



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2014 00849**

(22) Data de depozit: **12/11/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2018** BOPI nr. **11/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2016 BOPI nr. **5/2016**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE**
- ICSI RÂMNICU VÂLCEA, STR. UZINEI
NR. 4, RÂURENI, VL, RO

(72) Inventatori:
• **ION-ERBAȘU DANIELA,**
STR. OSTROVENI NR. 50,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• **PETREANU MIRELA IRINA,**
STR. I.C.BRĂȚIANU NR. 8, BL. A68, SC.B,
ET.II, AP. 8, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• **PATULARU LAURENȚIU GABRIEL,**
BD. TINERETULUI NR. 10, BL. B5, SC. B,
AP. 18, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;

• **VARLAM MIHAI,** STR. V.OLĂNESCU
NR. 14, BL.C10, SC.B, ET.1, AP.13,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• **SCHITEA MARIUS DORIN,**
STR. LIBERTĂȚII NR. 1A, RÂMNICU
VÂLCEA, VL, RO;
• **ENACHE STANICA,** STR. FORJEI NR. 4,
BL. 26, AP. 2, BRAȘOV, BV, RO;
• **STANCIU VASILE,**
STR.CALEA LUI TRAIAN NR.135, BL.N2,
SC.A, ET.3, AP.9, RÂMNICU VÂLCEA, VL,
RO;
• **ȘTEFĂNESCU IOAN,**
BD.NICOLAE BĂLCESCU NR.4,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 5422411 (A); US 7816482 (B1)

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A MEMBRANELOR POLIMERE
COMPOZITE DE POLIFENILENOXID SULFONAT**



RO 131098 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de sinteză de membrane de polifenilenoxid sulfonat
aplicat în domeniul membranelor polimere schimbătoare de protoni.

3 Odată cu declanșarea crizei energetice mondiale, în anul 1973, la nivel mondial s-a
trecut la găsirea unor soluții noi de producere a energiei și de reconsiderare a unor surse de
5 energie neglijate o bună perioadă de timp. O condiție esențială pentru noul sistem energetic,
impusă și prin protocolul de la Kyoto, este utilizarea rațională a resurselor energetice și
7 reducerea emisiilor poluante.

Sunt cunoscute, din cererea de brevet **US 5422411 (A)**, compoziții polimerice
9 derivate din copolimeri de alfa, beta-trifluorostiren, utilizate ca membrane de schimb ionic,
mai ales pentru aplicații electrochimice, cum ar fi celule de combustie electrochimice.

11 De asemenea, este cunoscută, din brevetul **US 7816482 (B1)**, o compoziție de
copolimer sulfonat epoxi-reticulat, utilizată ca membrană de schimb de protoni în celule de
13 combustie cu hidrogen.

Hidrogenul este considerat combustibilul viitorului, ce urmează să înlocuiască
15 combustibilii fosili. Utilizarea hidrogenului pentru producerea de energie curată folosind pilele
de combustie este considerată cea mai bună alegere atât pentru aplicații staționare, cât și
17 pentru cele mobile și portabile.

Hidrogenul poate fi produs prin două tipuri de electroliză:

- 19 1. Cu electrolit solid cu membrana schimbătoare de protoni (PEM);
2. Cu electrolit lichid, de cele mai multe ori acesta fiind hidroxidul de potasiu (KOH).

21 În ambele tipuri, apa este introdusă în mediul de reacție și disociată în hidrogen și
oxigen sub acțiunea unui curent electric. Hidrogenul și oxigenul astfel rezultați sunt apoi
23 supuși unui mecanism de transport ionic care duce la acumularea și transportul lor în curenți
separați de gaze.

25 Tehnologia electrolizoarelor cu membrana schimbătoare de protoni (PEM) a fost
introdusă pentru prima dată în anul 1973, și acestea au fost utilizate cu precădere pentru
27 producția de oxigen. Randamentul său de funcționare depinde în principal de cele trei
componente principale: ansamblul membrană-electrod (MEA) și plăcile bipolare. Modul de
29 funcționare al MEA este foarte important, iar în acesta se dorește să se lucreze la densități
de curent mari și tensiuni mici.

31 O membrană polimeră schimbătoare de protoni are dublu rol, și anume: de transport
a ionului pozitiv de hidrogen (protonul) (H^+) de la anod la catod și de separare a gazelor
33 reactante. Prin definiție, membrana polimeră schimbătoare de protoni este un izolator
electric. Transportul ionic prin membrană se efectuează prin intermediul grupărilor sulfonice
35 acide SO_3H , care pot să elibereze cu ușurință hidrogenul conținut, sub forma de ioni cu
sarcina pozitivă (H^+). Protonul (H^+) obținut în urma reacției este liber să se miște, în timp ce
37 ionul sulfonat (SO_3^-) rămâne fixat în lanțul polimer. Datorită faptului că sarcina mobilă este
identică și cu semn schimbat ca cea a electronului, se poate spune că membrana se
39 comportă ca un conductor de electricitate și se numește conductor protonic.

Cea mai utilizată membrană polimeră schimbătoare de ioni este cea pe bază de
41 politetrafluoretolenă sulfonată - **F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, E. Passalacqua, E. J. Appl. Polym. Sci., 77 (2000) 1250-1256.**

43 Principalele proprietăți ale acestei membrane sunt: conductivitate protonică ridicată
în condiții de hidratare maximă $\sigma \approx 100$ mS/cm, și stabilitate chimică și electrochimică
45 ridicată până la aproximativ $100^\circ C$. Nafionul prezintă și dezavantaje, cele mai importante
fiind degradarea la temperaturi ce depășesc $100^\circ C$, toleranță scăzută la CO și costuri de
47 producție ridicate.

RO 131098 B1

În vederea rezolvării acestor probleme, au fost dezvoltate o serie de alte noi tipuri de membrane, pe bază de polistiren sulfonat, polifenilen oxid sulfonat (PPO), polisulfone sulfonate (PSF), polieterețercetone (PEEK) și compușii lor derivați, cum ar fi polieterețercetone cu grupare Cardo sulfonate (SPEEK-WC), polibenzimidazol (PBI), poliimide (PI), polifenilensulfide (PPS), poliacrilonitril - **Y. Wu, C. Wu, J. R. Varcoe, S. D. Poynton, T. Xu, Y. Fu, Journal of Power Sources 195 (2010) pp. 3069-3076.**

În vederea creșterii temperaturii de lucru a celulei de electroliză, au fost realizate diferite tipuri de membrane polimere care funcționează în condiții de umiditate scăzută. Exemple de astfel de materiale sunt cele pe bază Nafion/oxizi metalici (SiO_2 , TiO_2), polifenilen oxid sulfonat și poliacrilonitril sulfonat cu inserții de nano-oxizi - **Y. Wu, C. Wu, T. Xu, X. Lin, Y. Fu, Journal of Membrane Science 338 (2009) pp. 51-60.**

Dezavantajul acestor membrane menționate îl reprezintă faptul că procedeele de realizare sunt laborioase, de lungă durată și implicit scumpe, ceea ce face dificilă producerea lor la scară industrială.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea de membrane polimere schimbătoare de protoni care prezintă un grad ridicat de hidratare, stabilitate dimensională.

Procedeele, conform invenției, are avantajul că utilizează un polimer polifenilenoxid (PPO), care este un bun izolator electric, prezintă rezistență chimică deosebită la acțiunea acizilor și bazelor, rezistență termică bună și are un punct de tranziție vitrosă ridicat (aproximativ 214°C). Polimerul are o excelentă stabilitate dimensională și capacitate scăzută de absorbție a umezelii. Polifenilenoxidul poate fi prelucrat prin injecție și extrudare din topitură și poate fi dizolvat în diverși solvenți, cum sunt toluenul, cloroformul și clorobenzenul. Structura chimică poliarenilen eterică îi conferă polifenilenoxidului proprietăți chimice, mecanice și termice excelente.

În scopul creșterii temperaturii de funcționare a celulelor electrochimice la valori mai mari de 80°C , au fost sintetizate diferite membrane polimere compozite pe bază de polifenilen oxid (PPO) sulfonat cu diferite grade de sulfonare și particule de silice.

La fel ca toți polimerii aromatici, polifenilen oxidul poate fi sulfonat utilizând diferiți agenți de sulfonare, cum sunt acidul sulfuric concentrat, acid clorsulfonic, trioxidul de sulf (SO_3) pur sau complex, acetilsulfatul etc. Dată fiind complexitatea procesului de sulfonare, acesta poate fi controlat prin intermediul următorilor parametri: timp de reacție, temperatură, concentrația reactanților și solvenții.

Reacția de sulfonare s-a realizat în soluția cloroformică de polifenilen-oxid, utilizând ca agent de sulfonare acidul clorsulfonic. Sulfonarea s-a efectuat într-un reactor de sticlă cu manta, prevăzut cu agitator, pâlnie de dozare, refrigerent cu protecție contra umezelii și termometru. Termostatarea reactorului s-a realizat prin manta și prin recircularea unui lichid de răcire cu ajutorul unui criostat. Sinteza s-a realizat într-o instalație prezentată în fig. 1.

Etapele procesului de sulfonare sunt următoarele:

- prepararea cloroformului anhidru;
- dizolvarea polimerului în cloroform anhidru;
- prepararea soluției de acid clorsulfonic;
- dozarea soluției de acid clorsulfonic și controlul reacției de clorsulfonare;
- hidroliza grupării clorsulfonice cu formare de grupare sulfonică.

Schema procesului de sulfonare este prezentată în fig. 2.

Îndepărtarea din cloroform a urmelor de apă și de etanol care au rol de stabilizator s-a realizat adăugând un volum calculat de acid clorsulfonic, reprezentat prin 2 ml acid clorsulfonic la 100 ml cloroform.

RO 131098 B1

1 Soluția polimeră a fost preparată într-un balon de reacție cu 4 găuri, dizolvând 10 g
2 polifenilen oxid în 100 ml cloroform neutralizat cu 2 ml acid clorsulfonic, obținându-se astfel
3 o soluție polimeră de concentrație masică aproximativ 6%. Solubilizarea s-a realizat sub
4 agitare mecanică continuă la temperatura camerei timp de aproximativ 1 h.

5 Pentru prepararea soluției de acid clorsulfonic s-a dizolvat o cantitate calculată de
6 acid clorsulfonic în 100 ml cloroform anhidrizat cu 2 ml acid clorsulfonic. Pentru calculul
7 cantității de acid clorsulfonic s-a ținut seama de gradul de sulfonare pe care dorim să-l
8 obținem. Gradul de sulfonare obținut, determinat prin titrare, este întotdeauna mai mic decât
9 cel calculat teoretic, datorită proceselor de reacție care intervin în timpul sulfonării. Pentru
10 obținerea unui grad de sulfonare teoretic de 75% s-a utilizat o soluție preparată din 6,2 ml
11 acid clorsulfonic (exces pentru distrugerea urmelor de apă și de etanol) și 100 ml cloroform.

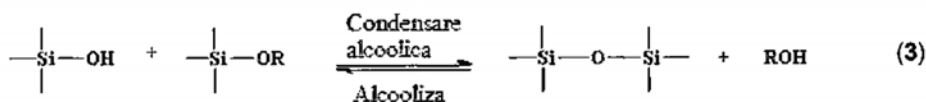
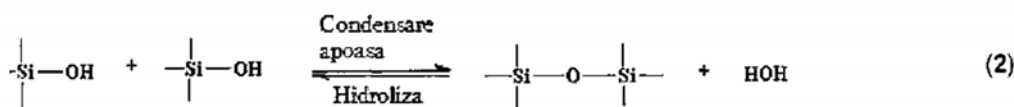
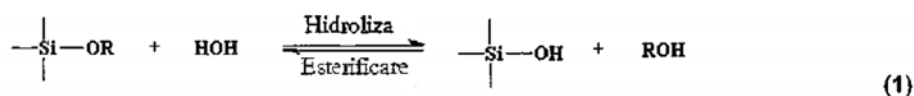
12 Adăugarea soluției de acid clorsulfonic s-a făcut prin picurare lentă în soluția
13 polimerului cu ajutorul unei pâlnii de picurare. În tot acest timp, soluția polimeră a fost bine
14 omogenizată prin agitare mecanică. Amestecul de reacție a fost lăsat apoi să reacționeze
15 timp de 24 h, după care s-a oprit reacția, adăugându-se 25 ml apă deionizată.

16 În continuarea procesului de sinteză, s-a adăugat o soluție saturată apoasă de
17 carbonat acid de sodiu (10 mg la 100 ml apă deionizată) și s-a fiert amestecul la reflux timp
18 de câteva ore, pentru a se realiza hidroliza grupărilor clorsulfonice. După răcire, soluția
19 polimeră de PPO sulfonat cu gradul teoretic 75% a fost extrasă din soluție prin precipitare
20 cu acid sulfuric 1M, spălată cu apă deionizată, și uscată sub vid timp de 24 h la 60°C.

21 Includerea compușilor pe bază de silice în matricea de polifenilen oxid sulfonat
22 urmărește îmbunătățirea proprietăților mecanice și termice ale membranei, precum și
23 creșterea capacității de retenție a apei și implicit a conductivității protonice, la temperaturi
24 mai mari de 100°C.

25 Pentru obținerea compozitului hibrid s-a utilizat ca precursor un compus de tip
26 alcooxid, denumit tetraetil ortosilicat (TEOS), din care s-au sintetizat prin tehnica sol-gel
27 particulele de silice, direct în matricea polimeră.

28 Procedul sol-gel constă în hidroliza alcooxisilanilor (ecuația 1) în mediu acid sau
29 bazic și condensarea produșilor de hidroliză (ecuațiile 2 și 3) cu formarea de lanțuri sau
30 rețele polisiloxanice, în funcție de condițiile de reacție. În cazul în care reacția de
31 policondensare se produce *in situ*, într-o soluție polimeră compușii rezultați pot fi incluși în
32 matricea polimeră odată cu evaporarea solventului.



43 Pentru obținerea compozitului hibrid, s-a preparat mai întâi o soluție a polimerului
44 sulfonat prin dizolvarea timp de 1 h sub agitare magnetică ușoară în dimetilformamidă
45 (DMF). La soluția astfel formată s-a adăugat un sol preparat din tetraetil ortosilicat (TEOS),
46 acid clorhidric și apă deionizată.

RO 131098 B1

Solul de TEOS a fost preparat pornind de la premiza adăugării de TEOS în proporție masică de 5% față de polimerul utilizat. S-a calculat că pentru această concentrație sunt necesare 0,2 g TEOS echivalent cu 0,2 ml soluție TEOS. Prin calcul s-au determinat volumele de apă și acid clorhidric necesare, adică 0,1 ml apă și 0,01 ml acid clorhidric în proporție molară de 1:0,1:4.

Solul a fost preparat prin amestecarea celor 3 componente: TEOS, apă și acid clorhidric într-un pahar Berzelius, sub agitare magnetică ușoară, timp de 1 h. Cele două soluții, soluția polimeră sulfonată și gelul TEOS, s-au amestecat apoi și s-au menținut sub agitare magnetică ușoară timp de aproximativ 1 h, până la formarea unei soluții omogene.

Membranele sulfonate cu grad teoretic de sulfonare 75% și cele cu matrice hibridă de tipul PPO sulfonat 75%/particule de silice au fost preparate astfel:

- s-au prelevat probe de aproximativ 2 ml soluție și s-au întins filme polimere de grosimi variind între 25...30 μm , utilizând tehnica de laminare din soluție;

- membranele astfel obținute au fost uscate timp de 24 h la 25°C într-o incintă termostată, spălate apoi cu apă deionizată pentru înlăturarea urmelor de solvent și uscate sub vid la 60°C timp de 24 h;

- membranele hibride au fost tratate apoi la 90°C și respectiv 120°C.

În cadrul acestei invenții prezentăm sinteza și caracterizarea a patru tipuri de probe membranare de tip PPO sulfonate cu grosimi diferite (tabelul 1).

Tabelul 1

Probele membranare PPO sulfonate hibride

Probe membranare	Cod probă	Grosime (μm)
PPO nesulfonat	PPO	25
I SPPO sulfonat 75%	SPP075	27
II SPPO sulfonat 75% cu TEOS tratat la 90° C	SPPO75/TEOS60	28
III SPPO sulfonat 75% cu TEOS netratat termic	SPPO75/TEOS90	27-30
IV SPPO sulfonat 75% cu TEOS tratat la 120°C	SPPO75/TEOS120	30

Măsurătorile de determinare a capacității de retenție a apei (CRA) s-au realizat la temperaturile de 25°C și 80°C. În prima fază, membranele au fost cântărite în stare uscată folosind o balanță analitică Kem & Sohn și apoi puse în apă deionizată la 25°C timp de 24 h. Procedeele au fost aceleași ca în cazul membranelor obținute din polieteretercetona cu grupare Cardo (PEEK-WC) sulfonate.

Testele au arătat că membrana SPPO75 a fost dizolvată complet în apă și că membranele hibride SPPO75/TEOS60 și SPPO75/TEOS90 nu sunt stabile din punct de vedere al formei. Singura membrană stabilă ca formă, din cele prezentate în acest capitol, este SPPO75/TEOS120, iar valorile capacității de retenție a apei sunt comparabile cu cele ale Nafionului, atât la 25°C, cât și la 80°C (tabelul 2).

Capacitatea de schimb ionic a membranelor PPO sulfonate (SPPO75) și compozite a fost analizată și prezentată comparativ cu o membrană de Nafion comercial. Din tabelul 2 se observă că valorile IEC ale probelor SPPO situate în domeniul 1,5...3,9 meqH⁺/g, sunt relativ mari comparativ cu cele ale Nafionului. Acest fapt poate fi explicat prin gradul de sulfonare ridicat al membranelor PPO, ceea ce presupune o conductivitate protonică ridicată.

RO 131098 B1

Din tabelul 2 se observă o strânsă legătură între capacitatea de schimb ionic, capacitatea de retenție a apei și stabilitatea dimensională a membranelor, ceea ce a făcut ca membrana SPPO75/TEOS120 să fie singura care poate fi testată în continuare din punct de vedere a conductivității protonice.

Tabelul 2

Valorile capacității de retenție a apei (CRA) la 25 și 80 °C și a capacității de schimb ionic (IEC) a membranelor PPO sulfonate (SPPO75) și compozite comparativ cu Nafionul

Proba	Capacitatea de retenție a apei (%)		Capacitatea de schimb ionic [meqH ⁺ /g]
	25°C	80°C	
SPPO75	-	-	-
SPPO75ATEOS60	100	174	2,5
SPPO75ATEOS90	145	185	3,9
SPPO75/TEOS120	17	39	1,5
Nafion 112	9	25	0,85

Conductivitatea protonică a membranei SPPO75/TEOS120 a fost măsurată în domeniul de temperatură 25...120°C, rezultatele fiind prezentate, prin comparație, cu cele pentru membrana de Nafion și alte membrane de PPO sulfonat dopate cu Si.

Măsurătorile de conductivitate au fost realizate în intervalul de temperatură 25...120°C, utilizând o celulă de conductivitate de concepție proprie. Testele s-au efectuat utilizând un potentiostat/galvanostat PARSTAT 2273 Princeton Applied Research care are încorporat modulul PowerSINE de analiză și testare a impedenței electrochimice (EIS). Măsurătorile s-au făcut în intervalul 100 mHz...1 MHz, valorile de impedență fiind citite pe curbele Nyquist.

Valorile conductivității protonice pentru membrana compozită SPPO75/TEOS120 sunt prezentate în tabelul 3, comparativ cu valorile pentru o membrană Nafion comercială și alte membrane de PPO sulfonat dopate.

Tabelul 3

Valorile conductivității protonice pentru membrana compozită SPPO75/TEOS120 comparativ cu valorile pentru o membrană Nafion comercială și alte membrane de PPO sulfonat dopate cu și raportate în literatură

Probele	Conductivitatea protonică σ [mS·cm ⁻¹]					
	T = 25°C	T = 40°C	T = 60°C	T = 80°C	T = 90...100°C	T = 120°C
Nafion 112	-	71	100	148	176	137
SPPO75/TEOS120	7	9,6	11	25	31	35
Ref[13]	1...8,5	-	-	-	-	-
Ref [14]	11	15	23	28	-	-

Din tabelul 3 se observă că valoarea conductivității protonice a membranei compozite SPPO75/TEOS120 măsurată la 120°C (35 mS·cm⁻¹) este comparabilă cu cea a Nafionului (137 mS/cm). De asemenea, conductivitatea membranei hibride SPPO75/TEOS120 măsurată la 80 °C are valori comparabile celor din literatură [13,14]. Valorile raportate în tabelul 3 la temperaturi mai mari de 80°C pot fi explicate prin formarea în timpul procesului de sinteză de grupări Si-OH.

RO 131098 B1

Revendicări

	1
1. Procedeu de sinteză de membrane de polifenilenoxid sulfonat, caracterizat prin aceea că va cuprinde următoarele etape:	3
- sulfonarea în soluție cloroformică de polifenilen oxid utilizând ca agent de sulfonare acid clorsulfonic;	5
- hidroliza grupării clorsulfonice prin adaugarea unei soluții de carbonat acid de sodiu;	7
- extragerea soluției polimere de polifenilen oxid sulfonat prin precipitare cu acid sulfuric 1M;	9
- introducerea nanoparticulelor de silice în matricea de polifenilenoxid sulfonat utilizând ca precursor un compus de tip alcoxid denumit tetraetil ortosilicat prin tehnica sol-gel;	11
- optimizarea structurii membranei compozit prin încălzirea la 120°C materializându-se printr-o conductivitate protonică ridicată până la valori de 35 mS/cm.	13
2. Procedeu de sinteză a membranelor polimere compozite conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că materialul compozit are un grad de sulfonare 75%, iar nanoparticulele de silice introduse în matricea polimeră sunt necesare obținerii de membrane compozite și pot fi utilizate drept electrolit solid pentru sisteme electrochimice de producere a energiei electrice la temperaturi mai mari de 80°C.	15
	17
	19
3. Procedeu de sinteză a membranelor polimere compozite conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că membrana polimeră schimbătoare de protoni obținută prezintă grad ridicat de hidratare, stabilitate dimensională.	21

(51) Int.Cl.
H01F 1/10 (2006.01);
B82B 3/00 (2006.01);
C01B 33/40 (2006.01)

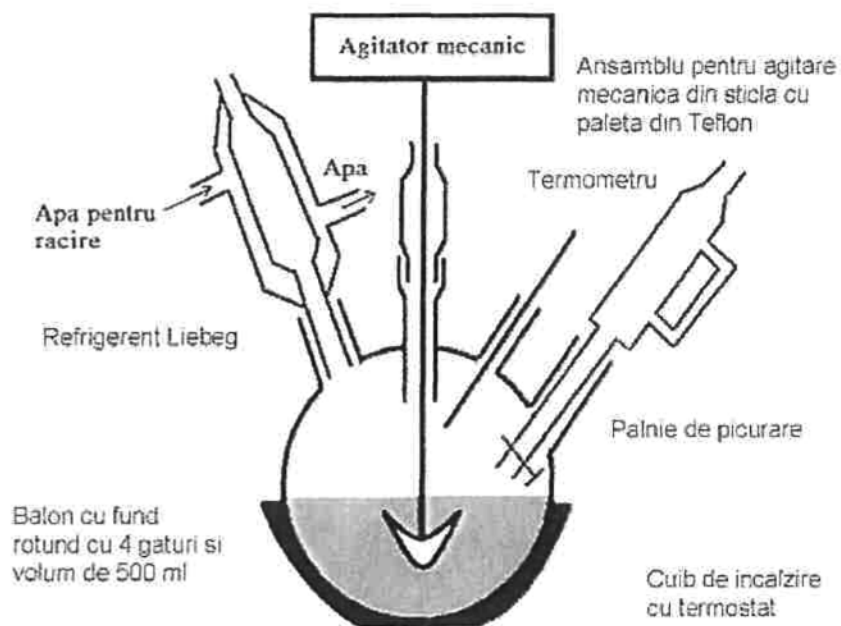


Fig. 1

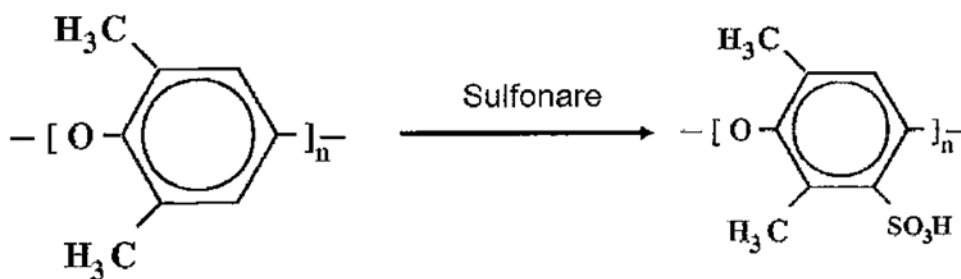


Fig. 2

