



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012127330/04, 02.07.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
02.07.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 02.07.2012

(43) Дата публикации заявки: 10.01.2014 Бюл. № 1

(45) Опубликовано: 20.07.2014 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Пономарев А.Н., Добровольский Ю.А., Абраштов Э.Ф., Бокун В.Ч., Сангиров Е.А., Волков Е.В., Волков В.И. "Новый метод модифицирования перфторированных ион-обменных мембран, перспективных в области водородной энергетики" ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУКБ ЭНЕРГЕТИКА, 2008, N3, стр.124-134. US 4132682 А, 02.01.1979. US 4136237 А, 23.01.1979. US 4200538 А, 29.04.1980. RU 2426750 С2, 20.08.2011. SU 181427 А1, 21.07.1966

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт академика Семенова, ФГБУН Институт проблем химической физики, Директору ИПХФ РАН, академику С.А. Алдошину

(72) Автор(ы):

Сангинов Евгений Александрович (RU),
Добровольский Юрий Анатольевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН) (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ СУЛЬФОКАТИОНИТНЫХ МЕМБРАН

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения модифицированных перфторированных сульфокатионитных мембран. Описан способ получения модифицированных перфторированных сульфокатионитных мембран путем формирования высокомолекулярных протонпроводящих добавок в их транспортных каналах, отличающийся тем, что в мембране, предварительно выдержанной в полярном растворителе, выбранном из ряда: этиловый спирт, изопропиловый спирт, диметилформамид

или диметилсульфооксид, проводят радикальную полимеризацию стирола в присутствии дивинилбензола в качестве сшивающего агента и 2,2-азо-бис-изобутиронитрила в качестве инициатора, а после проведения полимеризации проводят сульфирование шитого полистирола, внедренного в мембрану. Технический результат - получение модифицированных перфторированных сульфокатионитных мембран с улучшенными значениями объемной емкости, сорбции воды и протонной проводимости при

пониженной влажности. 2 пр.

R U 2 5 2 2 5 6 6 C 2

R U 2 5 2 2 5 6 6 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 522 566** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

C08F 259/08 (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01)

B01D 71/26 (2006.01)

B01D 71/28 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2012127330/04, 02.07.2012**

(24) Effective date for property rights:
02.07.2012

Priority:

(22) Date of filing: **02.07.2012**

(43) Application published: **10.01.2014** Bull. № 1

(45) Date of publication: **20.07.2014** Bull. № 20

Mail address:

**142432, Moskovskaja obl., g. Chernogolovka, pr-kt
akademika Semenova, FGBUN Institut problem
khimicheskoy fiziki, Direktoru IPKhF RAN,
akademiku S.A. Aldoshinu**

(72) Inventor(s):

**Sanginov Evgenij Aleksandrovich (RU),
Dobrovol'skij Jurij Anatol'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut problem
khimicheskoy fiziki RAN (IPKhF RAN) (RU)**

(54) METHOD OF OBTAINING MODIFIED PERFLUORINATED SULPHOCATIONITE MEMBRANES

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: claimed invention relates to a method of obtaining modified perfluorinated sulphocationite membranes. Described is the method of obtaining modified perfluorinated sulphocationite membranes by formation of highly molecular proton-conducting additives in their transport channels, characterised by the fact that in a membrane, preliminarily kept in a polar solvent, selected from the series: ethyl alcohol, isopropyl alcohol, dimethylformamide or dimethylsulphoxide, performed is radical polymerisation of styrene in

the presence of divinyl benzene as a cross-linking agent and 2,2-azo-bis-isobutyronitrile as an initiator, and after performing polymerisation, sulphonation of a cross-linked polystyrene, embedded into a membrane, is carried out.

EFFECT: obtaining modified perfluorinated sulphocationite membranes with improved values of a volume capacity, water sorption and proton conductivity at lower humidity.

2 ex

Изобретение относится к новому способу получения модифицированных перфторированных сульфокатионитных мембран типа Нафион путем формирования сшитых высокомолекулярных протонпроводящих добавок в их транспортных каналах. В мембране, предварительно выдержанной в полярном растворителе, выбранном из
5 ряда: этиловый спирт, изопропиловый спирт, диметилформамид или диметилсульфооксид, проводят радикальную полимеризацию стирола в присутствии дивинилбензола в качестве сшивающего агента и 2,2 -азо-бис-изобутиронитрила в качестве инициатора. После проведения полимеризации проводят сульфирование сшитого полистирола, внедренного в мембрану. Предлагаемый способ позволяет
10 формировать высокомолекулярные протонпроводящие добавки на основе сульфированного полистирола в транспортных каналах мембраны в условиях, когда эти каналы находятся в состоянии максимального развития, т.е. когда гидрофильные кластеры связаны друг с другом максимальным числом связей и обеспечивается максимальная протонная проводимость.

Изобретение относится к способу получения модифицированных перфторированных сульфокатионитных мембран с улучшенными характеристиками для применения их в составе водородных и спиртовых топливных элементов.

Ионообменные мембраны находят все более широкое применение как для процессов очистки воды, получения и разделения ряда продуктов химической промышленности, так и для различных устройств преобразования энергии (топливные элементы (ТЭ)) и
20 электрохимических сенсоров, что обусловлено их экономической привлекательностью и возрастающими требованиями экологии [Nagarale R.K., Gohil G.S., Shahi V.K. Advances In Colloid And Interface Science, 119 (2006) 97; Ярoslavцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. Успехи химии, 81 (2012),
25 191]. В настоящее время в мире существует значительная потребность в ионообменных мембранах с высокой селективностью, высокой ионной проводимостью, высокой термо- и химической стойкостью, высокой механической прочностью и долговечностью. Наибольшее распространение получили перфторированные мембраны типа Нафион (российский аналог - мембраны МФ-4СК ОАО "Пластполимер"), представляющие
30 собой сополимер тетрафторэтилена и сульфосодержащего перфорированного винилового эфира [Иванчев С.С., Мякин С.В. Успехи химии, 79 (2010) 117]. Эффективная протонная проводимость в таких материалах обусловлена транспортом подвижных протонов по гидрофильным (транспортным) каналам, образующимся в результате перекрывания гидрофильных кластеров при гидратации мембраны. В набухшем
35 состоянии, когда образуется максимальное число связей между гидрофильными кластерами (ассоциированных сульфогрупп), мембрана имеет максимальную проводимость. В высушенном состоянии гидрофильные кластеры мембраны изолированы, а протонный транспорт практически не реализуется. Хотя материалы на основе таких полимеров высокотехнологичны и их использование позволяет получать
40 довольно высокие характеристики для ряда приложений, применение их ограничено, в первую очередь, неудовлетворительными характеристиками протонного транспорта при низком влагосодержании и высокой проницаемости по водороду и метанолу.

Для улучшения характеристик мембран их модифицируют различными наполнителями. Увеличение протонной проводимости при допировании обычно
45 связывают с увеличением числа подвижных протонов и лучшего удержания воды, а также связывания частицами гидрофильных кластеров в условиях низкого влагосодержания. Внедрение частиц допанта в гидрофильные каналы также приводит к блокированию транспорта метанола и уменьшению газопроницаемости, что особенно

важно для работы мембраны в метанольных ТЭ, или в водородно-воздушных при повышенных давлениях.

Известны подходы с введением неорганических добавок, в качестве которых чаще всего используют оксидные и солевые системы, прочно удерживающие адсорбированную воду (оксиды кремния, титана, циркония, алюминия, цеолиты и т.п.) и неорганические твердые протонпроводящие электролиты (чаще всего гетерополикислоты и ее соли, фосфаты циркония, гидросульфат цезия) [а) Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. Успехи химии, 81 (2012), 191; б) Mauritz K.A., Warren R.M., *Macromolecules*, 22 (1989) 1730; в) EP 0926754; г) WO 96/29752; д) US 2005 0175880; е) US 5523181]. Основным недостатком указанных подходов является природа самих неорганических допантов, неспособных к формированию протяженных структур, что приводит к неэффективному модифицированию транспортных каналов, уменьшению протонной проводимости в ряде случаев и к возникновению проблем со стабильностью таких композитных материалов.

Известны способы модифицирования перфторированных мембран гидрофильными и гидрофобными высокомолекулярными соединениями [Wycisk R., Chisholm J., Lee J., Lin J., Pintauro P.N., *J. Power Sources*, 163 (2005) 9; DeLuca N.W., Elabd Y.A., *J. Membrane Sci.*, 282 (2006) 217; DeLuca N.W., Elabd Y.A., *J. Power Sources*, 163 (2006) 386; US 2004/0247975; US 2011/0033773, WO 98/42037; US 5643689]. Процесс модифицирования по этим способам заключается в смешивании растворов перфторированного иономера с раствором высокомолекулярного соединения с последующей отливкой мембраны. Основными недостатками этих способов являются необходимость использования дорогостоящего раствора иономера Нафийон, к тому же низкомолекулярного, использование значительного количества органических растворителей и невозможность управления морфологией и структурой получающихся перфторированных сульфокатионитных мембран.

Наиболее близким к предложенному изобретению является способ, описанный в патенте Seita T. et al. [Process for preparing cation-exchange membrane. Patent US, 4200538, 1980, Shin-nanyo, Япония], по которому модифицирование мембран различными высокомолекулярными соединениями осуществляется путем полимеризации *in situ* неполярных и перфторированных полярных мономеров винилового ряда в матрице мембраны, иницируемой различными методами. По этому способу полимеризацию мономеров осуществляют в мембранах, не содержащих растворитель, т.е. в этом случае гидрофильные кластеры мембраны изолированы, а протонный транспорт неэффективен. Такой подход был обусловлен целью изобретения - увеличение селективности ионного переноса.

Задачей предлагаемого изобретения является разработка способа получения новых модифицированных перфторированных сульфокатионитных мембран типа Нафийон путем формирования сеток высокомолекулярных протонпроводящих добавок в транспортных каналах перфторированных сульфокатионитных мембран типа Нафийон в условиях, когда эти каналы находятся в состоянии максимального развития, а также достижения высоких значений обменной емкости мембран, улучшения сорбции воды и протонной проводимости при низкой влажности.

Поставленная задача решается путем формирования высокомолекулярных протонпроводящих добавок в их транспортных каналах, отличающимся тем, что в мембране, предварительно выдержанной в полярном растворителе, выбранном из ряда: этиловый спирт, изопропиловый спирт, диметилформамид или диметилсульфооксид,

проводят радикальную полимеризацию стирола в присутствии дивинилбензола в качестве сшивающего агента и 2,2-азо-бис-изобутиронитрила в качестве инициатора, а после проведения полимеризации проводят сульфирование сшитого полистирола, внедренного в мембрану.

5 Перед проведением полимеризации сульфокатионитную мембрану в нейтрализованной форме выдерживают в полярном растворителе из указанного ряда, что приводит к ее набуханию и образованию развитой системы транспортных каналов. Полимеризацию стирола в матрице мембраны осуществляют в присутствии сшивающего агента при нагревании с использованием химических инициаторов цепных процессов, 10 предпочтительно 2,2-азо-бис-изобутиронитрила (АИБН). Использование 2,2-азо-бис-изобутиронитрила, в отличие от пероксидных инициаторов, термического инициирования и ионизирующего излучения (УФ-, гамма-излучение или плазмохимическая обработка) не приводит к побочной деструкции полимерной матрицы и развитию окислительных процессов.

15 После проведения полимеризации проводят сульфирование сшитого полистирола, внедренного в мембрану, концентрированной серной кислотой при 60-100°C, предпочтительно при 90°C, или раствором хлорсульфоновой кислоты в хлорорганических растворителях при 20-60°C, предпочтительно в 1,2-дихлорэтано при 60°C.

20 После модифицирования мембрану промывают чистым растворителем, водой и сушат при температуре от 25 до 100°C до достижения постоянной массы. В кислую форму мембрану переводят трехкратной обработкой разбавленной сильной неорганической кислотой, предпочтительно 1 М HCl при комнатной температуре.

Способ формирования высокомолекулярных протонпроводящих добавок в 25 транспортных каналах перфторированных сульфокатионитных мембран типа Нафион изложен в нижеприведенных примерах. Перед модифицированием исходные мембраны типа Нафион в кислой форме выдерживают в 5 масс.% водном растворе H₂O₂, промывают водой, помещают в 5 масс.% раствор NaOH на 10 мин и тщательно промывают водой до нейтральной реакции. Подготовленные мембраны высушивают 30 при 80°C в течение 1 часа и помещают в полярный растворитель, выбранный из ряда: этиловый спирт, изопропиловый спирт, диметилформамид или диметилсульфооксид, минимум на 1 час. После выдерживания в растворителе мембрану вытаскивают и промокают фильтровальной бумагой с двух сторон, после чего вводят в реакционную смесь, состоящую из растворителя, стирола, дивинилбензола и 2,2-азо-бис- 35 изобутиронитрила.

Заявляемый в изобретении способ *in situ* полимеризации стирола в присутствии дивинилбензола с последующим сульфированием позволяет эффективно формировать высокомолекулярные протонпроводящие добавки в транспортных каналах перфторированных сульфокатионитных мембран типа Нафион с улучшенными 40 характеристиками: повысить значения обменной емкости мембран, улучшить сорбцию воды и протонную проводимость при пониженной влажности (Примеры 1, 2).

Таким образом, анализ существующей научно-технической и патентной литературы показал, что заявленная совокупность признаков впервые позволяет достичь 45 положительного эффекта описываемому техническому решению, что подтверждает соответствие заявляемого изобретения критериям новизны и существенным отличиям.

Пример 1

Подготовленная мембрана Нафион, выдержанная в этиловом спирте, была помещена в смесь 1 мл стирола, 0.1 мл дивинилбензола, 0.5 мл толуола, 5 мл этилового спирта и

2.0 мг АИБН, предварительно обескислороженную продувкой аргона в течение 30 мин, и выдержана в течение 2 ч при 60°C. Затем мембрана была промыта последовательно толуолом, спиртом, высушена при 80°C и переведена в кислую форму трехкратной обработкой 1 М HCl при комнатной температуре. Высушенная мембрана была просульфирована в концентрированной серной кислоте при 90°C в течение двух суток и тщательно промыта водой. Обменная емкость мембраны Нафион увеличилась после модифицирования с 0.89 мг-экв/г до 0.98 мг-экв/г, влагосодержание при 32% отн. влажности - с 5.5 масс.% до 6.5 масс.%, протонная проводимость при 32% отн. влажности - с $1.5 \cdot 10^{-3}$ См/см до $1.9 \cdot 10^{-3}$ См/см.

Пример 2

Модифицирование мембраны Нафион сшитым сульфированным полистиролом было осуществлено аналогично примеру 1, за исключением того, что реакция полимеризации составила 4 ч. Обменная емкость модифицированной мембраны Нафион составила 1.08 мг-экв/г, влагосодержание при 32% отн. влажности - 6.8 масс.%, протонная проводимость при 32% отн. влажности - $2.6 \cdot 10^{-3}$ См/см.

Формула изобретения

Способ получения модифицированных перфторированных сульфокатионитных мембран путем формирования высокомолекулярных протонпроводящих добавок в их транспортных каналах, отличающийся тем, что в мембране, предварительно выдержанной в полярном растворителе, выбранном из ряда: этиловый спирт, изопропиловый спирт, диметилформамид или диметилсульфооксид, проводят радикальную полимеризацию стирола в присутствии дивинилбензола в качестве сшивающего агента и 2,2-азо-бис-изобутиронитрила в качестве инициатора, а после проведения полимеризации проводят сульфирование сшитого полистирола, внедренного в мембрану.