни електроди 13 /всеки един притежаващ $+^{ve}$ електродна страна 12А и $-^{ve}$ електродна страна 14А/ и крайни електроди 12Е /$+^{ve}$/ и 14Е /$-^{ve}$/ са отделени един от друг чрез мембраните 16 и екран или мрежести гривни /22D, 24D/ във всички камери на клетките 22С, 24С /камери на две от които 22D, 24D са показани между другото в пример/, за да се образуват крайни клетки C_{E1} и C_{E2} и редица от n междинни клетки C_M /обикновено 10 - 20; но не много помалък и много по-голям брой клетки трябва да

бъдат приспособени/. Мембраните 16 са от типа, описан по-горе на фиг. 1А. Крайните електроди 12Е /+ve/ и 14Е /-ve/ имат вътрешни проводници на ток 12F и 14F /обикновено медни екрани/, затворени там и водещи към външни терминали 12G, 14G, които са свързани към външни товари /например мотор/и/, чрез контролна електрическа верига (CONT), като мотора/и/ се задвижват от кола или енергийни източници /например, полезна е енергийна мрежа, когато се използва като зарядно - изравняващо средство/.

Примери за изпълнение на изобретението

Пример 1. Политетрафлуоретиленов филм, радиационно присаден с около 15 % стирол и с технически необходимо съдържание на около 17 % сулфоново кисели групи, се получава от RAI Corporation. Филмът има дебелина от около 0,0125 cm /0,005 inches/.

Проба от тази мембрана се изсушава в сушилна пещ при 40°C за 10 min. След изсушаване изсушената мембрана заедно с проба от оригинална мембрана, която не е била подлагана на сушене, се потапят във воден разтвор на сребърен нитрат, съдържащ 20 g $AgNO_3$ на литър, за 10 min. След потопяване двете мембранни проби се оставят да се отцедят за 30 s, преди да се потопят за 10 min във воден разтвор на натриев сулфид, съдържащ 30 g $Na_2S.9H_2O$ на литър при 60°C. След това обработване мембранните проби, които са черни, се изсушават.

Мембранните устойчивости за мембраните, в които е вложен сребърен сулфид, и за необработената проба от мембрана от RAI Corporation, се измерват в две секции на клетката, съдържащи платинови електроди, потопени в разтворите на двете секции на клетката. Мембраната за изследване се използва за разделяне на секциите на клетката. Платиновите електроди са свързани към Philips Digital Conductivity Meter PW 9527, като се допуска измерванията да бъдат направени при 80 и 4000 Hz. Разтворите на клетката се термостатират при 25°C, като кондуктометърът се калибрира преди измерванията и се отчита стойността на специфичната електропроводимост.

Мембранните устойчивости се определят като разлики между измерени стойности със и без мембрана в клетката.

На таблица 1 е показана йонната АС устойчивост на мембрани в 0,1 М разтвори на NaBr, Na_2S и Na_2S_x. Площните устойчивости R_A са в Ω/cm^2, специфичните устойчивости R_S са в Ω/cm^2. Дадени са средни стойности. Различните мембранни проби, върху които са направени измервания, са следните:

А - като получена от RA1;

В - модифицирана чрез нанасяне на защитно покритие от $AgNO_3$ без дехидратиране;

СI - модифицирана чрез нанасяне на защитно покритие от $AgNO_3$ с дехидратиране първа проба/;

СII - модифицирана чрез нанасяне на защитно покритие от $AgNO_3$ с дехидратиране втора проба/.

Таблица 1

Мембрана	Честота	NaBr		Na_2S		Na_2S_x	
		R_A	R_S	R_A	R_S	R_A	R_S
А	80 Hz	3,08	175,9	2.30	179,8	1,90	108,8
	4 kHz	2,73	156,2	2.18	170,0	1,89	107,7
В	80 Hz	1,57	87,0	1.56	85,4	4,70	255,8
	4 kHz	1,78	98,7	2.16	118,0	4,85	265,0
СI	80 Hz	3,39	180,1	4.25	235,0	3,59	190,0
	4 kHz	3,01	159,9	4.16	221,0	3,14	167,2
СII	80 Hz	2,98	160,9	3.16	170,7	1,77	95,7
	4 kHz	2,84	153,7	2.93	158,5	1,97	106,2

Набъбналият равновесен обем и водната маса, погълната от мембраната със и без нанесено защитно покритие от $AgNO_3$, се измерват, като се използват проби с правоъгълна форма /размер 4 x 1 cm/. Размерите /дължина, ширина/ на набъбналите и изсушени проби се измерват, като се използва оптично сравнително устройство и масата се определя чрез претегляне. Резултатите са дадени в таблица 2 по-долу.

Таблица 2

Мембрана	Изменение в обема Начален обем x 100 /%/			Изменение в теглото Начално тегло x 100 /%/		
	D_1	D_2	D_3	D_1	D_2	D_3
A	41,0	46,2	x	22,0	27,0	28,5
CI	18,5	21,6	x	12,2	14,6	17,0
CII	21,6	27,0	x	12,5	15,0	16,2

D_1 - изсушаване, T = 25°C, въздух
D_2 - изсушаване, T = 25°C, над P_2O_5
D_3 - изсушаване, T = 105°C, 13 Pa
x - деформация на пробите

Както набъбналият обем, така и погълнатата водна маса на мембранните проби с нанесено защитно покритие, CI и CII, са значително по-малки от тези на мембрана A с ненанесено защитно покритие.

В таблица 3 по-долу са дадени йонообменните капацитети на мембраните, определени чрез директно титруване на мембраната с NaOH.

Таблица 3

Мембрана	Йонообменен капацитет /meq/g суха мембрана/
A	0,943
B	0,936
CI	0,917
CII	0,936
Nafion	1,035

Пример 2. Мембрана Nafion 117 предварително се обработва чрез изваряване в смес 50/50 от азотна киселина /отн. т. 1,42/ и вода с висока чистота за 30 min. Мембраната се промива и след това се изварява във вода с висока чистота в продължение на 30 min. Мембраната се изсушава с хартиена кърпа и се потапя в 0,1 M HCl при стайна температура при разбъркване в продължение на 48 h, за да се получи водород /H^+/, образуван на мембраната.

Мембраната се потапя във воден разтвор на сребърен нитрат /5 x 10^{-3}M/, разбърква се енергично и се държи на тъмно приблизително 4 седмици.

Мембраната се импрегнира със сребърна сол и се промива във вода с висока чистота, изсушава се с хартиена кърпа и се потапя в концентриран разтвор на натриев сулфид /2,4 M/ за 24 h при стайна температура. След това мембраната се промива няколко пъти с вода с висока чистота и се съхранява мокра.

Йонообменният капацитет на обработената мембрана Nafion 117 е 0,95 meq/g в сравнение с този на необработената мембрана Nafion 117, който е 0,96 meq/g.

Мембранните съпротивления /устойчивости/ на обработената мембрана Nafion 117 и необработената мембрана Nafion 117 се измерват при различни концентрации на натриев бромид по метода, описан в пример 1. Сравнителните резултати са дадени на фиг. 2 от приложените фигури, от която се вижда, че съпротивляемостта на обработената мембрана Nafion 117 не зависи от концентрацията, докато съпротивляемостта на необработената мембрана Nafion 117 нараства значително с концентрацията.

Пример 3. Полиетилен тетрафлуориден филм, радиационно присаден с около 15 % стирол и с технически необходимото съдържание на около 17 % сулфоново кисели групи, се получава от RAI Corporation. Филмът има дебелина от около 0,0125 cm /0,005 inches/.

Този филм се подлага на същата процедура и условия, както е описано в пример 2, по такъв начин, че да се получи обработен

филм, импрегниран със сол сребърен сулфид.

Йонообменният капацитет на обработената мембрна RAI е 0,74 meq/g в сравнение с този на необработената мембрана RAI, който е 0,77 meq/g.

Пример 4. Мембрана Neosepta CM1 предварително се обработва чрез промиване във вода с висока чистота, като се използва ултразвукова баня за 2 h. След това мембраната се промива във вода с висока чистота. Мембраната е във водородна /H^+/ форма.

Мембраната се потапя във воден разтвор на сребърен нитрат /5 x 10^{-3}M/, разбърква се енергично и се държи на тъмно приблизително две седмици.

Мембраната се импрегнира със сребърната сол, промива се във вода с висока чистота, изсушава се с хартиена кърпа и се потапя в концентриран разтвор на натриев сулфид /2,4 M/ за 24 h при стайна температура. След това мембраната се промива няколко пъти с вода с висока чистота и избърсаните повърхности се почистват, за да се отстранят всякакви излишъци от утайка. След това мембраната се съхранява мокра.

Съпротивленията на мембраната за обработена мембрана Neosepta CM1 и необработена мембрана Neosepta CM1 се измерват при различни концентрации на натриев бромид по метода, описан в пример 1. Сравнителните резултати са дадени на фиг. 3 от приложените фигури, на която се вижда, че съпротивляемостта на обработената мембрана Neosepta CM1 не варира значително с концентрацията.

Пример 5. Процедурата от пример 4 се повтаря, като се използва мембрана Neosepta CM2.

Съпротивленията на мембраната за обработената мембрана Neosepta CM2 и необработената мембрана Neosepta CM2 се измерват при различни концентрации на натриев бромид по метода, описан в пример 1. Резултатите са дадени на фиг. 4 от приложените фигури, на която се вижда, че съпротивляемостта на обработената и необработената мембрана Neosepta CM2 е много сходна.

Пример 6. Мембрана, притежаваща подобен утаен бромид в полимерната матрица, се получава съгласно общите процедури на пример 1, но се замества разтворът на натриев бромид /30 g на литър разтвор/ с воден разтвор на натриев сулфид. Потапянето се провежда за 10 min при 60°C. След това обработване мембраната се изсушава и се отбелязва, че мембраната има светлокафяв цвят, като се сравнява с черното оцветяване на мембраните от пример 1.

Пример 7. Мембрана Nafion 117 предварително се обработва съгласно процедурата, описана в пример 2, и след това се потапя в 5 mM воден разтвор на молибденов трихлорид /$MoCl_3$/, разбърква се енергично и се държи на тъмно 4 дни.

Мембраната се промива с вода с висока чистота, изсушава се с хартиена кърпа и се потапя в концентриран разтвор на натриев сулфид /2,4 M/ за 1 h. След това мембраната се промива няколко пъти с вода с висока чистота, за да се отдели излишният сулфид.

Отбелязва се, че мембраната Nafion се променя от чиста до притежаваща оранжев нюанс след 10-минутно накисване в Na_2S.

Пример 8. Мембрана Neosepta CM1 предварително се обработва съгласно процедурата, описана в пример 4. След това мембраната се потапя в 5 mM воден разтвор на волфрамов тетрахлорид (WCl_4), разбърква се енергично и се държи на тъмно 8 дни.

Мембраната се промива с вода с висока чистота, изсушава се с хартиена кърпа и се потапя в концентриран разтвор на натриев сулфид /2,4 M/ за 1 h. След това мембраната се промива няколко пъти с вода с висока чистота, за да се отдели излишният сулфид.

Отбелязва се, че мембраната Neosepta CM1 потъмнява при потопяване в разтвор на Na_2S.

Пример 9. Селективността на обработените и необработени мембрани от примери 2, 3, 4 и 5 се сравнява чрез измерване на дифузионните коефициенти на мембраните. Дифузионните коефициенти се измерват динамично в окислително-редукционна клетка, включваща системата натриев бромид/натриев полисулфид, както е описано на фиг. 1 от приложените фигури.

При дифузия през мембраната сулфидът се окислява до сулфат чрез получавания разтвор на натриев бромид, който съдържа свободен бром, получен чрез окисляване на бромидни йони при $+^{ve}$ електрода. Във всички случаи се използва плътност на тока от 40 KAm^{-2}. Резултатите са дадени в таблица 4 по-долу:

Таблица 4

Мембрана	Дифузионен коефициент /m^2s^{-1} x 10^{12}/	
	Стандартна, необработена	мембрана с прибавен AgS
Nafion 117	4,55	3,19
RAI	9,97	7,71
CM1	7,77	7,79
CM2	4,81	1,33

Патентни претенции

1. Модифицирана полимерна катионобменна мембрана, предназначена за електрохимична клетка, характеризираща се с това, че има водонеразтворима йонна сол, представляваща сребърна, волфрамова или молибденова сол или техни смеси, наслоена вътре в полимерната матрица, като споменатата сол е неразтворима в електролитите, които при използване контактуват с една от двете страни на мембраната.

2. Мембрана съгласно претенция 1, характеризираща се с това, че водонеразтворимата сол е сулфид, хлорид, бромид или хидроксид.

3. Мембрана съгласно претенция 1 или претенция 2, характеризираща се с това, че включва флуоровъглеводороден полимер, присаден със стирол чрез γ–излъчване и с технически необходимата сулфонова киселина или карбоксилно кисели групи.

4. Мембрана съгласно претенция 3, характеризираща се с това, че включва политетрафлуороетилен, притежаващ стирол сулфоново кисели присадени вериги.

5. Мембрана съгласно претенция 3, характеризираща се с това, че включва флуориран етилен-пропиленов кополимер, притежаващ стирол сулфоново кисели присадени вериги.

6. Мембрана съгласно пртенция 1 или претенция 2, характеризираща се с това, че включва кополимер на тетрафлуоретилен и сулфониран или карбоксилиран винилов етер.

7. Мембрана съгласно претенция 1 или претенция 2, характеризираща се с това, че включва полистиролов сулфонат.

8. Електрохимичен апарат, характеризиращ се с това, че включва единична клетка или редица от клетки, като всяка клетка е с камера /+^{ve} камера/, съдържаща +^{ve} електрод и електролит, и камера /-^{ve} камера/, съдържаща -^{ve} електрод и електролит, като споменатите +^{ve} камера/и/ и -^{ve} камера/и/ са отделени една от друга чрез модифицирана катионобменна мембрана съгласно всяка една от предшестващите претенции.

9. Електрохимичен апарат съгласно претенция 8, характеризиращ се с това, че е апарат за съхраняване на енергия и/или за доставяне на енергия.

10. Електрохимичен апарат съгласно претенция 9, характеризиращ се с това, че електролитът в +^{ve} камерата по време на доставяне на енергия съдържа бром, а електролитът в -^{ve} камерата по време на доставяне на енергия съдържа сулфид.

11. Електрохимичен апарат съгласно претенция 9, характеризиращ се с това, че електролитът в +^{ve} камерата по време на доставяне на енергия съдържа въздух или кислород, а електролитът в -^{ve} камерата по време на доставяне на енергия съдържа сулфид.

12. Електрохимичен апарат съгласно претенция 9, характеризиращ се с това, че електролитът в +^{ve} камерата по време на доставяне на енергия съдържа желязо, а електролитът в -^{ve} камерата по време на доставяне на енергия съдържа сулфид.

13. Електрохимичен апарат съгласно претенция 8, характеризиращ се с това, че мембраната има дебелина в обхвата от 0,005 до 0,018 cm /0,002 до 0,007 inches/.

14. Метод за получаване на модифицирана катионобменна мембрана, характеризиращ се с това, че включва следните етапи:

i) контактуване на катионобменна мембрана с воден разтвор на водоразтворима сол на сребро, волфрам, молибден или техни смеси, и

ii) превръщане на водоразтворимата сол от етап (i) във водонеразтворима сол.

15. Метод съгласно претенция 14, характеризиращ се с това, че мембраната се дехидратира преди етап (i).

16. Метод съгласно претенция 14 или претенция 15, характеризиращ се с това, че водоразтворимата сол от етап (i) се превръща във водонеразтворим бромид, хлорид, сулфид или хидроксидна сол.

17. Метод съгласно претенция 16, характеризиращ се с това, че превръщането се осъществява чрез контактуване на мембраната от етап (i) с разтвор, който съдържа бромид, хлорид, сулфид или хидроксилен йон.

18. Метод съгласно претенция 16, характеризиращ се с това, че водонеразтворимата сол е бромид и превръщането се осъществява чрез контактуване на мембраната от етап (i) с газ бром.

19. Метод съгласно всяка една претенция от 14 до 18, характеризиращ се с това, че различни водонеразтворими соли се образуват върху една от двете страни на мембраната.

20. Метод съгласно претенция 19, характеризиращ се с това, че различните водонеразтворими соли се образуват чрез установяване на мембраната от етап (i) в реакторна клетка и излагане една повърхност на един реагент, а другата повърхност на друг реагент, чрез което се утаяват водонеразтворимите соли.

21. Метод съгласно претенция 20, характеризиращ се с това, че една повърхност на мембраната се излага на въздействието на разтвор, съдържащ бромид, за да се образува водонеразтворим бромид, и другата повърхност на мембраната се излага на въздействието на разтвор, съдържащ сулфид, за да се образува водонеразтворим сулфид.

22. Метод съгласно претенция 20, характеризиращ се с това, че една повърхност на мембраната се излага на въздействието на газ бром, за да се образува водонеразтворим бромид, а другата повърхност на мембраната се излага на въздействието на разтвор, съдържащ сулфид, за да се образува водонеразтворим сулфид.

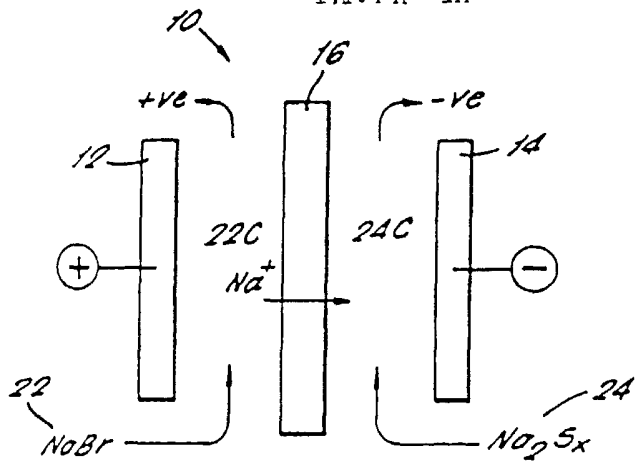
Приложение: 4 фигури

Издание на Патентното ведомство на Република България
1113 София, бул. "Д-р Г. М. Димитров" 52-Б

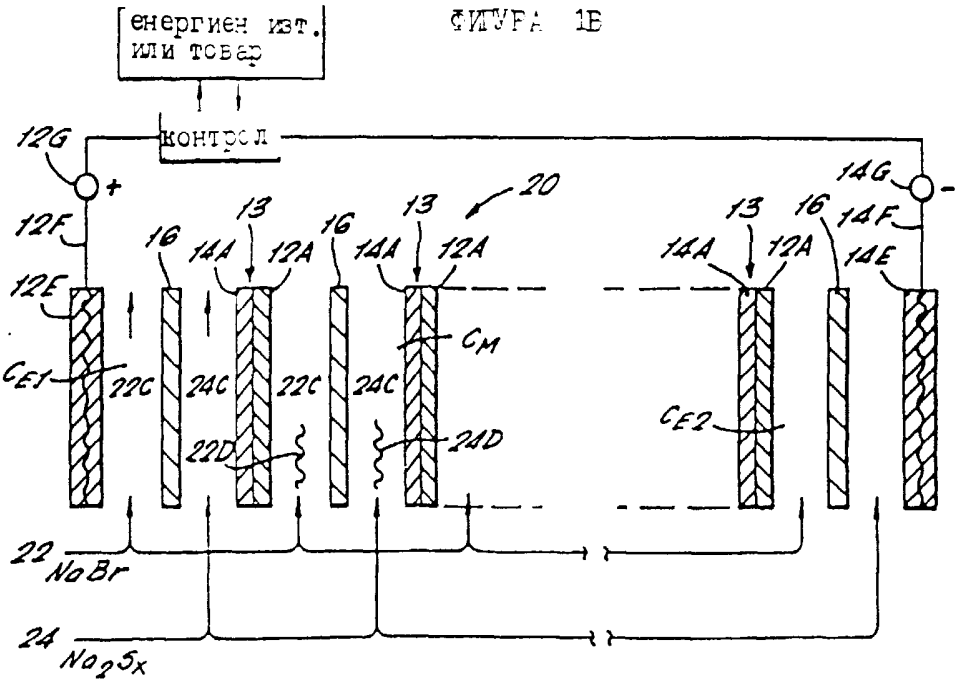
Експерт: Б.Шикаланова Редактор: Р.Георгиева

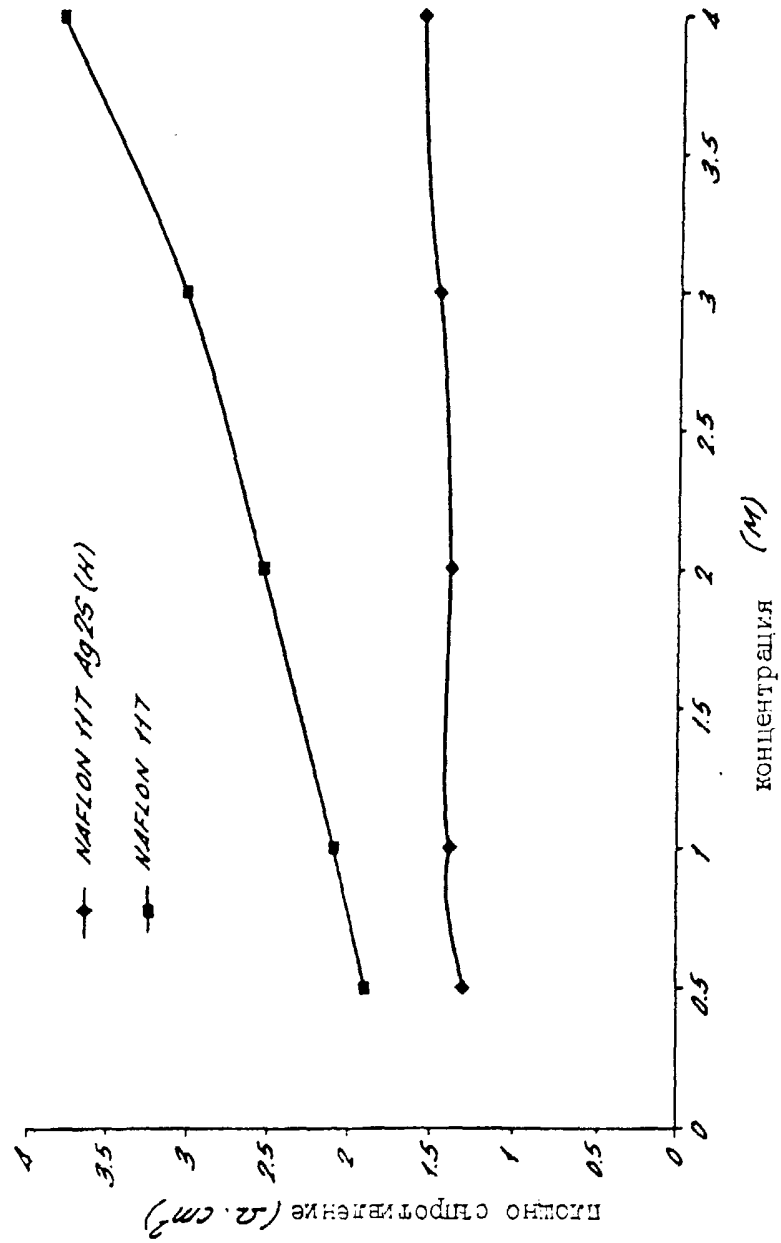
Пор. № 40196 Тираж: 40 MB

ФИГУРА 1А

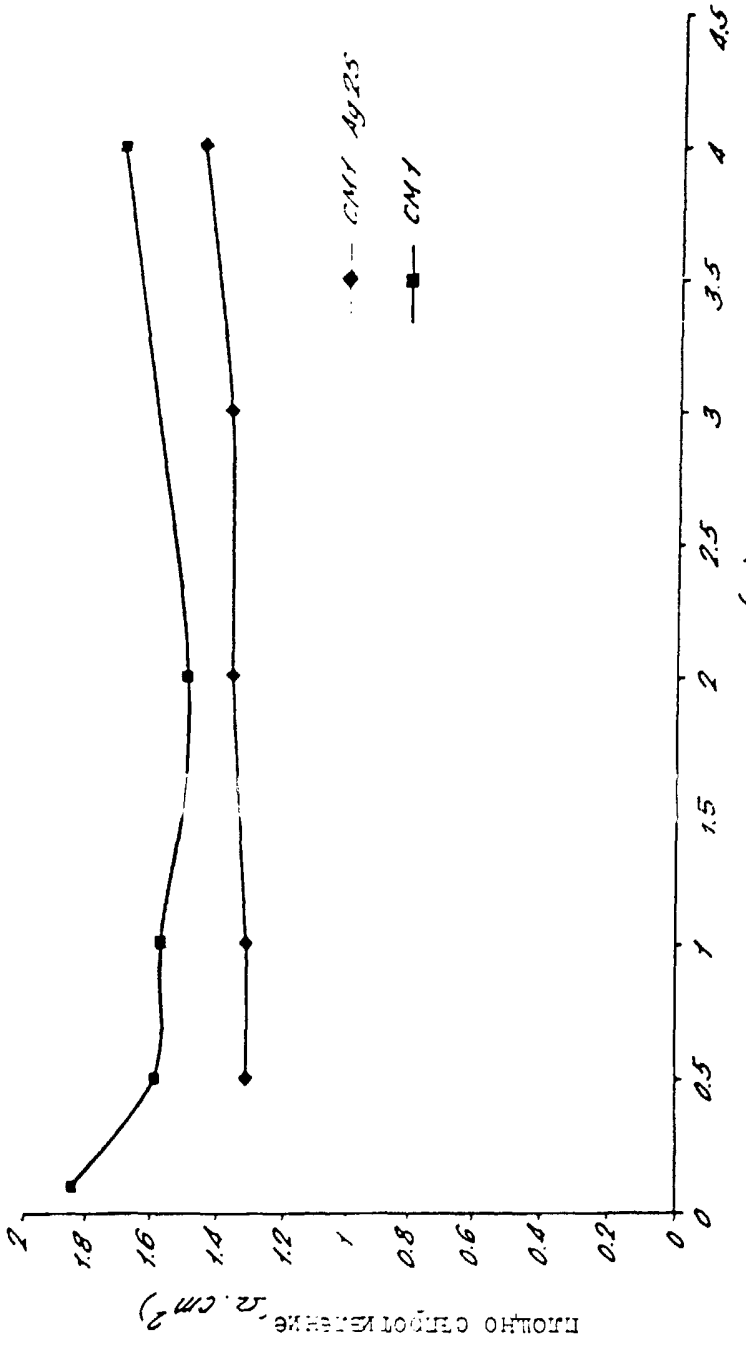


ФИГУРА 1В

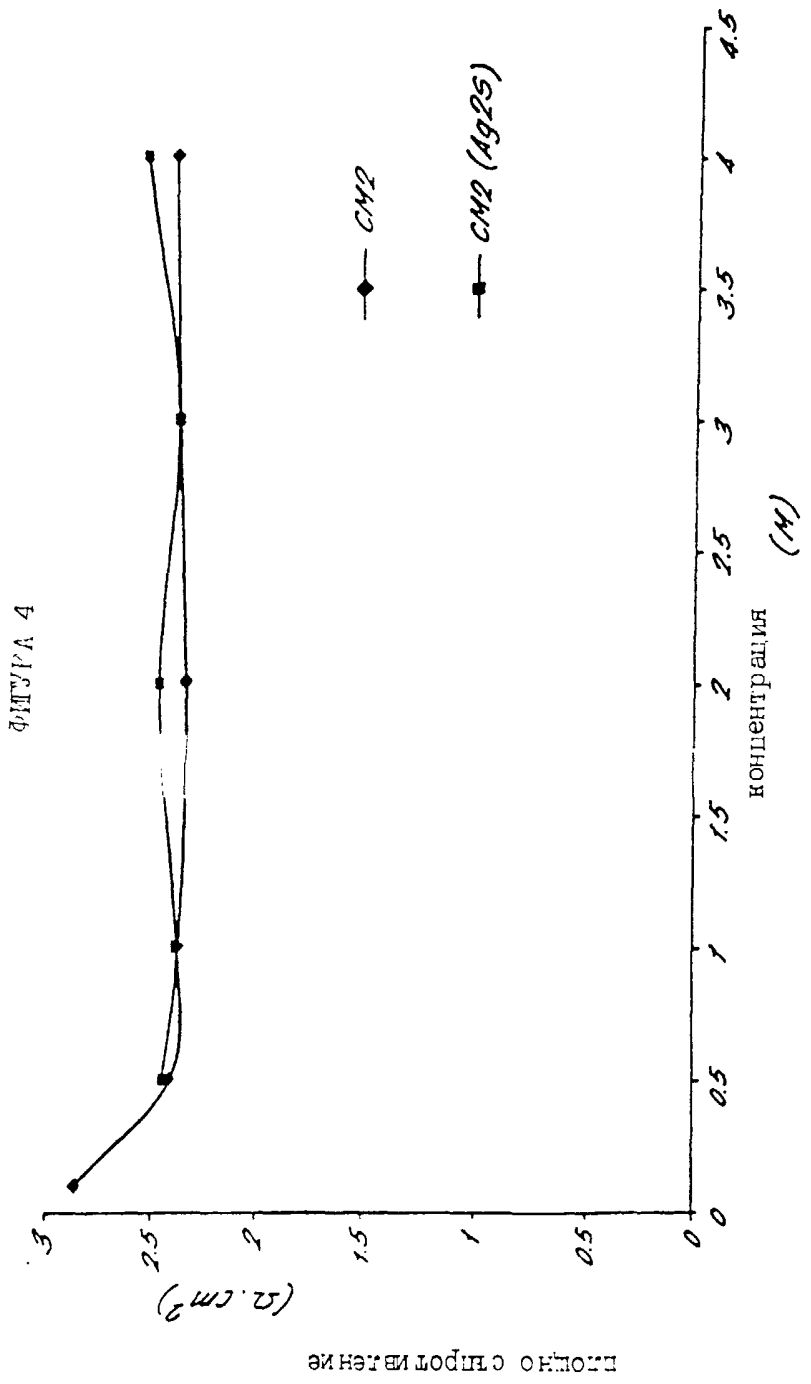



NAFION 117 Ag25 (H)
NAFION 117
площно сопротивление (Ω · см²)
концентрация (M)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5

ФИГУРА 2 .


CNT Ag 23
CNT
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
1.4
1.6
1.8
2
концентрация (M)
плошно сопротивление (Ω. см²)

ФИГУРА 3


Плоско съпротивление
(Ω.см²)
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
концентрация
(M)
CM2
CM2 (Ag2S)

ФИГУРА 4