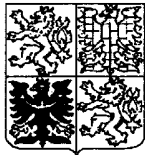


# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

## 288 300

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1998 - 863

(22) Přihlášeno: 19.09.1996

(30) Právo přednosti:

22.09.1995 US 1995/532392

04.06.1996 US 1996/657953

(40) Zveřejněno: 15.07.1998

(Věstník č. 7/1998)

(47) Uděleno: 26.03.2001

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 16.05.2001

(Věstník č. 5/2001)

(86) PCT číslo: PCT/GB96/02306

(87) PCT číslo zveřejnění: WO 97/11117

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>:

C 08 J 5/22

H 01 M 2/16

(73) Majitel patentu:

NATIONAL POWER PLC, Swindon, GB;

(72) Původce vynálezu:

D'Agostino Vincent F., Dix Hills, NY, US;

Cooley Graham Edward, Faringdon, GB;

Newton John Michael, Nr. Calne, GB;

Bouchal Karel, Praha, CZ;

(74) Zástupce:

Kubát Jan Ing., Přístavní 24, Praha 7, 17000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob přípravy kationtově výměnných  
membrán obsahujících nerozpustné soli kovů**

(57) Anotace:

Způsob přípravy modifikovaných kationtově výměnných membrán, ve kterých je na polymerní matrici nanesen sulfid stříbra, wolframu, molybdenu, nebo jejich směs, který zahrnuje následující kroky: i) vytvoření komplexu stříbra, wolframu, molybdenu nebo jejich směsi se sloučeninou obsahující skupinu -SH, která je rozpustná ve vodě, v polymerní matrici tak, že se kationtově výměnná membrána napustí solí stříbra, wolframu, molybdenu nebo jejich směsí a potom se membrána uvede do styku s vodným roztokem ve vodě rozpustné sloučeniny obsahující skupinu -SH; a ii) převedení komplexu připraveného v kroku (i) na nerozpustný sulfid stříbra, wolframu, molybdenu nebo jejich směsí.

CZ 288300 B6

## Způsob přípravy kationtově výměnných membrán obsahujících nerozpustné soli kovů

### Oblast techniky

5

Předkládaný vynález se týká způsobu pro přípravu kationtově výměnných membrán obsahujících nerozpustné soli kovů a hlavně způsobu přípravy kationtově výměnných membrán, které obsahují soli stříbra, wolframu, molybdenu nebo jejich směsi, nanesené na polymerní matrici membrány. Nerozpustnými solemi, které jsou nanesené na polymerní matrici membrány jsou s výhodou

10

### Dosavadní stav techniky

15 Kationtově výměnné membrány byly navrženy pro použití v různých elektrochemických aplikacích, jako jsou chloralkalické články, palivové články a zařízení pro skladování a použití energie. V těchto zařízeních slouží kationtově výměnná membrána k oddělení přihrádek článků při zajištění vodivé cesty pro kationty přes články. Pro určité aplikace, jako je použití v chloralkalickém procesu nebo v palivových člancích, mohou membrány také na svém povrchu

20

obsahovat kovové katalytické elektrody. Návrh pro přípravu takových membrán/elektrodových prostředků zahrnuje postup, který je popsán v US patentu číslo 4959132, kde se kovový katalytický film tvoří na povrchu membrány pomocí redukce ve vodě rozpustné kovové soli, která je napuštěna na membráně, za vzniku kovu.

25 Pro použití v elektrochemických aplikacích vyžadují kationtově výměnné membrány účinnost při vysokém napětí, tj. malý odpor. Membrány s malým odporem mají vysoký obsah vody a nejsou příliš selektivní, tj. mají nízkou proudovou účinnost. Potřebná je membrána, která má jak nízký odpor, tak vysokou selektivitu.

30 Pro zvýšení selektivity propustnosti kationtově výměnných membrán, tj. schopnosti membrány propouštět kationty a nepropouštět anionty, byly využity různé přístupy.

Jedním z přístupů je příprava dvouvrstevných membrán, ve kterých je membrána s nízkým odporem potažena na jedné straně vrstvou odpuzující anionty o nižším obsahu vody. Tyto

35

dvouvrstevné membrány mají propustnou část s povrchovou vrstvou, která je vysoce kationtově selektivní. Příklady takových membrán jsou membrány s nízkou iontově výměnnou kapacitou (vysoká ekvivalentní hmotnost), obsahující povrchovou vrstvu, která odpuzuje anionty (DuPont Nafion série 300) a membrány, u kterých tvoří vrstvu odpuzující anionty membrána z karboxylové kyseliny (DuPont Nafion série 900). Tyto dvouvrstevné membrány jsou potaženy

40

vrstvou odpuzující anionty pouze na jedné straně ve specifickém směru. V obou případech (300 a 900) bylo odporu proti aniontům dosaženo snížením obsahu vody na povrchu membrány.

Dalším přístupem je srážení oxidu křemičitého na Nafin membráně kyseliny sulfonové za snížení obsahu vody v membráně. (Multiphase polymers: blends and monomers, kapitola 16, L. A. Utracki a R. A. Weis, ACS Symposium série 395, 5. až 11. června 1988, strany 401–417). Tento postup má za výsledek zlepšenou selektivitu membrány snížením obsahu vody v membráně, ale také zvýšený odpor membrány.

45

50 V naší přihlášce WO 95/28745 jsme popsali způsob pro snížení obsahu vody kationtově výměnné membrány pro použití v elektrochemických člancích při udržení stejné iontově výměnné kapacity a selektivity propustnosti. Tyto kationtově výměnné membrány, které mají nízký elektrolytický měrný odpor a vysokou selektivitu propustnosti, se připraví pomocí nanesení iontové soli, která je solí stříbra, wolframu nebo molybdenu nebo jejich směsí, na polymerní matrici, kdy jmenované soli jsou nerozpustné v elektrolytech, které se dotýkají obou stran membrány.

55

Nerozpustné iontové soli, které jsou nanesené na polymerní matrici membrány jsou s výhodou

bromid, chlorid, sulfid nebo hydroxid stříbra, wolframu nebo molybdenu nebo jejich směsi, výhodněji sulfid.

Způsob pro nanesení nerozpustných iontových solí na polymerní matrici membrány, který je popsán ve WO 95/28745 zahrnuje následující kroky:

i) kontakt membrány s vodným roztokem ve vodě rozpustné soli stříbra, wolframu, molybdenu nebo jejich směsi; a

ii) převedení ve vodě rozpustné soli z kroku (i) na nerozpustnou sůl.

Ve vodě rozpustnými solemi použitými v tomto způsobu jsou s výhodou dusičnany a výhodnými nerozpustnými solemi jsou sulfidy jmenovaných kovů, které mohou být sraženy pomocí reakce membrány s vhodným roztokem sulfidových iontů, jako je sulfid sodný.

Na přípravu nerozpustných sulfidů kovů na polymerní matrici membrány působí několik faktorů, mezi které patří:

i) vysoká koncentrace iontů adsorbovaných na membráně potlačuje difuzi  $S^{2-}$  nebo  $HS^-$  iontů k membráně; a

ii) nízká koncentrace kovových iontů, které jsou v rovnováze se sulfidem kovu na membráně – hranice roztoku vede ke koncentračnímu gradientu, který zrychluje difuzi iontů kovu k membráně – hranici roztoku.

Vzniklý sulfid kovu je sražený buď na povrchu membrány nebo v oblasti polymerní matrice sousedící s povrchem membrány. Typická hloubka průniku je asi 30 % tloušťky od povrchu obou stran membrány, vzniká tedy neúplný pás uprostřed membrány.

Nyní jsme vyvinuli lepší způsob pro přípravu kationtově výměnných membrán, které obsahují nerozpustné sulfidy stříbra, wolframu, molybdenu nebo jejich směsi.

#### Podstata vynálezu

Předkládaný vynález poskytuje způsob pro přípravu modifikovaných kationtově výměnných membrán, ve kterých jsou na polymerní matrici nanášeny sulfidy stříbra, wolframu, molybdenu a jejich směsi. Tento způsob se skládá z následujících kroků:

i) vytvoření komplexu stříbra, wolframu, molybdenu nebo jejich směsi se sloučeninou obsahující skupinu  $-SH$ , která je rozpustná ve vodě, v polymerní matrici tak, že se kationtově výměnná membrána napustí solí stříbra, wolframu, molybdenu nebo jejich směsí, a potom se membrána uvede do styku s vodným roztokem ve vodě rozpustné sloučeniny obsahující skupinu  $-SH$ ; a

ii) převedení komplexu připraveného v kroku (i) na nerozpustný sulfid stříbra, wolframu, molybdenu nebo jejich směsi.

Membrána se s výhodou dehydratuje před reakcí v kroku (i) výše. Dehydratace napomáhá při absorpci roztoku sloučeniny obsahující skupinu  $-SH$ .

Membrána, která může být modifikovaná v souladu s předkládaným vynálezem, je kationtově výměnná membrána vytvořená z fluorouhlíkového polymeru roubovaného styrenem pomocí gama ozáření a postupné sulfonace za vzniku řetězce obsahujícího kyselinu sulfonovou nebo roubovaného pomocí gama ozáření a postupné sulfonace za vzniku řetězce obsahujícího kyselinu

sulfonovou nebo roubovaného pomocí gama ozáření nenasyčenou karboxylovou kyselinou, jako je kyselina akrylová nebo kyselina methakrylová, za vzniku řetězce obsahujícího karboxylovou kyselinu. Fluorouhlikovým polymerem je s výhodou polytetrafluorethylen nebo fluorovaný kopolymer ethylen–propylen. Membrána se připraví pomocí roubování styrenu na fluorouhlikový polymer za použití gama ozáření a potom sulfonací naroubovaného polymeru, například za použití kyseliny chlorsulfonové, nebo naroubováním nenasyčené karboxylové kyseliny na fluorouhlikový polymer za použití gama ozáření.

Radiační roubování monomeru substituovaného vinylovou skupinou na polytetrafluorethylenový a polyolefinový film je odborníkům v této oblasti známo a je popsáno v US patentech číslo 4230549 a 4339473.

Další membránou, která může být modifikovaná v souladu s předkládaným vynálezem je kationtově výměnná membrána, která se připraví z kopolymeru tetrafluorethylenu a sulfonovaného nebo karboxylovaného vinyletheru, jako je ten, který se prodává pod obchodním jménem Nafion (Du Pont), například Nafion 112, 115, nebo 117, a Flemion (Asahi Glass).

Další membránou, která může být modifikovaná v souladu s předkládaným vynálezem, je kationtově výměnná membrána, kterou je polystyrenová sulfonovaná membrána od Tokuyama Soda prodávaná jako Neosepta CM1, Neosepta CM2, Neosepta CMH a Neosepta CMS a Selemion (Asahi Glass).

Další membrány, které mohou být použity v souladu s předkládaným vynálezem, jsou heterogenní membrány, jako jsou membrány založené na polystyrenové sulfonátové iontové výměnné pryskyřici smíchané s jiným polymerem, jako je polyethylen. Dalším typem membrány, která může být použita, je membrána roubovaná po ozáření. Dalším typem membrány, která může být použita, je zesítný aromatický polyamid, například Kevlarova typu.

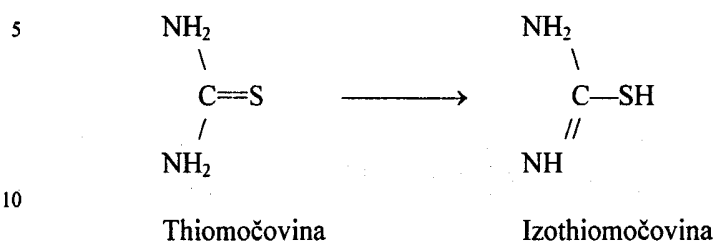
S výhodou jsou při provedení způsobu v souladu s předkládaným vynálezem kationtově výměnné membrány napuštěné vodným roztokem soli stříbra, wolframu nebo molybdenu nebo jejich směsí, nebo vodným roztokem chelátu stříbra, wolframu nebo molybdenu nebo jejich soli v kroku (i) kontaktovány s vodným roztokem ve vodě rozpustné sloučeniny obsahující skupinu –SH, která je schopná tvořit komplex se stříbrem, wolframem nebo molybdenem.

Když má být membrána napuštěna sulfidem stříbra, je s výhodou kontaktována v kroku (i) s ve vodě rozpustnou solí stříbra před napuštěním membrány sloučeninou obsahující –SH skupiny. V tomto kroku se obvykle používají při provedení tohoto způsobu ve vodě rozpustné soli, jako jsou chlorid, bromid nebo dusičnan, nejvýhodněji dusičnan. Při vzniku napuštěné membrány jsou obvykle sloučeniny se skupinou –SH nejméně ve stechiometrickém přebytku ve srovnání se solí stříbra rozpustnou ve vodě.

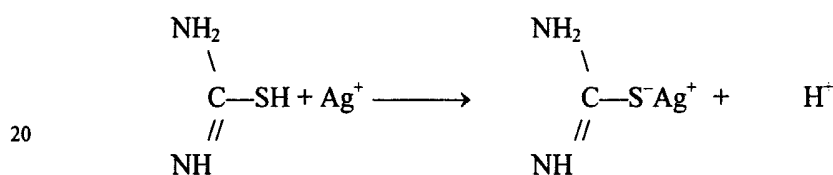
Pokud má být membrána napuštěna sulfidem wolframu nebo molybdenu je obvykle výhodné připravit komplex chelátu wolframu nebo molybdenu před tím, než jsou ve vodě rozpustné soli wolframu a molybdenu náchylné k hydrolýze. Sloučeninami, se kterými se tvoří ve vodě rozpustné chelátové komplexy molybdenu a wolframu, jsou 8–hydroxychinolin, toluen–3,4–dithiol nebo benzoin– $\alpha$ –oxim.

Vhodnými ve vodě rozpustnými sloučeninami obsahujícími –SH skupiny, které mohou být použity v souladu s předkládaným vynálezem, jsou thiosloučeniny, jako je thiomocovina; thiokyseliny, jako je kyselina thiooctová; thioamidy, jako je thioformamid, thioacetamid nebo thiobenzamid; nebo merkaptany jako jsou merkptoalkoholy, například merkptomethanol, 2–merkptoethanol, 3–merkptopropanol, 3–merkptobutanol nebo 4–merkptobutanol; nebo merkptokyseliny, například kyselina merkptoocetová, kyselina 3–merkptopropanová nebo kyselina 4–merkptobutankarboxylová. Aby došlo k úplné tvorbě komplexu v kroku (ii) způsobu, sloučeniny obsahující –SH skupiny se obvykle používají v přebytku.

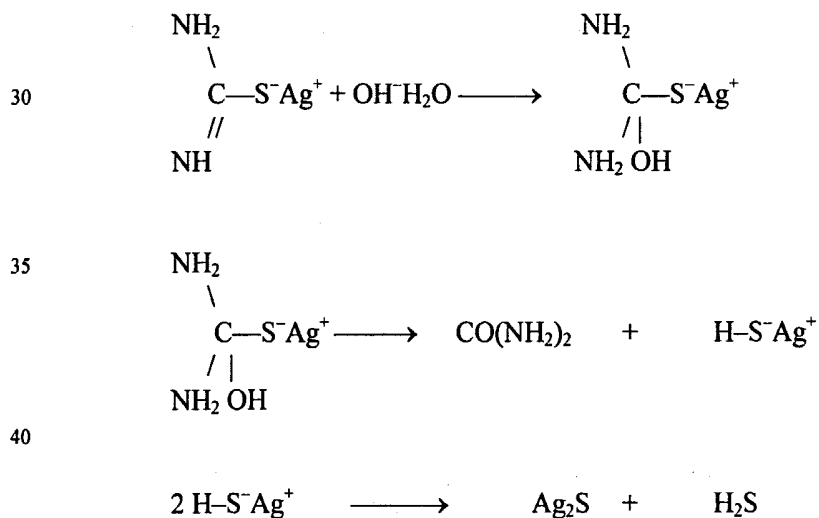
Thiomočovina a izothiomočovina jsou ve vodném roztoku v rovnováze, kterou popisuje následující rovnice:



SH forma (izothiomočovina) může vázat stříbrné ionty podle následující rovnice:



Předpokládá se, že alkalická hydrolyza izothiomočoviny s vázanými stříbrnými ionty probíhá podle následujícího schématu:



Všechny přebytečný sirovodík vznikající v průběhu reakce se neutralizuje alkalickou látkou, například hydroxidem sodným.

Mechanismus reakce jiné sloučeniny obsahující -SH skupinu se stříbrnou solí a její postupné převedení na odpovídající sulfid zřejmě probíhá podobným mechanismem, který byl popsán výše.

Krok alkalické hydrolyzy v kroku (ii) způsobu v souladu s předkládaným vynálezem může být proveden pomocí vhodného alkalického činidla, s výhodou pomocí hydroxidu sodného nebo hydroxidu draselného.

Jestliže komplexem, který vznikne v kroku (i) v souladu se způsobem podle předkládaného vynálezu, je komplex chelátu s wolframem nebo s molybdenem, je výhodným způsobem převedení v kroku (ii) zahřívání za zvýšené teploty, například při teplotním rozmezí 150 až 250 °C, s výhodou 200 °C nebo výše.

5

Ve způsobu v souladu s předkládaným vynálezem se komplex kovu se sloučeninou obsahující –SH skupinu napustí do membrány před převedením na nerozpustný sulfid kovu. Při použití tohoto způsobu se překonají nevýhody způsobu popsaného ve WO 95/28745.

10

Elektrochemické zařízení, do kterého se modifikované membrány připravené v souladu s předkládaným vynálezem umístí, je s výhodou přístroj pro skladování a využití energie. Elektrolyza v katodové komoře elektrochemického zařízení s výhodou zahrnuje sulfid v průběhu čerpání energie, a elektrolyt v anodové komoře elektrochemického zařízení s výhodou obsahuje brom, železo, vzduch nebo kyslík, jak je popsáno ve WO 95/28745.

15

#### Přehled obrázků na výkresech

20

Obrázek 1 je elektronový mikrograf úseku modifikované membrány podle příkladu 2 připravené v souladu s předkládaným vynálezem uvádějící relativní zastoupení stříbra; a

obrázek 2 je základní bodový graf membrány podle příkladu 2, který ukazuje rozdělení elementárního stříbra.

25

Předkládaný vynález bude dále popsán pomocí následujících příkladů.

#### Příklady provedení vynálezu

30

##### Příklad 1

35

Kationtově výměnné membrány s perfluorovanou sulfonovou kyselinou, která se prodává pod obchodním názvem Nafion 115 nebo 117 (Du Pont) a kationtově výměnné membrány připravené z polytetrafluorethylenu nebo fluorovaného kopolymeru ethylenpropylenu naroubovaného pomocí gama ozáření styrensulfonylovou kyselinovou koncovou skupinou se nejprve zpracuje pomocí varu se směsí 50/50 kyselina dusičná (s měrnou hmotností 1,42) a velmi čistá voda (18 MΩ) po dobu 30 minut. Polystyrensulfonylová kationtově výměnná membrána od Tokuyama Soda prodávaná pod obchodním názvem Neosepta CMH a Neosepta CM2 se nejprve zpracuje promytím velmi čistou vodou za použití ultrazvukové lázně, a poté se promyje velmi čistou vodou.

40

45

Předzpracované kationtově výměnné membrány se převedou na  $Ag^-$  formu pomocí zpracování ve vodném roztoku dusičnanu stříbrného o koncentraci  $5 \times 10^{-3}$  M, nepřetržitě se míchají a udržují se ve tmě při teplotě místnosti 670 hodin (4 týdny). Polystyrenové sulfonylové membrány se zpracovávají ve vodném roztoku dusičnanu stříbrného o koncentraci  $5 \times 10^{-3}$  M, míchají se a udržují se ve tmě při teplotě místnosti 200 hodin.

50

Membrány s vyměněným  $Ag^+$  se promyjí ve velmi čisté vodě a suší pomocí papírových ručníků. Membrány se potom ponoří do vodného roztoku thiomočoviny o koncentraci  $5 \times 10^{-3}$  M minimálně na dobu 48 hodin. Aby se zvýšil obsah thiomočoviny v membránách, po legování ve vodném roztoku thiomočoviny o koncentraci  $5 \times 10^{-3}$  M se převedou do 1 M roztoku thiomočoviny, kde zůstanou 48 hodin.

Membrány se promyjí ve velmi čisté vodě, suší pomocí papírových ručníků a ponoří do vodného roztoku 1 M hydroxidu draselného při teplotě místnosti na 24 hodin. během této doby změní barvu, což indikuje vznik sulfidu stříbrného na polymerní matrici membrány.

5

#### Příklad 2

Množství sulfidu stříbrného vyloučeného přes polymerní matrici Neosepta CMH membrány připravené podle příkladu 1 se analyzuje přístrojem Leica S360 SEM opatřeným Link EDX. Analýza vzorku, kterou reprezentuje křivka na obrázku 1, trvala 25 sekund. Graf v dolní části obrázku 1 představuje výsledky EDX analýzy v  $s^{-1}$  odpovídající křivce elektronového fotomikrografu, která se relativnímu zastoupení prvku, v tomto případě stříbra, blíží v oblasti, kde je základní linie rovna 0 a horní linie (označená jako „pomalé skenování“) odpovídá hodnotě  $512 s^{-1}$ .

15

Obrázek 1 je elektronový mikroskopický snímek části membrány Neosepta CMH s grafem, který uvádí relativní zastoupení stříbra. Velké kruhy vlevo dole a vpravo nahoře jsou vlákna výztuže. Látka, která je obklopuje je tvořena malými kuličkami iontově výměnného materiálu zakotveného na souvislé matrici s vysokým obsahem PVC.

20

Obrázek 2 zobrazuje rozložení stříbra v membráně a ukazuje distribuci elementárního stříbra v polymerní matrici.

25

#### Příklad 3

Chelát wolframu s 8-hydroxychinolinem se připraví pomocí přidání 3% roztoku 8-hydroxychinolinolu v kyselině octové k roztoku  $WO_4^{2-}$  v pufovaném roztoku kyselina octová-acetát při pH v rozmezí 3,3 až 7,5, kdy se srazí chelát, který se rozpustí v dimethylformamidu.

30

Nafion 117 (DuPont) se ponoří do zředěného roztoku chelátu wolframu ( $7 \times 10^{-2} M$ ) v dimethylformamidu na 16 hodin. Napuštěná membrána se potom 1 hodinu reaguje s roztokem 1 M thiomocoviny v dimethylformamidu, potom se dále reaguje s vodným roztokem 1 M thiomocoviny 15 hodin.

35

Aby se rozložil komplex thiomocoviny a vznikl sulfid wolframu, napuštěná membrána se potom suší zahříváním na  $200^\circ C$  po dobu 2 hodin.

40

X-ray difrakční analýza vzorku membrány připravené pomocí tohoto způsobu potvrzuje vznik sulfidu wolframu na polymerní matrici.

#### Příklad 4

45

Chelát molybdenu s 8-hydroxychinolinem se připraví podle stejného postupu, který byl popsán v příkladu 3 pro přípravu chelátu wolframu.

Nafion 117 se ponoří do zředěného roztoku chelátu molybdenu ( $7 \times 10^{-2} M$ ) v dimethylformamidu a zopakuje se postup z příkladu 3.

50

X-ray difrakční analýza vzorku membrány připravené pomocí tohoto způsobu potvrzuje vznik sulfidu molybdenu na polymerní matrici.

## Průmyslová využitelnost

Kationtově výměnné membrány jsou vhodné pro použití v různých elektrochemických aplikacích, jako jsou chloralkalické články, palivové články a zařízení pro skladování a použití energie.

10

## PATENTOVÉ NÁROKY

15

1. Způsob přípravy modifikované kationtově výměnné membrány, ve které je na polymerní matici nanesen sulfid stříbra, wolframu, molybdenu nebo jejich soli, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že zahrnuje:

20

i) vytvoření komplexu stříbra, wolframu, molybdenu nebo jejich směsi se sloučeninou obsahující skupinu -SH, která je rozpustná ve vodě, v polymerní matici tak, že se kationtově výměnná membrána napustí solí stříbra, wolframu, molybdenu nebo jejich směsí a potom se membrána uvede do styku s vodným roztokem ve vodě rozpustné sloučeniny obsahující skupinu -SH; a

25

ii) převedení komplexu připraveného v kroku (i) na nerozpustný sulfid stříbra, wolframu, molybdenu nebo jejich směsi.

30

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že solí, která je rozpustná ve vodě, je dusičnan stříbrný.

35

3. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že chelát wolframu nebo molybdenu vznikne s 8-hydroxychinolinem, toluen-3,4-dithiolem nebo benzoin- $\alpha$ -oximem.

4. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že ve vodě rozpustná sloučenina použitá v kroku (i) je izothiomočovina, merkaptomethanol, 2-merkapt ethanol, 3-merkaptopropanol, 3-merkaptobutanol, 4-merkaptobutanol, thioformamid, thioacetamid, thiobenzamid, kyselina merkaptooctová, kyselina 3-merkaptopropanová nebo kyselina 4-merkaptobutankarboxylová.

40

5. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 4, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se membrána dehydratuje před krokem (i).

6. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1, 2, 4 nebo 5, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že komplex vytvořený v kroku (i) je komplex stříbra a převedení v kroku (ii) na nerozpustný sulfid se provádí pomocí alkalické hydrolyzy.

45

7. Způsob podle nároku 6, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se alkalická hydrolyza provádí pomocí hydroxidu sodného nebo hydroxidu draselného.

50

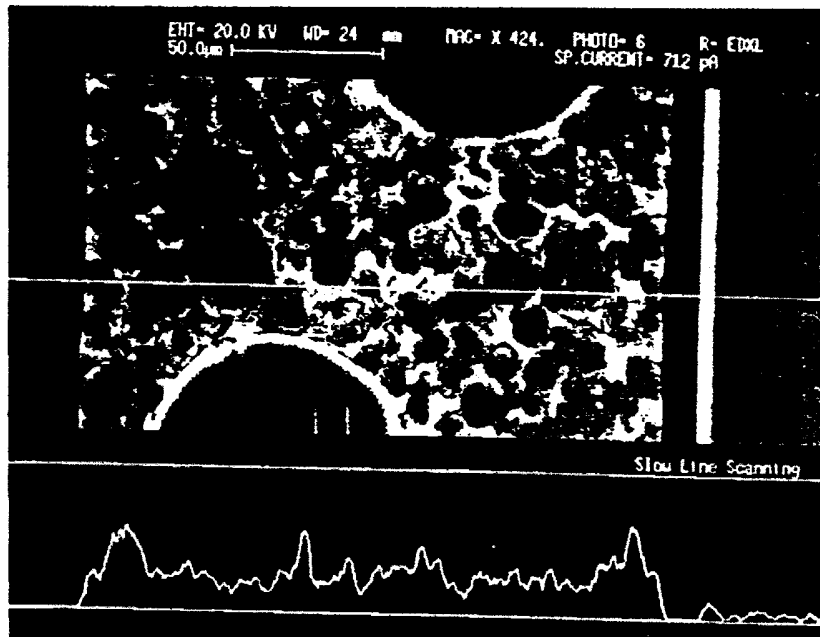
8. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1, 3, 4 nebo 5, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že komplex vytvořený v kroku (i) je komplex wolframu nebo molybdenu a převedení v kroku (ii) na nerozpustný sulfid se provádí pomocí zahřívání.

9. Způsob podle nároku 8, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se zahřívání provádí při teplotě 200 °C nebo vyšší.

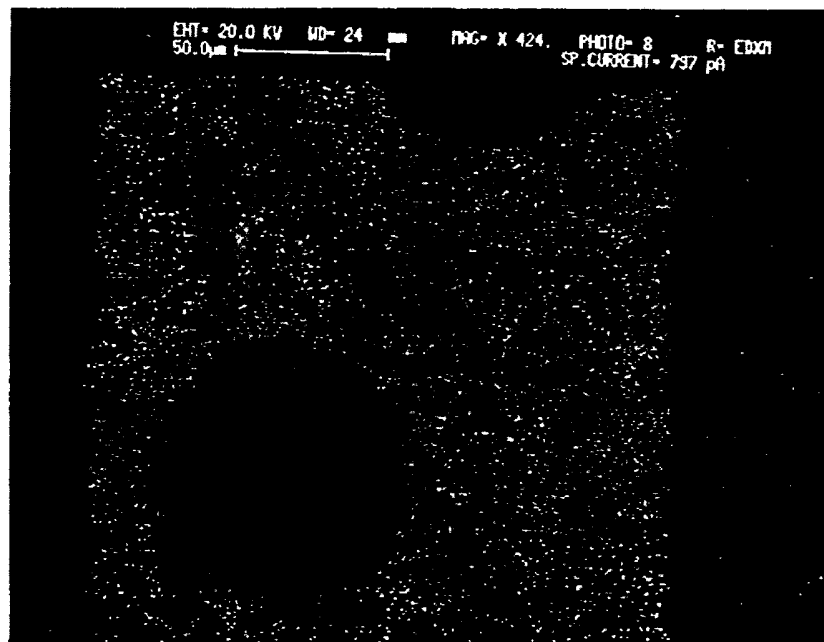
55

I výkres

Obr. 1



Obr. 2



Konec dokumentu