



(51) МПК
C08F 2/46 (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012144965/04, 22.10.2012
 (24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 22.10.2012
 Приоритет(ы):
 (22) Дата подачи заявки: 22.10.2012
 (43) Дата публикации заявки: 27.04.2014 Бюл. № 12
 (45) Опубликовано: 20.07.2014 Бюл. № 20
 (56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: SU 208931, A1, 17.01.1968. RU 2440840,
 C2, 27.01.2012. SU 1787484, A1, 15.01.1993. US
 7919537, B2, 05.04.2011. RU 2143159, C1,
 20.12.1999
 Адрес для переписки:
 634050, г.Томск, пр. Ленина, 2а, ФТИ, ОПОРИД

(72) Автор(ы):
 Головков Владимир Михайлович (RU),
 Сохорева Валентина Викторовна (RU),
 Тюрин Юрий Иванович (RU),
 Сигфуссонн Торстеинн Инги (IS)
 (73) Патентообладатель(и):
 Федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 профессионального образования
 "Национальный исследовательский Томский
 политехнический университет" (RU)

**(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ
 РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

(57) Реферат:
 Изобретение относится к способу изготовления полимерной ионообменной мембраны, которую применяют для разделения вещества с помощью электрохимических процессов, таких как электродиализ, электролиз, для получения электричества в гальванических батареях, в частности, для топливного элемента. Способ заключается в том, что полимерную матрицу, которая находится в растворе одного или нескольких мономеров из группы непредельных циклических углеводородов, облучают ионами с энергией, достаточной для прохождения ионов насквозь через материал полимерной матрицы. Плотность тока ионов выбирают такой, чтобы при облучении

температура раствора не достигла температуры его кипения. Затем полимерную матрицу, находящуюся в растворе мономера, помещают в ультразвуковую ванну, заполненную жидкостью, и подвергают воздействию ультразвука. При необходимости при воздействии ультразвука проводят процесс сульфирования или фосфатирования привитых мономеров. В обоих случаях ультразвук имеет частоту в диапазоне от $2 \cdot 10^4$ до 10^6 Гц и интенсивность звукового излучения не менее $0,2 \text{ Вт/см}^2$. Изобретение позволяет увеличить ионообменную емкость мембраны, а также сократить время ее получения. 2 пр.

RU 2 523 464 C2

RU 2 523 464 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 523 464**⁽¹³⁾ **C2**

(51) Int. Cl.
C08F 2/46 (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012144965/04, 22.10.2012

(24) Effective date for property rights:
22.10.2012

Priority:

(22) Date of filing: 22.10.2012

(43) Application published: 27.04.2014 Bull. № 12

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

Mail address:

634050, g.Tomsk, pr. Lenina, 2a, FTI, OPORID

(72) Inventor(s):

**Golovkov Vladimir Mikhajlovich (RU),
Sokhoreva Valentina Viktorovna (RU),
Tjurin Jurij Ivanovich (RU),
Sigfussonn Torsteinn Ingi (IS)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Natsional'nyj
issledovatel'skij Tomskij politekhnicheskij
universitet" (RU)**

(54) **METHOD OF MANUFACTURING POLYMER ION-EXCHANGE MEMBRANE BY RADIATION-CHEMICAL METHOD**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: polymer matrix, which is in a solution of one or several monomers from the group of unsaturated cyclic hydrocarbons, is irradiated by ions with energy, sufficient for ion passing through a polymer matrix material. Ion density is selected such that the solution temperature does not reach its boiling temperature in the process of irradiation. After that, the polymer matrix, which is in a monomer solution, is placed into an ultrasonic bath, filled with liquid, and subjected

to the impact of ultrasound. In case of necessity under impact of an ultrasound process of sulphonation or phosphatisation of graft monomers is carried out. In both cases ultrasound has a frequency in the range from $2 \cdot 10^4$ to 10^6 Hz and intensity of sound radiation not less than 0.2 W/cm^2 .

EFFECT: invention makes it possible to increase ion-exchange capacity of a membrane, reduce the time of its obtaining.

2 ex

R U
2 5 2 3 4 6 4
C 2

R U
2 5 2 3 4 6 4
C 2

Изобретение относится к технологии получения функциональной полимерной ионообменной мембраны, которую применяют для разделения вещества с помощью электрохимических процессов, таких как электродиализ, электролиз, для получения электричества в гальванических батареях, в частности, для топливного элемента, в котором используется водород или метанол в качестве топлива.

Топливный элемент на основе полимерного электролита представляет собой устройство, содержащую полимерную ионообменную (протонпроводящую) мембрану, находящуюся в контакте с парой газодиффузионных электродов, содержащих слой катализатора и токоприемники, находящиеся по обеим сторонам топливной ячейки. Топливо (водород или метанол) поступает к аноду через газодиффузионный слой, взаимодействуя с катализатором, превращается в свободные протоны и электроны. Протоны проходят через мембрану к катоду, где взаимодействуют с кислородом, поступающим через катодный газодиффузионный слой, и превращаются в воду. Электроны проходят через внешнюю нагрузку и участвуют в реакции окисления водорода и на катоде. Функция мембраны - обеспечение долговременного и стабильного переноса протонов и предотвращение транспорта водорода или метанола от анода к катоду.

Мембрана должна обладать высокой ионообменной емкостью, протонной проводимостью, быть эффективным барьером для предотвращения смешивания топлива (водорода или метанола) с кислородом, химической стабильностью по отношению к воздействию гидроксильных радикалов, которые являются основной причиной выхода из строя ионообменных мембран, способностью удерживать воду и таким образом обеспечивать низкое электрическое сопротивление, термическую устойчивость при рабочих температурах, а также механической прочностью и низкой стоимостью.

Исходя из требования обеспечения высокой химической стойкости по отношению к окислителю, в качестве основы ионообменной мембраны используют фторидные полимеры, которые содержат функциональную ионообменную группу, связанную с полимерной цепью субстрата основы мембраны, например сульфированный стирол, ненасыщенную карбоновую кислоту, ортофосфорную кислоту, фосфоновую кислоту или их производные.

Первая полимерная протонпроводящая мембрана, стабильная по многим параметрам, была запатентована фирмой Du Pont на основе сополимера тетрафторэтилена и перфторированного сульфосодержащего мономера [US патент №3041317 (1962) и US патент №3282875 (1966)]. Мембрана получила коммерческое название «Nafion».

Мембраны типа «Nafion» имеют хорошую химическую стабильность и длительный срок службы, однако они имеют относительно небольшую ионообменную емкость: около 1 мг-экв./г, и недостаточную способность удерживать воду при температурах выше 80°C, что приводит к высыханию мембраны, вызывает снижение протонной проводимости. Введение дополнительных сульфокислотных групп в мембрану позволяет увеличить ионообменную емкость мембраны, однако это вызывает дополнительное набухание мембраны и в отсутствие поперечных связей между полимерными цепями приводит к снижению ее механической прочности вплоть до разрушения мембраны. Поэтому для обеспечения приемлемой механической прочности фторполимерные мембраны, полученные методом сополимеризации, имеют ионообменную емкость около 1 мг-экв./г.

Следует отметить, что фторполимерные электролитные мембраны типа «Nafion», полученные методом сополимеризации, имеют высокую стоимость, что препятствует

их широкому практическому использованию, в частности, в автомобилях.

Таким образом, существует потребность в разработке высокоэффективных, стабильных электролитных мембран с низкой стоимостью, которые могли бы заменить протонопроводящие мембраны типа «Nafion» для топливных элементов.

5 Помимо сополимеризации для синтеза полимерных электролитных мембран используют известный с 50-х годов прошлого века метод радиационной прививки, заключающийся в прививке функциональных групп к полимерным цепям органического субстрата, путем облучения указанного субстрата определенной дозой ионизирующего излучения для создания химически активных центров в полимере и затем приведения
10 облученного субстрата в контакт с раствором мономера, имеющего в своем составе ионообменные группы или мономера, в котором такие группы могут быть получены на последующих стадиях [например, Иванов В.С. Радиационная полимеризация. - Л.: Химия, 1967. - 222 с.; US патент №3088791].

Фирма RAI RESEARCH CORPORATION (США) в 1980 г. [US 4339473] запатентовала
15 изобретение «Процесс прививки гамма-излучением для приготовления разделительных мембран для электрохимических ячеек», в котором радиационная прививка мономера к полимерной основе производится с помощью гамма-излучения. В последующем прием радиационной прививки стали широко использовать для приготовления ионообменных мембран. Например, известен [WO 03018655] процесс приготовления мембраны с
20 привитым сополимером, который включает экспозицию полимерной основы определенной дозой ионизирующего излучения и затем приведение облученной пленки в контакт с эмульсией, содержащей мономер флюороэтиленового эфира.

Облучение ионизирующим излучением фторуглеродного полимера приводит к образованию активных центров со свободными радикалами, способными вступать в
25 реакцию с таким ненасыщенным мономером, как стирол. Электролитическое сопротивление ионообменной мембраны зависит от количества привитого и затем сульфированного стирола таким образом, что оно уменьшается при увеличении процента прививки.

Известен способ прививки с помощью гамма-излучения для приготовления
30 сепарационных мембран для электрохимических процессов [US 4339473], в котором на первой стадии создают раствор, содержащий прививаемый этиленовый ненасыщенный гидрофильный мономер, воду и замедлитель полимеризации, затем в этот раствор помещают материал полимерной основы и проводят облучение указанной пленки, находящейся в растворе, гамма-излучением, под действием которого происходит
35 прививка мономера к пленке основы.

Недостаток указанного способа - в использовании гамма-излучения, которое создает
гомогенно распределенные в объеме свободные радикалы. При этом для получения высокой степени прививки, определяющей ионообменную емкость и протонную проводимость, необходимы большие дозы гамма-излучения, которые одновременно
40 приводят и к деструкции материала, вызывая снижение его прочности.

В 2004 г. Японский исследовательский институт атомной энергии (JAERI) получил патент на изобретение «Метод формирования наноструктурной, контролируемой полимерной ионообменной мембраны» [US 7276561], в котором полимерную пленку облучают тяжелыми ионами для получения большого числа наноразмерных сквозных
45 отверстий, затем ее облучают ионизирующим излучением и проводят прививку функционального мономера как к поверхности пленки, так и в область сквозных отверстий, и затем к привитым мономерам присоединяют сульфокислотные группы. Такой процесс, по мнению авторов, приводит к улучшению стойкости мембраны, к

воздействию окислителя и метанола, улучшению стабильности размеров, обеспечению заданной протонной проводимости и ионообменной емкости в широком диапазоне.

Известно также изобретение «Функциональная мембрана и электролитная мембрана для топливной ячейки и метод для их производства» [документы-аналоги: W02006090862 (A1), US2008160374 (A1), JP2006233086 (A), DE1 12006000472 (T5) CN 101128254 (A)]. В этом изобретении производство функциональной мембраны включает следующие шаги: стадию облучения полимерной пленки, которая содержит неорганические непроводящие частицы, ионами высокой энергии с флюенсом от 10 до 10^{14} см⁻², стадию прививочной полимеризации, при которой облученную пленку приводят в контакт с раствором одного или несколько мономеров, содержащих полезные функциональные группы, в результате чего эти мономеры прививают к субстрату мембраны.

Известна [W02011023779] протон-проводящая мембрана для топливных элементов и метод приготовления такой мембраны». Протон-проводящая мембрана состоит из полимерной матрицы, содержащей цилиндрические зоны, пересекающие толщину матрицы, при этом указанные зоны включают привитый полимер, выбранный из:

- полимеров, которые включают основную цепь, в которой, по крайней мере, часть атомов углерода связана как с группой -COOR, так и с группой -SO₃R или группой -PO₃K₂, где R - атом водорода, галогена, алкильная группа или катионный противоион;
- полимерных цепей, которые включают основную цепь, включающую прикрепленные к ней фенильные группы, у которых, по крайней мере, один атом водорода замещен группой -SO₃R₃ или группой -PO₃K₂, где R - атом водорода, атом галогена, алкильную группу или катионный противоион.
- смеси этих полимеров.

При этом полимерная матрица выбрана среди фторполимеров или выполнена из поливинилдифторида. Полимер включает основную цепь, в которой, по крайней мере, часть атомов углерода связана как с группой -COOR, так и с группой -SO₃P или группой -PO₃R₂, где R - атом водорода, атом галогена, алкильную группу или катионный противоион. Привитые полимеры получены в результате полимеризации акриловых мономеров, включают, по крайней мере, группу -COOR, а также полученные в результате прививки полимеры, подвергнутые стадии сульфирования или фосфатирования для того, чтобы ввести группы -SO₃R или PO₃R₂ в, по крайней мере, часть атомов несущих группу -COOR, где R - атом водорода, атом галогена, алкильную группу или катионный противоион. Привитый полимер включает основную цепь, которая содержит фенильные группы, часть из которых включает, по крайней мере, один атом водорода, замененный группой -SO₃K или -PO₃R₂, где R - атом водорода, атом галогена, алкильную группу или катионный противоион, и является результатом полимеризации стирола, который затем подвергнут стадии сульфирования или фосфатирования, для того чтобы, по крайней мере, один атом фенильной группы был связан с группой -SO₃R или PO₃R₂.

Известный способ приготовления мембраны [WO 2011023779], выбранный за прототип, включает следующие стадии:

- стадию облучения полимерной матрицы, так чтобы создать облученные зоны цилиндрической формы, пересекающие толщину матрицы;
- стадию проявления латентных треков, созданных на этапе облучения, при необходимости;
- стадию прививки этиленового мономера в облученные зоны, содержащие свободные радикалы, при помощи чего получают основную цепь прививки, и стадию сульфирования

или фосфатирования упомянутых основных цепей.

Способ-прототип имеет ряд недостатков:

- процесс создания химически активных радикалов в веществе полимерной основы путем облучения ионизирующим излучением и процесс прививки выполняют последовательно, что вызывает частичную рекомбинацию (гашение) активных центров, созданных в материале основы ионизирующим излучением, что снижает степень прививки при одной той же дозе ионизирующего излучения и для достижения заданной степени прививки требует увеличения дозы ионизирующего излучения;

- при проведении прививки мономеров к субстрату путем приведения облученной пленки в контакт с раствором прививаемого мономера необходимо дать время, чтобы раствор мономера продиффундировал в материал полимера на всю его толщину и смог прореагировать со свободными радикалами, созданными излучением. Это время довольно значительно и измеряется от нескольких часов до нескольких суток, особенно в случае прививки в пленках большой толщины. В случае недостаточного времени контакта проникновение мономера в пленку происходит не на всю толщину от поверхностей с обеих сторон мембраны, оставляя обедненную полосу в центре мембраны, вызывая снижение протонной проводимости мембраны. В результате для обеспечения прививки мономера увеличивают общее время проведения стадии прививочной полимеризации, что снижает общую производительность процесса получения мембраны и увеличивает ее стоимость.

Задачей изобретения является создание способа изготовления полимерной ионообменной мембраны, позволяющего увеличить степень прививки мономера для заданной дозы облучения полимерной матрицы и уменьшить время, необходимое для проведения процесса прививки мономера и его сульфирования, в случае необходимости его проведения.

Технический результат, получаемый в результате применения предлагаемого способа, заключается в увеличении ионообменной емкости мембраны при данной дозе облучения и уменьшении времени процесса получения мембраны.

Технический результат достигается тем, что способ изготовления полимерной ионообменной мембраны радиационно-химическим методом характеризуется тем, что полимерную матрицу, которая находится в растворе одного или нескольких мономеров из группы непредельных циклических углеводородов, облучают ионами с энергией, достаточной для прохождения ионов насквозь через материал полимерной матрицы, при этом плотность тока ионов выбирают такой, чтобы при облучении температура раствора не достигла температуры его кипения, затем полимерную матрицу, находящуюся в растворе мономера, помещают в ультразвуковую ванну, заполненную жидкостью, и подвергают воздействию ультразвука, в случае необходимости проводят процесс сульфирования или фосфатирования привитых мономеров также при воздействии ультразвука, причем в обоих случаях ультразвук имеет частоту в диапазоне от $2 \cdot 10^4$ до 10^6 Гц и интенсивность звукового излучения не менее $0,2 \text{ Вт/см}^2$.

Сущность способа изготовления полимерной ионообменной мембраны методом радиационно-химической обработки согласно предлагаемому изобретению заключается в том, что, как и в известных аналогах и прототипе, полимерную матрицу подвергают облучению ионами высокой энергии и приводят в контакт с раствором одного или нескольких мономеров, из группы непредельных циклических углеводородов.

Отличие предлагаемого способа заключается в том, что полимерную матрицу перед облучением помещают в плоский контейнер, содержащий раствор прививаемого мономера, при этом одна из стенок контейнера выполнена из тонкой фольги. Облучение

пленки ионами производят через фольгу контейнера, при этом энергия иона выбирается такой, чтобы ион прошел через фольгу, слой раствора, находящийся между фольгой и пленкой, и через пленку насквозь.

При облучении за счет выделения энергии пучка ионов происходит нагрев раствора и пленки. Для предотвращения закипания раствора плотность тока ионов ограничивают величиной, которую определяют из теплового расчета таким образом, чтобы температура контейнера, образца и раствора к концу облучения не превышала температуры кипения раствора мономера. В процессе облучения пленки одновременно с образованием активных центров в полимере идет и процесс прививки к ним мономера, что увеличивает степень прививки по сравнению с процессом прививки, выполняемым после окончания облучения. Процесс прививки продолжают после окончания облучения путем помещения контейнера в ванну с жидкостью, в которой на образец полимера воздействуют ультразвуком. Ультразвук способствует увеличению диффузии мономера в материал полимерной пленки и его прививки к цепям полимера в местах, созданных излучением химически активных центров (радикалов). Частоту ультразвукового воздействия можно изменять в широких пределах от 20 кГц до 1 МГц и выше. Эффект будет проявляться при любой частоте и интенсивности, увеличиваясь с ростом интенсивности ультразвука. Верхний предел интенсивности ультразвука необходимо выбрать так, чтобы в процессе воздействия не произошло разрушения пленки в результате разрыва пленки или кавитации. То есть интенсивность ультразвука должна быть ниже предела прочности полимера или порога образования кавитации в жидкости.

После прививки мономера, если он не имеет гидрофильных ионообменных групп и требуется их создание, проводят сульфирование или фосфатирование привитых мономеров путем помещения пленки в соответствующую кислоту, при этом пленку, также как и при прививке, подвергают воздействию ультразвука.

В результате применения предложенного способа достигается повышение ионообменной емкости ионообменной мембраны для данной дозы (флюенса) ионов, упавших на пленку, и уменьшается время прививки мономера и создания гидрофильных функциональных групп.

Пример 1. Пленка из поливинилиденфторида (PVDF) толщиной 30 мкм и диаметром 75 мм помещена в углубление контейнера, выполненного из алюминиевого диска (размеры углубления - диаметр - 80 мм, глубина - 0,3 мм). В углубление был налит раствор, состоящий из стирола (50% вес.) и толуола (50% вес), предварительно очищенный от кислорода путем пробулькивания через него аргона. Пленка, погруженная в раствор, была покрыта фольгой из алюминия толщиной 10 мкм. Алюминиевая фольга была герметично прижата с помощью кольца к контейнеру таким образом, чтобы под фольгой не было воздуха. Контейнер помещен под пучок ионов гелия с энергией 27 МэВ. Этой энергии иона гелия достаточно, чтобы ион прошел через алюминиевую фольгу и всю толщину полимерной пленки в растворе (пробег иона гелия с энергией 27 МэВ в углеводородном полимере (СН₂) более 0,5 мм). Плотность тока ионов в процессе облучения была 50 нА/см², время облучения 180 с (общий флюенс потока ионов - 5,6·10¹³ см⁻²). Затем контейнер с образцом облученной пленки поместили в ультразвуковую ванну типа УЗВ-1,3 (ЗАО «ПКФ-Сапфир, Россия), заполненную водой, объемом 1 л и подвергли действию ультразвука с частотой 35 кГц и мощностью излучателя 50 Вт (средняя интенсивность звукового излучения 0,2 Вт/см²) при температуре 60°C на 2 часа, затем образец пленки извлекли из контейнера и поместили в серную кислоту (объемная концентрация - 78%) в кварцевом бюксе, который поместили

в ультразвуковую ванну типа УЗВ-1,3 (ЗАО «ПКФ-Сапфир, Россия), заполненную 1 л воды при температуре 70°C, и подвергли действию ультразвука в течение 8 часов. Получены следующие параметры мембраны: ионообменная емкость - $(4,8 \pm 1,5)$ мг-экв./г. Общее время радиационно-химической обработки пленки около 10 часов.

5 Пример 2 (сравнительный). Пленку из PVDF, толщиной 30 мкм, размерами 30×40 мм помещали в контейнер, с окном из алюминиевой фольги толщиной 10 мкм, снабженный
штуцерами для вакуумирования и заполнения жидкостью. Контейнер вакуумировали
и через алюминиевое окно облучали ионами гелия с энергией 27 МэВ с плотностью
10 тока - около 20 нА/см², время облучения - 440 с (флюенс ионов - $5,5 \cdot 10^{13}$ см⁻²). Затем в
контейнер с облученной пленкой заливали раствор, состоящий из стирола (50% вес.) и
толуола (50% вес), предварительно очищенный от кислорода путем пробулькивания
через него аргона. Контейнер помещали в термостат при температуре 50°C, выдерживали
в течение 16 часов для обеспечения прививки стирола к полимеру. Затем пленку
15 помещали в серную кислоту (объемная концентрация - 78%) при температуре 90°C и
выдерживали в течение 40 часов. Получены следующие параметры мембраны:
ионообменная емкость - $(1,2 \pm 0,4)$ мг-экв./г. Общее время радиационно-химической
обработки пленки около 56 часов.

Таким образом, применение предлагаемого способа приводит к увеличению
количества ионообменных функциональных групп и, следовательно, к увеличению
20 ионообменной емкости, а также к существенному уменьшению времени прививки и
сульфирования мембраны.

Формула изобретения

Способ изготовления полимерной ионообменной мембраны радиационно-химическим
25 методом, характеризующийся тем, что полимерную матрицу, которая находится в
растворе одного или нескольких мономеров из группы непредельных циклических
углеводородов, облучают ионами с энергией, достаточной для прохождения ионов
насквозь через материал полимерной матрицы, при этом плотность тока ионов
30 выбирают такой, чтобы при облучении температура раствора не достигла температуры
его кипения, затем полимерную матрицу, находящуюся в растворе мономера, помещают
в ультразвуковую ванну, заполненную жидкостью, и подвергают воздействию
ультразвука, в случае необходимости проводят процесс сульфирования или
фосфатирования привитых мономеров также при воздействии ультразвука, причем в
35 обоих случаях ультразвук имеет частоту в диапазоне от $2 \cdot 10^4$ до 10^6 Гц и интенсивность
звукового излучения не менее 0,2 Вт/см².

40

45