



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 00849

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

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

(71) Solicitant:
• 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, 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

(54) PROCEDURA DE REALIZARE DE MEMBRANE POLIMERE
COMPOZITE PE BAZĂ DE OXIZI, PENTRU SISTEME
ELECTROCHIMICE DE PRODUCERE A ENERGIEI
ELECTRICE

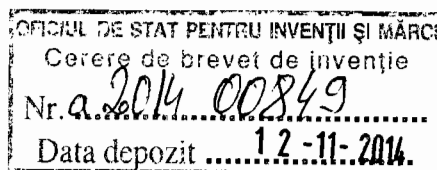
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor membrane polimere compozite, pentru sisteme electrochimice de producere a energiei electrice. Procedeu conform invenției constă în sinteza membranelor de polifenilenoxid sulfonat cu grad de sulfonare 75%, în care s-a introdus tetraetil ortosilicat, după care membranele hibride sunt supuse tratamentului termic la

o temperatură de 60, 90 și 120°C, din care rezultă membrane polimere compozite, cu o conductivitate protonică de 35 mS/cm.

Revendicări: 2
Figuri: 2





Procedura de realizare de membrane polimere compozite pe baza de oxizi pentru sisteme electrochimice de producere a energiei electrice

Descriere

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 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 reducerea emisiilor poluante [1]. Competitivitatea la nivel european, schimbările climatice și securitatea privind alimentarea cu energie sunt elementele generatoare de transformări ale sistemului energetic actual bazat în principal pe resurse fosile și trecerea pe resurse regenerabile. Prin programele de cercetare pe care le-a promovat în ultimii ani, România s-a alăturat eforturilor susținute de către comunitatea internațională în vederea promovării acestei idei.

Hidrogenul este considerat combustibilul viitorului ce urmează a înlocui combustibilii fosili. Utilizarea hidrogenului pentru producerea de energie CURATA folosind pilele de combustie este considerată cea mai bună alegere atât pentru aplicații staționare cât și pentru cele mobile și portabile.

La ora actuală, hidrogenul poate fi produs prin două tipuri de electroliză:

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).

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 supuși unui mecanism de transport ionic care duce la acumularea și transportul lor în curenți de gaze separați.

Tehnologia electrolizoarelor cu membrana schimbătoare de protoni (PEM) a fost introdusă pentru prima dată în anul 1973 și ele au fost utilizate cu precădere pentru producția de oxigen. Randamentul sau de funcționare depinde în principal de cele trei componente principale: ansamblul membrana-electrod (MEA) și placile bipolare. Modul



de functionare al MEA este foarte important in care se doreste sa se lucreze la densitati de curent mari si tensiuni mici.

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 reactante. Prin definiție, membrana polimeră schimbătoare de protoni este un izolator electric. Transportul ionic prin membrană se efectuează prin intermediul grupărilor sulfonice acide, SO_3H , care pot să elibereze cu ușurință hidrogenul conținut, sub forma ioni cu sarcina pozitivă (H^+). Protonul (H^+) obținut în urma reacției este liber să se miște, în timp ce ionul sulfonat (SO_3^-) rămâne fixat în lanțul polimer. Datorită faptului că sarcina mobilă este identică și cu semn schimbat cu cea a electronului, se poate spune că membrana se comportă ca un conductor de electricitate și se numește conductor protonic.

Cea mai utilizată membrană polimeră schimbătoare de ioni este cea pe bază de politetrafluoretolenă sulfonată și este fabricată de firma E.I. DuPont de Nemours sub denumirea de Nafion® [2,3]. Principalele proprietăți ale Nafion-ului sunt: conductivitate protonică ridicată în condiții de hidratare maximă $\sigma \approx 100$ mS/cm și stabilitate chimică și electrochimică ridicată până la aproximativ 100 °C. Nafion-ul prezintă și dezavantaje, cele mai importante fiind degradarea la temperaturi ce depășesc 100 °C, toleranță scăzută la CO și costuri de producție ridicate.

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), polieteretercetone (PEEK) și compușii lor derivați cum polieteretercetone cu grupare Cardo sulfonate (SPEEK-WC), polibenzimidazol (PBI), poliimide (PI), polifenilensulfide (PPS), poliacrilonitril [4-8]. În vederea creșterii temperaturii de lucru a celulei de electroliza 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 [9-12].

Dezavantajul acestor membrane prezentate in brevetele mentionate il reprezinta faptul ca procedeele de realizare sunt laborioase, de lunga durata si implicit scumpe ceea ce face dificila producerea lor la scara comerciala.



În contrast cu datele din literatura, metoda prezentată în această invenție are avantajul că utilizează un polimer comercial ieftin, denumit în cadrul invenției 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 poliaren 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 (SO₃) 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 figura 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 clorosulfonare.
- Hidroliza grupării clorsulfonice cu formare de grupare sulfonică.

Schema procesului de sulfonare este prezentată în figura 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 clorosulfonic la 100 ml cloroform.

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

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

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

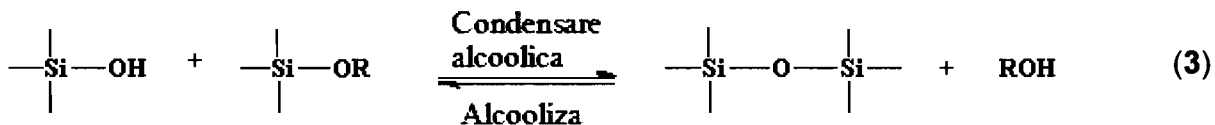
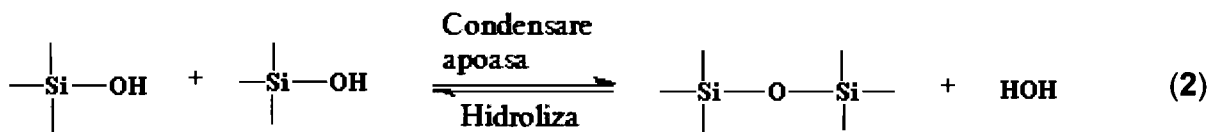
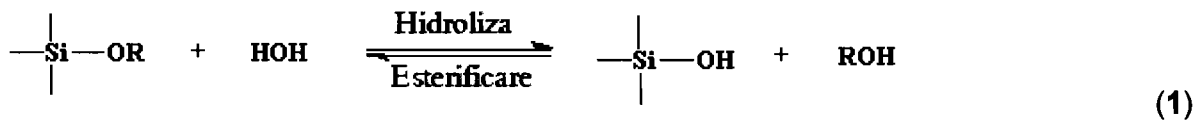
În continuarea procesului de sinteză, s-a adăugat o soluție saturată apoasă de carbonat acid de sodiu (10 mg la 100 ml apă deionizată) și s-a fiert amestecul la reflux timp de câteva ore, pentru a se realiza hidroliza grupărilor clorsulfonice. După răcire, soluția polimeră de PPO sulfonat cu gradul teoretic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

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



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

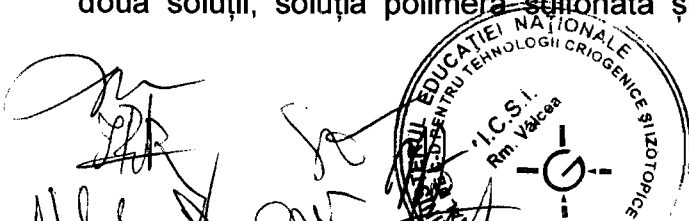
Procedeul sol-gel constă în hidroliza alcooxisilanilor (ec. 1) în mediu acid sau bazic și condensarea produșilor de hidroliză (ec. 2 și 3) cu formarea de lanțuri sau rețele polisiloxanice, în funcție de condițiile de reacție. În cazul în care reacția de policondensare se produce "in situ", într-o soluție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



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

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 o oră. Cele doua soluții, soluția polimeră sulfonată și gelul TEOS, s-au amestecat apoi și s-au



menținut sub agitare magnetică ușoară timp de aproximativ o oră, 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:

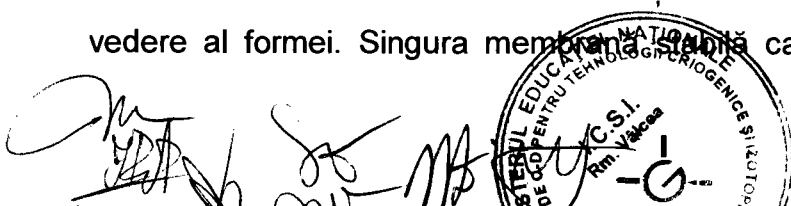
- S-au prelevat probe de aproximativ 2 ml soluție și s-au întins filme polimere de grosimi variind între 25 – 30 μm , utilizând tehnica de laminare din soluție.
- Membranele astfel obținute au fost uscate timp de 24 de ore la 25 °C într-o incintă termostată, spălate apoi cu apă deionizată pentru înlăturarea urmelor de solvent și uscate sub vid la 60 °C timp de 24 ore.
- Membranele hibride au fost tratate apoi la 90 °C și respectiv 120 °C.

În cadrul acestei inventii 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%	SPPO75	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 Kern & Sohn și apoi puse în apă deionizată la 25° C timp de 24 de ore. Procedeu a fost același ca și 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).

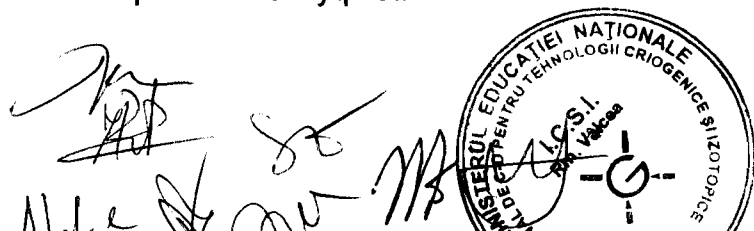
Capacitatea de schimb ionic a membranelor PPO sulfonate (SPPO75) și compozite a fost analizată și prezentată comparativ cu o membrană de Nafion comercial. Din tabelul 2 se observă că valorile IEC ale probelor SPPO situate în domeniul 1,5 - 3,9 meqH⁺/g, sunt relativ mari comparativ cu cele ale Nafionului.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

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	-	-	-
SPPO75/TEOS60	100	174	2.5
SPPO75/TEOS90	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 °C–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 celula 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 impedanță 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 cu Si [13,14].

Probele	Conductivitatea protonică σ [$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$]					
	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 ($35 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) 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 temperature mai mari de 80 °C pot fi explicate prin formarea în timpul procesului de sinteză de grupări Si-OH.



REVENDICARI

1. Metoda de sinteza de membrane de polifenilenoxid sulfonat cu grad de sulfonare 75%, în care s-a introdus tetraetil ortosilicat (TEOS). Membranele hibride au fost apoi supuse unui tratament termic la 60, 90 și 120 °C. Prezența particulelor de oxid de Si și funcționalitatea membranelor a fost pusă în evidență prin măsurători de conductivitatea protonică în intervalul de temperaturi 25-120 °C.

2. Membrana SPPO75/TEOS120 se hidratează fără însă a-și schimba forma în apă, ceea ce înseamnă că s-a reușit optimizarea structurii membranei prin încălzirea la 120 °C. Acest fapt s-a materializat printr-o conductivitate protonică ridicată ($0,35 \cdot 10^{-1}$ S/cm) și o stabilitate dimensională adecvată utilizării acestui tip de membrane polimere compozite pe baza de oxizi pentru sisteme electrochimice de producere a energiei electrice la temperature mari.



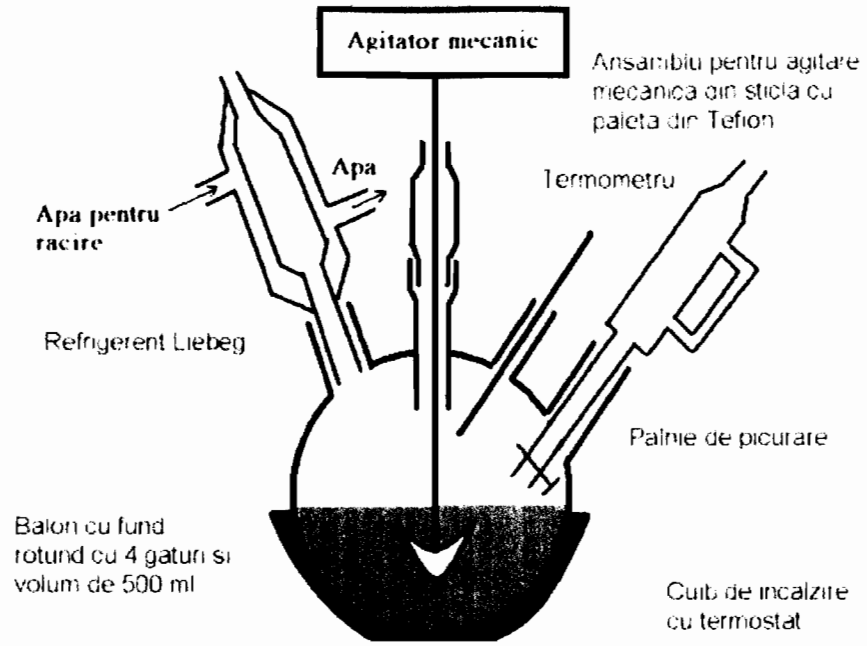


Figura 1. Instalația de sinteză a polimerilor sulfonați



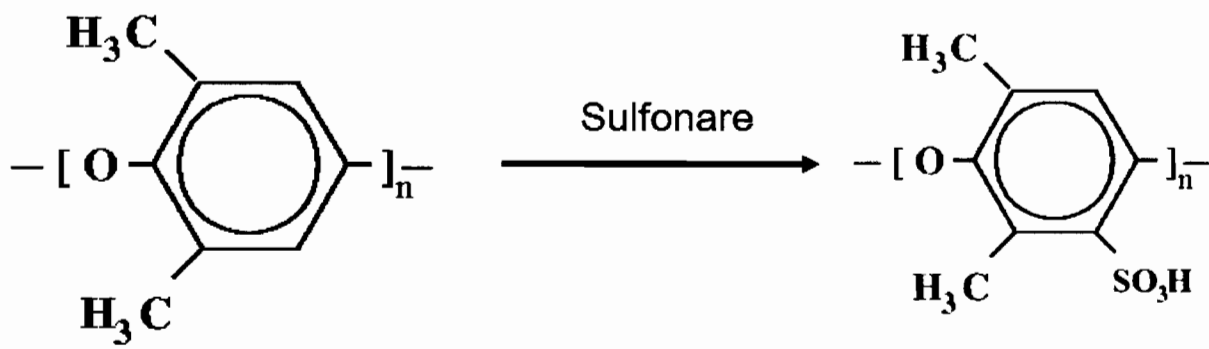


Figura 2. Schema procesului de sulfonare a PPO

