



(11) *Número de Publicação:* PT 873372 E

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C08J005/22 A H01M002/16 B

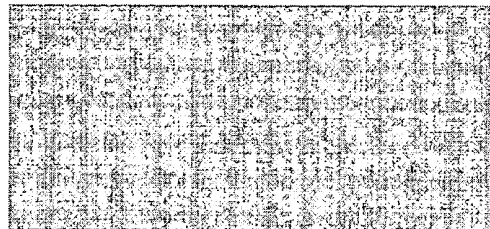
(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

<p>(22) <i>Data de depósito:</i> 1996.09.19</p> <p>(30) <i>Prioridade:</i> 1995.09.22 US 532392 1996.06.04 US 657953</p> <p>(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1998.10.28</p> <p>(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2001.04.18</p>	<p>(73) <i>Titular(es):</i> REGENESYS TECHNOLOGIES LIMITED WINDMILL HILL BUSINESS PARK, WHITEHILL WAY SWINDON, WILTSHIRE SN5 6PB GB</p> <p>(72) <i>Inventor(es):</i> GRAHAM EDWARD COOLEY GB VINCENT F. D'AGOSTINO US JOHN MICHAEL NEWTON GB KAREL BOUCHAL CZ</p> <p>(74) <i>Mandatário(s):</i> ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA RUA DAS FLORES 74 4/AND. 1294 LISBOA PT</p>
---	--

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS DE PERMUTA CATIONICA DOPADAS COM SAIS METÁLICOS INSOLÚVEIS

(57) *Resumo:*

PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS DE PERMUTA CATIONICA DOPADAS COM SAIS METÁLICOS INSOLÚVEIS





DESCRIÇÃO

“Processo para a preparação de membranas de permuta catiónica dopadas com sais metálicos insolúveis”

Antecedentes do invento

O presente invento refere-se a um processo para a preparação de membranas de permuta catiónica dopadas com sais metálicos insolúveis e, em particular, a um processo para a preparação de membranas de permuta catiónica que possuem sais insolúveis de prata, tungsténio, molibdénio ou uma mistura destes, depositados dentro da matriz polimérica da membrana. O sal insolúvel que é depositado dentro da matriz polimérica da membrana é preferivelmente um sulfureto de prata, tungsténio, molibdénio, ou uma mistura destes.

Arte anterior

As membranas de permuta catiónica têm sido propostas para utilização em diversas aplicações electroquímicas, incluindo células de cloro-alcáli, células de combustível e dispositivos de armazenagem/distribuição de energia. Nestes dispositivos, a membrana de permuta catiónica serve para separar os compartimentos das células, enquanto proporciona um caminho condutor para os catiões através da célula. Para certas aplicações, tais como para o uso no processo cloro-alcáli ou aplicações de célula de combustível, as membranas podem também possuir eléctrodos catalíticos metálicos formados na sua superfície. Propostas para a preparação de tais compósitos membrana/eléctrodo incluem o processo tal como revelado na patente US N° 4959132, através do qual um filme catalítico metálico é formado sobre a superfície da membrana por redução de um sal metálico solúvel em água, impregnado na membrana para formar o metal.

Para utilização em aplicações electroquímicas, uma membrana de permuta catiónica requer uma elevada eficiência à voltagem, *i.e.* uma baixa resistência. As membranas de baixa resistência possuem um elevado teor em água e não são muito selectivas, *i.e.* possuem uma baixa eficiência à corrente. O que é requerido é uma membrana tanto com baixa resistência como com elevada selectividade.

De modo a melhorar a selectividade à permeação das membranas de permuta catiónica, *i.e.* a capacidade da membrana para permitir que catiões passem através dela,



enquanto não permite que aniões passem através dela, têm sido adoptadas diversas abordagens.

Uma abordagem tem sido fabricar membranas de bi-camada, nas quais uma membrana de baixa resistência é recoberta num lado com uma camada de rejeição aniónica de reduzido teor em água. Esta membrana em bi-camada possui uma parte em volume de baixa resistência com uma camada superficial que é cationicamente muito selectiva. Exemplos de tais membranas são aquelas em que uma membrana de baixa capacidade de permuta iónica (elevado peso equivalente) proporciona a camada superficial de rejeição aniónica (DuPont, série Nafion 300) e aquelas em que uma membrana de ácido carboxílico proporciona a camada superficial de rejeição aniónica (DuPont, série Nafion 900). Estas membranas em bi-camada são recobertas num lado apenas para rejeição aniónica numa direcção específica. Em ambos os casos (300 e 900), a rejeição aniónica é conseguida pela redução do teor em água da superfície da membrana.

Outra abordagem tem sido a de precipitar dióxido de silício sobre membranas Nafion de ácido sulfónico, de modo a decrescer o teor em água da membrana ("Multiphase polymers: blends and ionomers", capítulo 16, L.A.Utracki e R.A.Weiss, *ACS Symposium, Series 395*, Junho 5-11, 1988, pp. 401-417). Este tratamento resulta numa selectividade melhorada da membrana, por meio da redução do teor em água da membrana, mas aumenta a resistência da membrana.

No nosso pedido PCT/GB95/00668 foi descrito um processo de diminuição do teor em água de uma membrana de permuta cationica para uso numa célula electroquímica, enquanto se mantém a mesma capacidade de permuta iónica e a mesma selectividade à permeação. Estas membranas de permuta cationica, que possuem uma baixa resistividade electrolítica com uma elevada selectividade à permeação, são produzidas através da deposição de um sal iónico que é um sal de prata, tungsténio ou molibdénio, ou uma mistura destes, dentro da matriz de polímero, sendo o referido sal insolúvel nos electrólitos que, em utilização, contactam ambos os lados da membrana. O sal iónico insolúvel que é depositado dentro da matriz polimérica da membrana é preferivelmente um brometo, cloreto, sulfureto ou hidróxido de prata, tungsténio ou molibdénio, ou uma mistura destes, preferencialmente um sulfureto.

O processo para depositar o sal iónico insolúvel na matriz polimérica da membrana, tal como divulgado em PCT/GB95/00668 compreende os passos de:



- i) contacto da membrana com uma solução aquosa de um sal solúvel em água, de prata, tungsténio ou molibdénio, ou misturas destes; e
- ii) conversão do sal solúvel em água do passo (i) num sal insolúvel.

Os sais solúveis em água utilizados neste processo são preferivelmente os nitratos e os sais insolúveis preferidos são os sulfuretos dos referidos metais, que podem ser precipitados por tratamento da membrana com um ião sulfureto adequado em solução, tal como sulfureto de sódio.

Um número de factores afectam a preparação de sulfuretos metálicos insolúveis na matriz polimérica da membrana, incluindo:

- i) a elevada concentração de iões adsorvidos na membrana suprime as difusões de iões S^{2-} ou HS^- para a membrana; e
- ii) a baixa concentração de iões metálicos que estão em equilíbrio com o sulfureto metálico na fronteira membrana-solução conduz a um gradiente de concentração que acelera a difusão de iões metálicos para a fronteira membrana-solução.

Como resultado, o sulfureto metálico é precipitado, ou na superfície da membrana ou na região da matriz polimérica adjacente à superfície da membrana. Uma profundidade de penetração típica é cerca de 30% da espessura a partir das superfícies de ambos os lados da membrana, deixando assim uma banda deficiente no centro da membrana.

Desenvolvemos agora um processo melhorado para a preparação de membranas de permuta catiónica que são dopadas com sulfuretos insolúveis de prata, tungsténio, molibdénio, ou misturas destes.

Sumário do invento

De acordo com isto, o presente invento proporciona um processo para a preparação de uma membrana de permuta catiónica modificada, na qual um sulfureto de prata, tungsténio, molibdénio ou uma mistura destes, é depositado dentro da matriz polimérica, processo esse que compreende os passos de:

- i) formação dentro da matriz polimérica de um complexo de prata, tungsténio,

molibdénio ou uma mistura destes, com um composto solúvel em água contendo um grupo -SH; e

ii) conversão do complexo formado no passo (i) no sulfureto insolúvel de prata, tungsténio, molibdénio ou uma mistura destes.

Descrição detalhada do invento

A membrana é preferivelmente desidratada antes do tratamento no passo (i) anterior. A desidratação assiste na absorção pela membrana da solução do composto contendo um grupo -SH.

Uma membrana que pode ser modificada de acordo com o presente invento é uma membrana de permuta catiónica formada a partir de um polímero de fluorocarboneto enxertado com estireno via irradiação gama, e subsequentemente sulfonado para dar cadeias de ácido sulfónico pendente, ou enxertado via irradiação gama com um ácido carboxílico insaturado, tal como ácido acrílico ou metacrílico, para dar cadeias de ácido carboxílico pendente. O fluorocarboneto é preferivelmente politetrafluoroetileno, ou um copolímero etileno-propileno fluoretado. A membrana é preparada por meio de enxerto do estireno sobre o polímero de fluorocarboneto utilizando irradiação gama e depois sulfonando o polímero enxertado, por exemplo utilizando ácido clorossulfónico, ou enxertando um ácido carboxílico insaturado sobre o polímero de fluorocarboneto utilizando irradiação gama.

O enxerto por radiação de monómeros substituídos por vinilo para filmes de politetrafluoroetileno e poliolefina é conhecido na arte e é feita referência às patentes US N^{os} 4230549 e 4339473.

Outra membrana que pode ser modificada de acordo com o presente invento é uma membrana de permuta catiónica formada a partir de um copolímero de tetrafluoroetileno e um éter vinílico sulfonado ou carboxilado, tal como as comercializadas sob as designações comerciais de Nafion (DuPont), por exemplo Nafion 112, 115 ou 117, e Flemion (Asahi Glass).

Outra membrana que pode ser modificada de acordo com o invento é uma membrana de permuta catiónica que é uma membrana de poliestirenosulfonato proveniente de Tokuyama Soda, comercializada como Neosepta CM1, Neosepta CM2, Neosepta CMH e Neosepta CMS, e Selemion (Asahi Glass).



Outras membranas que podem ser utilizadas no presente invento são membranas heterogéneas tais como as baseadas em resina de permuta iónica de poliestirenosulfonato misturada com outro polímero tal como polietileno. Outro tipo de membrana que pode ser utilizada é uma membrana enxertada pós-irradiação. Ainda outro tipo de membrana que pode ser utilizada é uma poliamida aromática reticulada, por exemplo do tipo Kevlar.

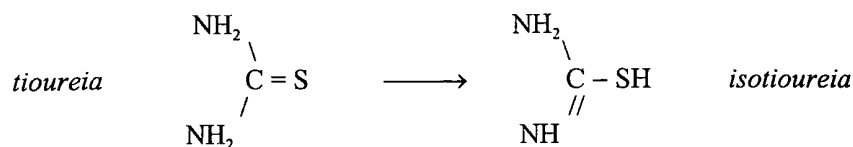
Preferivelmente, ao realizar o processo do presente invento, a membrana de permuta catiónica impregnada com uma solução aquosa de um sal de prata, tungsténio ou molibdénio, ou uma mistura destes, ou com uma solução aquosa de um quelato de prata, tungsténio ou molibdénio, ou uma mistura destes, é contactada no passo (i) com uma solução aquosa de um composto solúvel em água contendo um grupo -SH, que é capaz de formar um complexo com prata, tungsténio ou molibdénio.

Quando a membrana vai ser impregnada com sulfureto de prata, é preferivelmente contactada no passo (i) do processo com um sal de prata solúvel em água, antes da impregnação da membrana com o composto contendo -SH. Os sais solúveis em água geralmente utilizados ao realizar este passo do processo são o cloreto, brometo ou nitrato, preferencialmente o nitrato. geralmente, na formação da membrana impregnada, o composto -SH estará pelo menos num excesso estequiométrico quando comparado com o sal de prata solúvel em água.

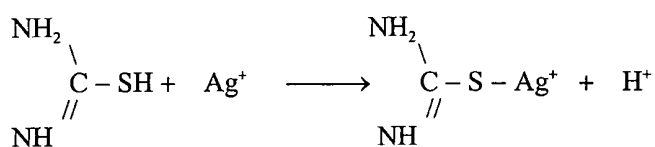
Quando a membrana vai ser impregnada com sulfureto de tungsténio ou molibdénio, prefere-se geralmente formar um complexo de quelato de tungsténio ou molibdénio, uma vez que alguns sais de tungsténio ou molibdénio solúveis em água, tais como os cloretos, apresentam predisposição para a hidrólise. Os compostos com os quais podem ser formados complexos de quelatos solúveis em água por molibdénio e tungsténio incluem 8-hidroxiquinolina, tolueno-3,4-ditíol ou α -oxima de benzoína.

Compostos solúveis em água adequados contendo um grupo -SH e que podem ser utilizados no presente invento são os tiocompostos tais como isotiourea; tioácidos, tais como ácido tioacético; tioamidas, tais como tioformamida, tioacetamida ou tiobenzamida; ou mercaptanos, tais como mercaptoálcoois, e.g. mercaptometanol, 2-mercaptoctanol, 3-mercaptopropanol, 3-mercaptobutanol ou 4-mercaptobutanol; ou mercaptoácidos, e.g. ácido mercaptoacético, ácido 3-mercaptopropanóico ou ácido 4-mercaptobutanocarboxílico. Geralmente, o composto que contém o grupo -SH será utilizado em excesso, de modo a assegurar a formação completa do complexo no passo (ii) do processo.

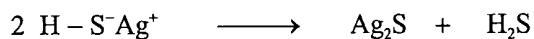
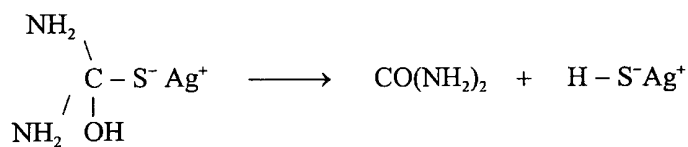
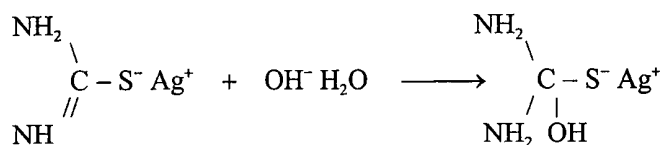
A tiourea e a isotiourea estão em equilíbrio em solução aquosa, de acordo com a seguinte equação:



A forma SH (isotiourea) pode ligar iões Ag^+ de acordo com a seguinte equação:



Crê-se que a hidrólise alcalina da isotiourea com iões Ag ligados prossegue de acordo com as seguintes equações:



Qualquer excesso de H_2S formado na reacção é neutralizado pelo meio alcalino, e.g. hidróxido de sódio.

Crê-se que o mecanismo da reacção de outros compostos contendo $-\text{SH}$ com os sais de prata, e a sua subsequente conversão no sulfureto correspondente, prossegue de acordo com mecanismos similares aos anteriormente delineados.

A hidrólise alcalina no passo (ii) do processo pode ser efectuada pela utilização de qualquer reagente alcalino adequado, preferivelmente hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio.

Quando o complexo formado no passo (i) do processo é um complexo com um quelato de tungsténio ou molibdénio, a via de conversão preferida no passo (ii) é o tratamento térmico a uma temperatura elevada, por exemplo na gama de 150°C a 250°C, preferivelmente a 200°C ou acima.

No processo do presente invento, o complexo do metal com o composto contendo o grupo -SH é impregnado através da membrana antes da conversão no sulfureto metálico insolúvel. De acordo com isto, são ultrapassadas as desvantagens do processo tal como revelado em PCT/GB95/00668.

O aparelho electroquímico no qual a membrana modificada produzida de acordo com o processo do presente invento é incorporada, é preferivelmente um aparelho para armazenagem e ou distribuição de energia. A electrólise na câmara ^{-ve} do aparelho electroquímico contém preferivelmente um sulfureto durante a distribuição de energia, enquanto o electrólito na câmara ^{+ve} do aparelho electroquímico contém preferivelmente brometo, ferro, ar ou oxigénio, tal como descrito em PCT/GB95/00668.

Breve descrição das figuras

A Figura 1 é uma micrografia electrónica de uma secção de uma membrana modificada do Exemplo 2, preparada de acordo com o invento, mostrando a relativa abundância de prata; e

A Figura 2 é um mapa de pontos elementares da membrana do Exemplo 2, mostrando a distribuição de prata elementar.

O presente invento será descrito adicionalmente com referência aos seguintes Exemplos.

Exemplo 1

Membranas de permuta catiónica de ácido sulfónico perfluoretado comercializadas



sob as designações comerciais de Nafion 115 ou 117 (DuPont), e membranas de permuta catiónica formadas a partir de politetrafluoroetileno ou um copolímero de etileno-propileno fluoretado, enxertado com grupos terminais de ácido estirenosulfónico via irradiação gama, foram pré-tratadas por meio de fervura numa mistura 50/50 de ácido nítrico (d.e. 1,42) e água de elevada pureza (18 M Ω) sob refluxo durante 30 minutos. Membranas de permuta catiónica de poliestireno-sulfonato de Tokuyama Soda, comercializadas como Neosepta CMH e Neosepta CM2 foram pré-tratadas por lavagem com água de elevada pureza utilizando um banho de ultra-sons, seguido de enxaguamento em água de elevada pureza.

As membranas de permuta catiónica perfluoretadas pré-tratadas foram convertidas na forma de Ag⁺ através de condicionamento numa solução aquosa de AgNO₃, 5x10⁻³M, agitadas continuamente e mantidas no escuro a temperatura ambiente durante aproximadamente 670 horas (4 semanas). As membranas de poliestireno-sulfonato foram condicionadas numa solução aquosa de AgNO₃, 5x10⁻³M, agitadas continuamente e mantidas no escuro a temperatura ambiente durante 200 horas.

As membranas permutadas com Ag⁺ foram enxaguadas com água de elevada pureza e secas com toalhas de papel. As membranas foram então imersas numa solução aquosa de tioureia 5x10⁻³M durante um mínimo de 48 horas. Para aumentar o teor em tioureia das membranas, estas foram transferidas após dopagem na solução aquosa de tioureia 5x10⁻³M para tioureia 1M durante 48 horas.

As membranas foram enxaguadas em água de elevada pureza, secas com toalhas de papel e imersas numa solução aquosa de NaOH 1M a temperatura ambiente por 24 horas, tempo durante o qual mudaram de cor, indicando a formação de sulfureto de prata dentro da matriz polimérica da membrana.

Exemplo 2

A deposição de sulfureto de prata através da matriz polimérica da membrana de Neosepta CMH, produzida de acordo com o Exemplo 1, foi analisada utilizando uma Leica S360 SEM equipada com um Link EDX. O tempo tomado para análise da amostra ao longo da linha indicada na Figura 1 foi de 25 segundos. O gráfico no fundo da Figura 1 representa os resultados da análise EDX, em contagens por segundo, ao longo da linha indicada na fotomicrografia electrónica. Aproxima-se da abundância relativa do elemento, neste caso prata, em que a linha de base é igual a 0 contagens e a linha de topo (sob as palavras "slow line scanning") iguala 512 contagens por segundo.

A Figura 1 é uma micrografia electrónica de uma secção da membrana de Neosepta CMH com o gráfico mostrando a abundância relativa de prata através da secção. Os círculos largos no fundo à esquerda e no topo à direita são fibras reforçadas em corte. O material que rodeia as fibras consiste em pequenas esferas de material de permuta iónica, incrustadas numa matriz contínua enriquecida em PVC.

A Figura 2 é um mapa de pontos elementares da membrana deste Exemplo para prata, mostrando a distribuição de prata elementar através da matriz polimérica.

Exemplo 3

Um quelato de tungsténio com 8-hidroxiquinolina foi preparado por adição de uma solução de 8-hidroxiquinolinol em ácido acético a 3% a uma solução de WO_4^{4-} numa solução tamponada de ácido acético-acetato a um pH na gama de 3,3 a 7,5, para precipitar o quelato, o qual estava dissolvido em dimetilformamida.

Imergiu-se Nafion 117 (DuPont) numa solução diluída do quelato de tungsténio ($7 \times 10^{-2} M$) em dimetilformamida durante 16 horas. A membrana impregnada foi depois condicionada numa solução de tioureia 1M em DMF durante 1 hora, seguindo-se um condicionamento posterior numa solução aquosa de tioureia 1M durante 15 horas.

A membrana impregnada foi então seca e aquecida a $200^\circ C$ durante 2 horas, de modo a decompor o complexo de tioureia e formar sulfureto de tungsténio.

A análise por difracção de raios X de uma amostra da membrana produzida através deste processo confirmou a formação de sulfureto de tungsténio dentro da matriz polimérica.

Exemplo 4

Um quelato de molibdénio com 8-hidroxiquinolina foi preparado do mesmo modo descrito no Exemplo 3 para a preparação do quelato de tungsténio.

Imergiu-se então Nafion 117 numa solução diluída do quelato de molibdénio ($7 \times 10^{-2} M$) em dimetilformamida, e repetiu-se o procedimento do Exemplo 3.

A análise por difracção de raios X da uma amostra da membrana produzida através

86 175
EP 0 873 372 / PT

10

deste processo confirmou a formação de sulfureto de molibdénio dentro da matriz polimérica.

Lisboa, 18. ABR. 2001

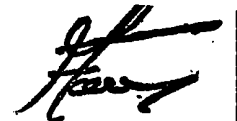
Por NATIONAL POWER PLC

- O AGENTE OFICIAL -

O ADJUNTO



Eng.º ANTÓNIO JOÃO
DA CUNHA FERREIRA
Ag. Of. Pr. Ind.
Rua das Flores, 74-4.
1200-195 LISBOA



REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de uma membrana de permuta catiónica modificada, na qual um sulfureto de prata, tungsténio, molibdénio ou uma mistura destes, é depositado dentro da matriz polimérica, processo esse que compreende os passos de:

i) formação dentro da matriz polimérica de um complexo de prata, tungsténio, molibdénio ou uma mistura destes, com um composto solúvel em água contendo um grupo -SH; e

ii) conversão do complexo formado no passo (i) no sulfureto insolúvel de prata, tungsténio, molibdénio ou uma mistura destes.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o complexo do passo (i) é formado por contacto da membranas de permuta catiónica com um sal solúvel em água de prata, tungsténio, molibdénio ou uma mistura destes, ou uma solução de um quelato de tungsténio ou molibdénio, ou uma mistura destes, e subsequentemente por contacto da membrana com uma solução aquosa de um composto solúvel em água e contendo um grupo -SH.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, em que o sal solúvel em água é nitrato de prata.

4. Processo de acordo com a reivindicação 2, em que o quelato de tungsténio ou molibdénio é formado com 8-hidroxiquinolina, tolueno-3,4-ditíol ou α -oxima de benzoína.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o composto solúvel em água utilizado no passo (i) é isotiourea, mercaptometanol, 2-mercaptoetanol, 3-mercaptopropanol, 3-mercaptobutanol, 4-mercaptobutanol, tioformamida, tioacetamida, tiobenzamida, ácido mercaptoacético, ácido 3-mercaptopropanóico ou ácido 4-mercaptobutanocarboxílico.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a membrana é desidratada antes do passo (i).

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 5 ou 6, em que o complexo formado no passo (i) é um complexo de prata e a conversão no passo (ii) para o

sulfureto insolúvel é efectuada através de hidrólise alcalina.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, em que a hidrólise alcalina é efectuada utilizando hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 4, 5 ou 6, em que o complexo formado no passo (i) é um complexo de tungsténio ou molibdénio e a conversão no passo (ii) para o sulfureto insolúvel é efectuada através de tratamento térmico.

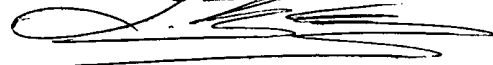
10. Processo de acordo com a reivindicação 9, em que o tratamento térmico é realizado a uma temperatura de 200°C ou superior.

Lisboa, 18. ABR. 2001

Por NATIONAL POWER PLC

- O AGENTE OFICIAL -

ADJUNTO



Eng.º ANTÓNIO JOÃO DA CUNHA FERREIRA Ag. Of. Pr. Ind. Rua das Flores, 74-4.º 1200-195 LISBOA
--

FIG. 1.

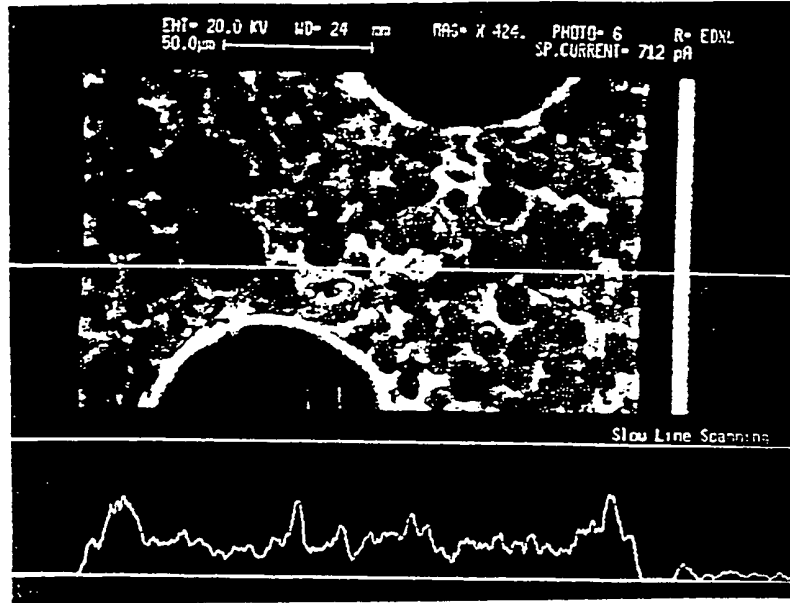


FIG. 2.

