



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **312635**

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 08 J 5/22

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19981248	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	1998.03.19	søknadsnummer	1996.09.19, PCT/GB96/02306
(24) Løpedag	1996.09.19	(85) Videreføringsdag	1998.03.19
(41) Alm. tilgj.	1998.03.19	(30) Prioritet	1995.09.22, US, 532392
(45) Meddelt dato	2002.06.10		1996.06.04, US, 657953

(71) Patenthaver	Regenesys Technologies Ltd, Windmill Hill Business Park, Whitehill Way, Swindon, Wiltshire SN5 6PB, England, GB
(72) Oppfinner	Vincent F. D'Agostino, Dix Hills, NY, US Graham Edward Cooley, Faringdon, Oxon, England, GB John Michael Newton, Nr. Calne, Wiltshire, England, GB
(74) Fullmektig	Karel Bouchal, Praha, CZ Bryns Zacco AS, 0106 Oslo

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte for fremstilling av kationbyttermembraner dopet med oppløselige metallsalter

(56) **Anførte publikasjoner** WO 95/28745

(57) **Sammendrag** Fremgangsmåte for å fremstille en modifisert kationbyttermembran hvori et sulfid av sølv, wolfram, molybden eller en blanding av disse blir avsatt i polymermatriks, der fremgangsmåten omfatter trinnet: i) dannelsen i polymermatriks av membran av et kompleks av sølv, wolfram, molybden eller blanding av disse med en vannoppløselige forbindelse inneholdende en -SH-gruppe; og ii) omdanning av komplekset dannet i trinn (i) til oppløselig sulfid av sølv, wolfram, molybden eller en blanding av disse.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte for å fremstille en modifisert kationbyttermembraner der et sulfid av sølv, wolfram, molybden eller en blanding av disse blir avsatt i polymermatriks så vel som utførelsesformer derav.

- 5 Kationbyttermembraner har blitt foreslått for bruk i forskjellige elektrokjemiske anvendelser, inkludert klor-alkaliceller, brennstoffceller og energilagings/kraft-avleveringsinnretninger. I disse innretningene tjener kationbyttermembranen til å separere kamrene i cellene, mens den skaffer tilveie en ledningsvei for kationer gjennom cellen. For visse anvendelser slik som for anvendelse i klor-alkaliprosess eller
- 10 brenselcelleanvendelser, kan membranene også ha metallisk katalytiske elektroder dannet på overflaten derav. Forslag på fremstilling av slike membran/elektrode-kompositter innbefatter fremgangsmåten som beskrevet i US-patent nr. 4959132 der en metallisk katalytisk film er dannet på overflaten av membranen ved reduksjon av et vannoppløselig metallisk salt impregnert i membranen for å danne metallet.

15

For anvendelse innenfor elektrokjemiske applikasjoner, krever en kationutbyttermembran en høy spenningseffekt, dvs. en lav resistens. Lavresistensmembraner har generelt et vanninnhold og er ikke meget selektive, dvs. har en lavstrømeffekt. Det som er nødvendig er en membran med både lav resistens og høy selektivitet.

20

For å forbedre permselektiviteten til kationbyttermembraner, dvs. evne til membranen å tillate kationer å passere gjennom den, mens den ikke tillater anioner å passere gjennom den, har forskjellige tilnærmelser blitt benyttet.

- 25 En måte har vært å lage tolags membraner der en lavresistensmembran har overflaten på en side med en anionforkastelseslag av lavere vanninnhold. Denne tolags membranen har en lavresistens bulkporsjon med et overflatelag som er meget kationisk selektivt. Eksempler på slike membraner er de hvori en lav ionebytterkapasitet (høy ekvivalentvekt) membran tilveiebringer anionforkastingsoverflatelaget (DuPont Nafion
- 30 300 series) og de hvori en karboksylsyremembran skaffer tilveie anionforkastelsesoverflatelaget (DuPont Nafion 900 series). Disse tolags membranene har overflate på en side bare for anionforkastelse i en spesifisert retning. I begge tilfeller (300 og 900) blir anionforkastelse oppnådd ved reduksjon av vanninnhold i overflaten av membranen.

- 35 En annen måte er å utfelle silisiumdioksid på Nafion sulfonsyremembraner for å minske vanninnhold av membranen. (Multiphase polymers: blends and ionomers, Chapter 16, L.A. Utracki and R.A. Weiss, ACS Symposium series 395, June 5-11 1988, p. 401-417).

Denne behandling resulterer i en forbedret selektivitet av membranen ved reduksjon av vanninnhold av membranen, men økning av membranresistens.

I PCT-søknad nr. PCT/GB95/00668 har foreliggende oppfinnelse beskrevet en
5 fremgangsmåte for å minske vanninnhold i kationbyttermembranen for anvendelse i en elektrokjemisk celle, mens man beholder samme ionebytterkapasitet og perselektivitet. Disse kationbyttermembranene, som har en lav elektrolyttisk resistivitet med den høy permselektivitet, blir fremstilt ved avsetning av et ionisk salt som er sølv, wolfram eller molybdensalt eller en blanding av disse, i polymermatriks, der dette saltet er uoppløselig
10 i elektrolyttene, som i bruk er i kontakt med en av sidene i membranen. Det uoppløselige ioniske saltet som er avsatt i polymermatriks av membranen er fortrinnsvis et bromid, klorid, sulfid eller hydroksid av sølv, wolfram eller molybden, eller blandinger av disse, mer å foretrekke et sulfid.

15 Fremgangsmåte for avsetting av uoppløselige ioniske salt i polymermatriks i membranen som beskrevet i PCT/GB95/00668 omfatter trinnene:

i) bringe membranen i kontakt med en vandig oppløsning av et vannoppløselig salt, av sølv, wolfram, molybden eller blandinger av
20 disse; og

ii) omdanne det vannoppløselige saltet fra trinn (i) til et uoppløselig salt.

25 De vannløselige saltene som ble anvendt i den fremgangsmåten er fortrinnsvis nitratene og de foretrukne uløselige saltene er sulfidene av disse metallene som kan bli utfelt ved behandling av membranen med en egnet sulfidione i oppløsning, slik som natriumsulfid.

Et antall faktorer påvirker fremstilling av de uløselige metallsulfidene i polymermatriks
30 i membranen og disse innbefatter:

i) høy konsentrasjon av ioner adsorbert i membranen undertrykker diffusjoner av S^{2-} eller HS^- ioner inn i membranen; og

35 ii) den lave konsentrasjonen av metallioner som er i likevekt med metallsulfidet ved membran - oppløsningsgrensen fører til en konsentrasjonsgradient som akselererer diffusjon av metallioner

til membran - oppløsningsgrensen.

Som et resultat blir metallsulfidet utfelt enten ved membranoverflaten, eller i området av polymermatriks som tilgrenser membranoverflaten. En typisk inntrengningsdybde er ca.
5 30% av tykkelsen fra overflaten av begge sider av membranen, slik at det blir igjen et mangelfullt bånd i senter av membranen.

Det er nå utviklet en forbedret fremgangsmåte for fremstilling av kationbyttermembraner som er dopet med uoppløselig sulfider av sølv, wolfram, molybden eller
10 blandinger av disse.

Foreliggende oppfinnelse skaffer således tilveie en fremgangsmåte for å fremstille en modifisert kationbyttermembran der et sulfid av sølv, wolfram, molybden eller blandinger av disse blir avsatt i polymermatriks, der fremgangsmåten omfatter trinnene
15 med:

i) danne i polymermatriks av membranen et kompleks av sølv, wolfram, molybden eller en blanding av disse med en vann-oppløselig forbindelse inneholdende en -SH-gruppe;

20

og

ii) omdanne det dannede komplekset i trinn (i) til uoppløselig sulfid av sølv, wolfram, molybden eller en blanding av disse.

25

Foretrukne trekk ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen fremgår fra medfølgende krav 2 – 10 og som nærmere beskrevet nedenfor i teksten.

Membranen blir fortrinnsvis dehydratisert før behandlingen i trinn (i) over.

30 Dehydratisering hjelper membranen i å absorbere oppløsningen av forbindelsen inneholdende en -SH-gruppe.

En membran som kan bli modifisert i henhold til foreliggende oppfinnelse er en kationbyttermembran dannet fra en fluorkarbonpolymer podet med styren via
35 gammabestråling og etterfølgende sulfonert for å gi sulfonsyre utragende kjeder eller podet via gammabestråling med en umettet karboksylsyre, slik som akryl eller metakrylsyre, for å gi karboksylsyreutragende kjeder. Fluorkarbonet er fortrinnsvis

polytetrafluoretylen, eller en fluorinert etylen-propylenkopolymer. Membranen blir fremstilt ved poding av styren på fluorkarbonpolymer ved å anvende en gammastråling og deretter sulfonering av den podede polymer, f.eks. ved å anvende klorsulfonsyre, eller poding av en umettet karboksylsyre på fluorkarbonpolymeren ved å anvende
5 gammabestråling.

Bestrålingspoding av vinyl-substituerte monomerer til polytetrafluoretylen og polyolefinfilmer er kjent innenfor fagområdet og referanse kan gjøres til US-patent nr. 4230549 og 4339473.

10

En annen membran som kan bli modifisert i henhold til foreliggende oppfinnelse er en kationbyttermembran dannet fra en kopolymer av tetrafluoretylen og en sulfonert eller karboksylert vinyleter, slik som de som forhandles under handelsnavnet Nafion (Du Pont), f.eks. Nafion 112, 115 eller 117, og Flemion (Asahi Glass).

15

En annen membran som blir modifisert i henhold til oppfinnelsen er en kationbyttermembran som er en polystyren sulfonatmembran fra Tokuyama Soda som selges som Neosepta CM1, Neosepta CM2, Neosepta CMH og Neosepta CMS og Selemion (Asahi Glass).

20

Andre membraner som kan bli anvendt i foreliggende oppfinnelse er heterogenmembraner slik som de som er basert på polystyrensulfonatebytterharpiks blandet med annen polymer slik som polyetylen. En annen membrantype som kan bli anvendt er en etter-bestrålt podet membran. En ytterligere type av membran som kan bli
25 anvendt er en tverrbundet aromatisk polyamid, f.eks. av Kevlar type.

Ved gjennomføring av fremgangsmåten ved foreliggende oppfinnelse, blir kationbyttermembranen impregnert med en vandig oppløsning av sølv, wolfram eller molybdensalt, eller en blanding av disse eller med en vandig oppløsning av et chelat av
30 sølv, wolfram eller molybden eller en blanding av disse, i trinn (i) brakt i kontakt med en vandig oppløsning av en vannoppløselig forbindelse inneholdende en -SH-gruppe som har evne til å danne et kompleks med sølv, wolfram eller molybden.

Når membran skal bli impregnert med sølvsulfid, blir den fortrinnsvis brakt i kontakt i
35 trinn (i) i fremgangsmåten med et vannoppløselig salt av sølv, forut for impregnering av membranen med -SH-inneholdende forbindelse. De vannoppløselige saltene som generelt blir anvendt ved gjennomføring i dette trinnet i fremgangsmåten er klorid,

bromid eller nitrat, mest å foretrekke nitrat. Ved dannelsen av den impregnerte membranen, vil generelt -SH-forbindelsen være minst i et støkiometrisk overskudd sammenlignet med det vannoppløselige saltet av sølv.

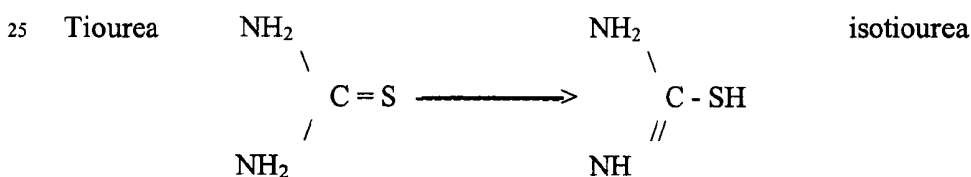
- 5 Når membranen skal bli impregnert med wolfram eller molybdensulfid, er det generelt foretrukket å danne et chelatkompleks av wolfram eller molybden siden noe av de vannoppløselige saltene av wolfram og molybden, slik som kloridene er utsatt for hydrolyse. Forbindelser med hvilke vannoppløselig chelatkomplekser kan bli dannet ved molybden og wolfram innbefatter 8-hydroquinolin, toluen-3,4-ditiol eller benzoin- α -
- 10 oksim.

Egnede vannoppløselige forbindelser som inneholder en -SH-gruppe som kan bli anvendt i foreliggende oppfinnelse er tioforbindelser slik som isotiourea; tiosyrer, slik som tioeddiksyre, tioamider som tioformamid, tioacetamid eller tiobenzamid; eller

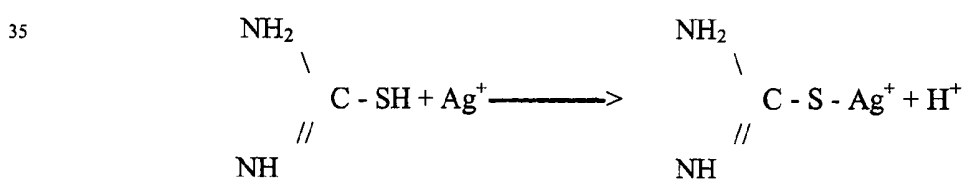
15 merkaptaner som merkaptalkoholer f.eks. merkaptometanol, 2-merkaptometanol, 3-merkaptopropanol, 3-merkaptobutanol eller 4-merkaptobutanol; eller merkaptosyrer, f.eks. merkaptioeddiksyre, 3-merkaptopropansyre eller 4-merkaptobutankarboksylsyre. -SH-gruppen som inneholder forbindelsen vil generelt bli anvendt i overskudd, for å sikre fullstendig dannelsen av komplekset i trinn (ii) i fremgangsmåten.

20

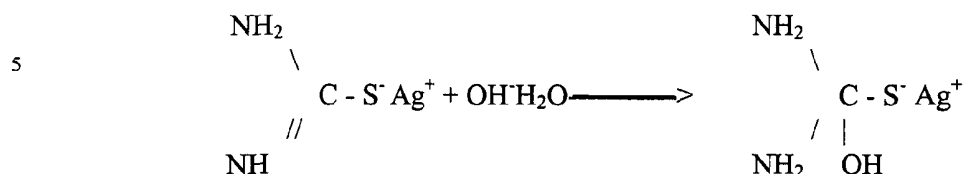
Tiourea og isotiourea er i likevekt i den vandige oppløsningen i henhold til følgende ligning:



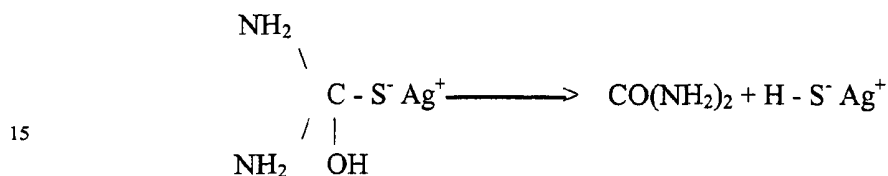
SH-formen (isotiourea) kan binde Ag^+ ioner i henhold til følgende ligning:



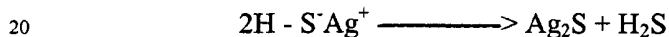
Alkalisk hydrolyse av isotiourea med bundne Ag^+ ioner antas å foregå i henhold til følgende ligninger:



10



15



20

Ethvert overskudd H_2S dannet i reaksjon blir nøytralisert ved det alkaliske mediet, f.eks. natriumhydroksid.

25

Mekanismen i reaksjon av andre -SH inneholdende forbindelser med sølvsaltene, og deres etterfølgende omdanning til tilsvarende sulfid antas å foregå i henhold til tilsvarende mekanismer som de som er angitt over.

30 Det alkaliske hydrolysetrinnet (ii) i fremgangsmåten kan bli påvirket ved anvendelse av et hvilket som helst egnet alkalisk reagens, fortrinnsvis natriumhydroksid eller kaliumhydroksid.

35 Når komplekset dannet i trinn (i) i fremgangsmåten er et kompleks med et wolfram eller molybdenchelate, er foretrukket omdanningsvei i trinn (ii) varmebehandling ved en forhøyet temperatur, f.eks. i området fra 150° til 250° , fortrinnsvis ved 200° eller over.

I fremgangsmåten i foreliggende oppfinnelse blir komplekset av metallet med -SH-gruppen som inneholder forbindelsen impregnert gjennom membranen forut for

omdanning til uoppløselig metallsulfid. Ulempen ved fremgangsmåten som er beskrevet i PCT/GB95/00668 er overvunnet.

Den elektrokjemiske apparaturen i hvilken den modifiserte membranen fremstilt i henhold til fremgangsmåten i foreliggende oppfinnelse blir inkorporert er fortrinnsvis et apparatur for energilagring og/eller kraftlevering. Elektrolyse i ^{-ve} kammeret av den elektrokjemiske apparaturen inneholder fortrinnsvis et sulfid under kraftlevering, mens elektrolytten i ^{+ve} kammeret i den elektrokjemiske apparaturen inneholder fortrinnsvis brom, jern eller oksygen, som beskrevet i PCT/GB95/00668.

Figur 1 er et elektronmikrografi av et snitt av en modifiser membran fra eksempel 2 fremstilt i henhold til oppfinnelsen som viser relativ forekomst av sølv; og

Figur 2 er et elementdottkart av membranen fra eksempel 2 som viser fordeling av elementært sølv.

Foreliggende oppfinnelse vil bli ytterligere beskrevet med referanse til følgende eksempler.

Eksempel 1

Perfluorinert sulfonsyrekatjonbytermembraner solgt under handelsnavnet Nafion 115 eller 117 (Du Pont), og kationbytermembraner dannet fra en polytetrafluoretylen eller en fluorinert etylenpropylenkopolymer podet med styrensulfonsyreendegrupper via gammabestråling ble forbehandlet ved koking i en 50/50 blanding av salpetersyre (spesifikk vekt 1,42) og høyt renhetsvann (18MΩ) under tilbakestømming i 30 minutter. Polystyren-sulfonatkatjonbytermembraner fra Tokuyama Soda solgt som Neosepta CMH og Neosepta CM2 ble forbehandlet ved vasking i vann ved høy renhet ved å anvende et ultralydbad, etterfulgt av skylling med vann av høy renhet.

De forhandlede perfluorinerte kationbytermembranene ble omdannet til Ag⁺ form ved kondisjonering i en vandig oppløsning av 5 x 10⁻³ M AgNO₃, omrørt kontinuerlig og holdt i mørke ved romtemperatur ved tilnærmet 670 timer (4 uker). Polystyren-sulfonatmembranene ble kondisjonert i en vandig oppløsning av 5 x 10⁻³ M AgNO₃, omrørt kontinuerlig og holdt i mørket ved romtemperatur i 200 timer.

Ag⁺ utbyttede membraner ble skylt med vann av høy renhet og tørket med tørkepapir. Membranene ble deretter senket i en vandig oppløsning av 5×10^{-3} M tiourea i minimum 48 timer. For å øke tioureainnholdet av membranet, ble det overført etter doping i vandig oppløsning av 5×10^{-3} M tiourea til 1M tiourea i 48 timer.

Membranene ble skylt med vann av høy renhet, tørket med tørkepapir og senket i en vandig oppløsning av 1M NaOH ved romtemperatur i 24 timer og under denne tidsperioden endret de farge, og dette indikerer dannelse av sølvsulfid i polymermatriks av membranen.

Eksempel 2

Avsetning av sølvsulfid gjennom polymermatriks av Neospeta CMH membran, fremstilt i henhold til eksempel 1 ble analysert ved å anvende Leica S360 SEM utstyrt med en Link EDX. Tiden som ble brukt for analyse av prøven langs linjen vist i figur 1 var 25 sekunder. Grafen ved foten av figur 1 representerer EDX analyseresultater, i tellinger pr. sekund, langs linjen indikert i elektronfotomikrografi. Det nærmer seg relativt forekomst av elementet, i dette tilfellet sølv, der basislinjen er lik 0 tellinger og topplinjen (under ordene “langsom linjescanning”) er lik 512 tellinger pr. sekund.

Figur 1 er et elektronmikrografi av et snitt av Neosepta CMH membran med grafen som viser relativ forekomst av sølv over snittet. De store sirkulære trekkene på bunnen til venstre og på høyre side på toppen er forsterkningsfibre i snittet. Materialet som omgir fibre består av små sfærer av ionebyttermaterialet innleiret i en kontinuerlig PVC rik matriks.

Figur 2 er et elementdottkart av membranen fra dette eksemplet for sølv som viser fordeling av elementær svovel gjennom polymermatriks.

Eksempel 3

Et chelat av wolfram med 8-hydroksyquinolin ble fremstilt ved tilsetning av en 3% oppløsning av 8-hydroksyquinolinol i eddiksyre til en oppløsning av WO⁴⁻ i en bufret oppløsning av eddiksyre - acetat ved en pH i området fra 3,3 til 7,5 for å utfelle chelatet, som ble oppløst i dimetylformamid.

Nafion 117 (DuPont) ble senket i en fortynnet oppløsning av wolframchelate ($7 \times 10^{-2}\text{M}$) i dimetylformamid i 16 timer. Den impregnerte membranen ble deretter kondisjonert i en oppløsning av 1M tiourea i DMF i 1 time, etterfulgt av ytterligere kondisjonering i en vandig oppløsning av 1M tiourea i 15 timer.

5

Den impregnerte membranen ble deretter tørket og oppvarmet til 200°C i 2 timer for å dekomponere tioureakomplekset og danne wolframsulfid.

Røntgendiffraksjonsanalyse av en prøve av membranen fremstilt ved denne metoden

10

bekrefter dannelse av wolframsulfid i polymermatriks.

Eksempel 4

Et chelat av molybden med 8-hydrokysyquinolin ble fremstilt på samme måte som

15

beskrevet i eksempel 3 for fremstilling av wolframchelate.

Nafion 117 ble deretter senket i en fortynnet oppløsning av molybdenchelate ($7 \times 10^{-2}\text{M}$) i dimetylformamid og fremgangsmåten fra eksempel 3 ble gjentatt.

20

Røntgendiffraksjonsanalyse av en prøve av membranen fremstilt ved denne metoden
bekrefter dannelse av molybdensulfid i polymermatriks.

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for å fremstille en modifisert kationbytermembran der et sulfid av sølv, wolfram, molybden eller en blanding av disse blir avsatt i polymermatriks, k a r a k t e r i s e r t v e d at fremgangsmåten omfatter trinnene med:

i) dannelse i polymermatriks av membranen et kompleks av sølv, wolfram, molybden eller en blanding av disse med en vannoppløselig forbindelse inneholdende en -SH-gruppe;

og

ii) omdanne det dannede komplekset i trinn (i) til et uoppløselig sulfid av sølv, wolfram, molybden eller en blanding av disse.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at komplekset i trinn (i) blir dannet ved å bringe kationbytermembranen i kontakt med et vannoppløselig salt av sølv, wolfram, molybden eller en blanding av disse, eller en oppløsning av et chelat av wolfram eller molybden, og deretter bringe membranen i kontakt med en vandig oppløsning av en vannoppløselig forbindelse inneholdende en -SH-gruppe.

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det vannoppløselige saltet er sølvnitrat.

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at chelatet av wolfram eller molybden blir dannet med 8-hydroksoquinolin, toluen-3,4-ditiol eller benzoin α -oksim.

5.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den vannoppløselige forbindelsen som ble anvendt i trinn (i) er isotiourea, merkaptometanol, 2-merkaptometanol, 3-

5 merkaptopropanol, 3-merkaptobutanol, 4-merkaptobutanol, tioformamid, tioacetamid, tiobenzamid, merkaptosulfonsyre, 3-merkaptopropansyre eller 4-merkaptobutansulfonsyre.

6.

10 Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav,

k a r a k t e r i s e r t v e d at membranen blir dehydratisert før trinn (i).

7.

15 Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1, 2, 3, 5 eller 6,

k a r a k t e r i s e r t v e d at komplekset som er dannet i trinn (i) er et sølvkompleks og omdanningen i trinn (ii) til uoppløselig sulfid blir gjennomført ved alkalisk hydrolyse.

20 8.

Fremgangsmåte ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at den alkaliske hydrolysen blir gjennomført ved å anvende natriumhydroksid eller kaliumhydroksid.

25 9.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1, 2, 4, 5 eller 6,

k a r a k t e r i s e r t v e d at komplekset som er dannet i trinn (i) er et wolfram eller molybdenkompleks og omdanningen i trinn (ii) til uoppløselig sulfid blir gjennomført ved varmebehandling.

30

10.

Fremgangsmåte ifølge krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at varmebehandlingen blir gjennomført ved en temperatur på 200°C eller over.

FIG. 1.

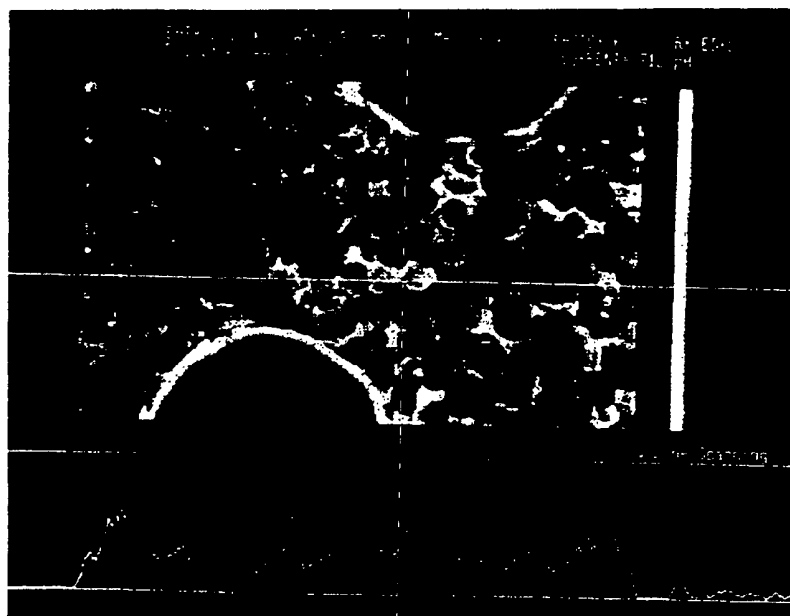


FIG. 2.

