

Згідно з винаходом запропоновано спосіб виготовлення катіонообмінних мембран, легованих нерозчинними солями металів, зокрема, спосіб виготовлення катіонообмінних мембран, які містять нерозчинні солі аргентуму, вольфраму, молібдену або їх суміш, розподіленими у полімерній матриці мембрани. Нерозчинні солі, розподілені у полімерній матриці мембрани, переважно - сульфід аргентуму, вольфраму, молібдену або їх суміш.

Катіонообмінні мембрани можна запропонувати для різних електрохімічних застосовувань, включаючи електролізери для отримання хлору та лугу, паливні елементи та акумулятори. У цих пристроях катіонообмінні мембрани слугують для розділення частин електролізера, забезпечуючи при цьому катіонну провідність у ньому. В деяких таких заявках, присвячених їх використанню при отриманні хлору та лугу або у паливних елементах, мембрани можуть також мати металеві каталітичні електроди, сформовані на їх поверхні. Пропозиції по виготовленню таких мембран/електродних композитів включають способи, розкриті у патенті США 4959132, згідно з яким металокаталітичну плівку формують на поверхні мембрани відновленням водорозчинних солей, імпрегнованих у мембрану, з утворенням металу. Для електрохімічного застосування катіонообмінні мембрани потребують високої вольт-продуктивності, зокрема, низького опору. Мембрани з низьким опором звичайно мають високий вміст води і тому їх селективність низька, зокрема, вони мають низький вихід по струму. Потрібними є мембрани з низьким опором та одночасно високою селективністю.

З метою поліпшити селективну проникність катіонообмінних мембран, зокрема, здатність мембрани пропускати катіони, не пропускаючи у той же час аніони, були випробувані різні підходи.

Згідно з одним підходом виготовляли двошарову мембрану, в якій мембрана з низьким опором покрита з одного боку затримуючим аніони шаром з низьким вмістом води. Такі двошарові мембрани мають ділянки з низьким опором з поверхневим шаром, що має високу катіонну селективність. Прикладами таких мембран є мембрани на основі карбонових кислот, що забезпечують поверхневий шар, затримуючий аніони (Dupont Nation 300 серія), а також ті, в яких низьку іонообмінну місткість (велику еквівалентну масу) мембрани забезпечує поверхневий шар, затримуючий аніони (Dupont Nation 900 серія). Ці двошарові мембрани покриті тільки з одного боку, щоб не пропускати аніони тільки в одному напрямі. В обох випадках затримки аніонів досягають зменшенням вмісту води на поверхні мембрани.

Інший підхід полягає в осадженні діоксиду силіцію у мембрані Nation Sulfonic acid з метою зменшити вміст води у мембрані. (Multiphase polymers: blend and ionomers, Chapter 16, LA.Utracki and R.A.Weiss, ACS Symposium series 395, June 5 - 11 1988, p 401 - 417). Така обробка призводить до поліпшення селективності мембрани зменшенням вмісту води у ній, але підвищує її опір.

У заявці PCT/GB95/00668 описано спосіб зменшення вмісту води у катіонообмінних мембранах для використання у електролізерах при збереженні тих же іонообмінної місткості та високої селективності пропускання. Ці катіонообмінні мембрани, що мають низький електролітичний опір та високу селективність пропускання, виготовляють розподіленням іонної солі аргентуму, вольфраму, молібдену або їх суміші у полімерній матриці мембрани, причому вказана сіль нерозчинна у електроліті, що контактує з мембраною при її використанні з одного боку. Нерозчинні іонні солі, розподілені у полімерній матриці мембрани, є переважно бромідами, хлоридами, сульфідами чи гідроксидами аргентуму, вольфраму, молібдену або їх сумішшю, краще - сульфідами.

Спосіб внесення нерозчинної іонної солі у полімерну матрицю мембрани, розкритий у PCT/GB95/00668, включає операції:

i) обробку мембрани водним розчином водорозчинної солі аргентуму, вольфраму, молібдену або їх суміші; та

ii) перетворення водорозчинної солі з операції (i) у нерозчинну.

Водорозчинні солі, використані у цьому способі, є переважно, нітратами, а нерозчинними - переважно сульфід аргентуму, вольфраму, молібдену або їх суміш, які можна осадити обробкою мембрани таким придатним сульфідним іоном у розчині, як сульфід натрію.

Фактори, що впливають на одержання нерозчинних сульфідів металів у полімерній матриці мембрани, включають:

i) величину концентрації іонів, поглинутих мембраною, обмежену дифузією іонів  $S^{2-}$  або  $HS^-$  у мембрану; а також

ii) низькою концентрацією іонів металу, що знаходяться у рівновазі з сульфідом металу у мембрані - контакт з розчином призводить до концентраційного градієнту, який посилює дифузію іонів металу до межі мембрана-розчин.

В результаті сульфід металу осаджується на поверхні мембрани або у ділянці полімерної матриці мембрани, наближеній до поверхні. Типова глибина проникнення складає приблизно 30% товщини від поверхні обох сторін мембрани, залишаючи, отже, незаповненою смужку посередині мембрани.

Згідно з винаходом розвинено поліпшений спосіб виготовлення катіонообмінних мембран, легованих нерозчинними солями аргентуму, вольфраму, молібдену або їх сумішшю.

Згідно з винаходом запропоновано спосіб виготовлення модифікованої катіоно-обмінної мембрани, в якій сульфід аргентуму, вольфраму, молібдену або їх суміш уведено у полімерну матрицю, який включає:

i) створення у полімерній матриці мембрани комплексу аргентуму, вольфраму, молібдену або їх суміші з водорозчинною сполукою, що містить групу -SH; та

ii) перетворення комплексу, утвореного у операції (i), у нерозчинний сульфід аргентуму, вольфраму, молібдену або їх суміші.

Мембрану перед виконанням вищенаведеної операції (i) бажано обезводнювати. Обезводнюють мембрану, насичену розчином сполуки, що містить групу -SH.

Одна з мембран, яку можна модифікувати згідно з винаходом - це катіонообмінна мембрана, утворена з флуорокарбонового полімеру, прищепленого стирилом шляхом гама-опромінювання з наступним сульфонуванням, з отриманням сульфонованої кислоти, підвішеної до ланцюгів, або гама-опромінюванням

таких ненасичених карбонових кислот, як акрилова чи метакрилова, затриманням карбонової кислоти, підвищеною до ланцюгів. Флуорокарбоном переважно є політетрафлуоретилен, або флуорований кополімер етилену з пропіленом. Мембрану виготовляють прищепленням стиролу до флуорокарбонового полімеру за допомогою гама-опромінювання, а потім сульфуванням прищепленого полімеру, використовуючи, наприклад, хлорсульфонову кислоту, або прищепленням ненасиченої карбонової кислоти за допомогою гама-опромінювання.

Радіаційне прищеплення вініл-заміщених мономерів до політетрафлуоретиленових та поліолефінових плівок відомо з патентів США 4230549 та 4339473.

Інша мембрана, яку можна модифікувати згідно з винаходом - це катіонообмінна мембрана, утворена з флуорокарбонового кополімеру з такими сульфованими чи карбоксилуваними вініловими етерами, як ті, що мають торгові марки Nacion (Du Pont), наприклад, Nacion 112, 115 чи 117, а також Flemion (Asahi Glass).

Крім того, мембрана, яку можна модифікувати згідно з винаходом - це катіонообмінна мембрана, яка є такою полістиролсульфонатною мембраною від Tokuyama Soda як Neosepta CM1, Neosepta CM2, Neosepta CMH і Neosepta CMS та Selemion (Asahi Glass).

Інші мембрани, що можна використати згідно з винаходом, є гетерогенними мембранами, що базуються на полістиролсульфонатній іонообмінній смолі, змішаній з таким іншим полімером, як поліетилен. Другим типом мембран, що можна використати згідно з винаходом, є прищеплені за допомогою радіації. Наступним типом мембрани, що можна використати згідно з винаходом, є поперечно зшиті ароматичні поліаміди, наприклад, типу Kevlar.

При втіленні способу згідно з винаходом катіонообмінні мембрани, імпрегновані водним розчином солей аргентуму, вольфраму, молібдену або їх сумішшю чи водним розчином хелатів аргентуму, вольфраму, молібдену або їх сумішшю, бажано обробляти в операції (i) водним розчином водорозчинної сполуки, що містить групу -SH, здатну утворити сполуку з аргентумом, вольфрамом, молібденом.

При імпрегнуванні мембрани сульфідом аргентуму краще обробляти в операції (i) водорозчинною сіллю срібла мембрану, попередньо насичену сполукою, що містить групу -SH. Водорозчинні солі, що в основному використовують при проведенні цієї операції способом, є хлоридами, бромідами чи нітратами, найкраще - нітратами. Взагалі, при створенні імпрегнованої мембрани -SH-сполука повинна бути щонайменше у стехіометричному надлишку у порівнянні з водорозчинною сіллю аргентуму.

При імпрегнуванні мембрани сульфідом вольфраму чи молібдену взагалі бажано утворити хелат вольфраму чи молібдену, оскільки деякі такі розчинні солі вольфраму та молібдену, як хлориди, схильні до гідролізу. Сполуки, з якими можуть утворитися хелати вольфраму та молібдену, - 8-гідроксінолін, толуол-3,4-дитіол чи бензоїн- $\alpha$ -оксим.

Придатними водорозчинними сполуками, що містять групу -SH, які можна використати згідно з винаходом, є такі тіосполуки, як ізотіосечовина; такі тіокислоти, як тіооцтова; такі тіоаміди, як тіоформамід, тіоацетамід або тіобензамід; або такі меркаптани, як меркаптоспирти, наприклад, меркаптометанол, 2-меркаптоетанол, 3-меркаптопропанол, 3-меркаптобутанол або 4-меркаптобутанол; або меркаптокислоти, наприклад, меркаптооцтова, 3-меркаптопропаноова або 4-меркаптобутанкарбонова. Взагалі, сполуки, що містять групу -SH, треба використовувати у надлишку з метою досягти повного утворення комплексу в операції (i) способом.

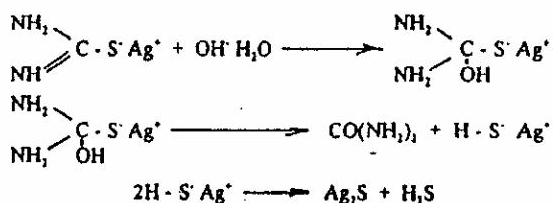
У водних розчинах тіосечовина та ізотіосечовина знаходяться у рівновазі:



SH-форма (ізотіосечовина) здатна зв'язувати іони  $\text{Ag}^+$ :



Лужний гідроліз ізотіосечовини зі зв'язаним  $\text{Ag}^+$ , можна думати, протікає згідно з рівнянням:



Будь-який надлишок  $\text{H}_2\text{S}$ , що утворюється у реакції, нейтралізується лужним середовищем, наприклад, гідроксидом натрію.

Механізм реакції інших сполук, що містять групу -SH, з солями аргентуму та їх подальше перетворення у відповідний сульфід, можна думати, подібний до вищевказаного.

Лужний гідроліз в операції (ii) способом можна здійснити використанням будь-якого придатного лугу, наприклад, гідроксиду натрію чи калію.

Якщо комплекс, що утворюється в операції (i) способом є хелатом вольфраму чи молібдену, кращим шляхом конверсії в операції (ii) є нагрівання до, наприклад, температури 150-250°C, краще до 250°C чи вище.

У способі згідно з винаходом комплексом металу зі сполукою, що містить групу -SH, імпрегнують мембрану до перетворення у нерозчинний сульфід металу. Цим, відповідно, спосіб, розкритий у

PCT/GB95/00668, позбавляють його недоліків.

Електрохімічними апаратами, в які вмонтовано мембрани, модифіковані згідно з винаходом, переважно є акумулятори. При електролізі апарат у  $^{-ve}$  камері при вивільненні енергії містить переважно сульфід, в той час, як електроліт у  $^{+ve}$  камері електрохімічного апарата містить переважно бром, залізо, повітря чи кисень, як описано у PCT/GB95/00668.

На фіг.1 представлено електронну мікрограму ділянки модифікованої мембрани, виготовленої за прикладом 2 винаходу, яка показує відносну поширеність аргентуму; а

фіг.2 представляє карту грудочок елементу мембрани з прикладу 2, яка показує розподіл аргентуму.

Далі винахід описано за допомогою нижченаведених прикладів.

Приклад 1. Перфлюорована катіонообмінна мембрана на основі сульфонової кислоти торгової марки Nation (Du Pont) 115 чи 117 та катіонообмінна мембрана на основі флуорованого етиленпропіленового кополімеру, до якого за допомогою гама-опромінювання прищеплено як кінцеві групи стиролсульфонову кислоту, попередньо обробляли кип'ятінням у суміші 50/50 нітратної кислоти ( $p = 1,42$ ) та води високої чистоти (18Mом) зі зворотним холодильником 30 хвилин. Полістиролсульфонатну катіонообмінну мембрану від Tokuyama Soda марки Neosepta CM2 чи Neosepta CMH попередньо обробляли ультразвуком у високочистотій воді і прополоскуванням такою водою.

Попередньо оброблені перфлюоровані катіонообмінні мембрани переводили у  $Ag^+$ -форму витриманням у водному 0,005M розчині  $AgNO_3$ , при постійному перемішуванні у темряві при кімнатній температурі протягом 670 годин (чотири тижні). Попередньо оброблені полістиролсульфонатні катіонообмінні мембрани витримували у водному 0,005M розчині  $AgNO_3$ , при постійному перемішуванні у темряві при кімнатній температурі протягом 200 годин.

$Ag^+$ -обмінні мембрани промивали у воді високої чистоти та сушили фільтрувальним папером. Далі мембрани занурювали у водний 0,005M розчин тіосечовини мінімум на 48 годин. Для підвищення вмісту тіосечовини у мембранах їх після обробки у водному 0,005M розчині тіосечовини переносили до 1M тіосечовини на 48 годин.

Мембрани промивали у воді високої чистоти та сушили фільтрувальним папером і занурювали у водний 1M розчин NaOH при кімнатній температурі на 24 години, протягом яких вони змінювали колір, що вказувало на утворення сульфиду аргентуму у полімерній матриці мембрани.

Приклад 2. Уведення сульфиду аргентуму у полімерну матрицю мембрани Neosepta CMH, виконане способом за прикладом 1, аналізували з використанням Leica S360 SEM, опорядженого Link EDX. Час, потрібний для аналізу зразка вздовж лінії, показаної на фіг.1, складав 25с. Графік знизу фіг.1 зображує результати EDX-аналізу у підрозрахунках вздовж лінії, показаної на електронній мікрофотографії. Це приблизно відповідає поширеності елементу, у даному випадку аргентуму, при цьому базова лінія відповідає 0, а верхня (нижче слів "лінія повільного сканування") - 512 підрозрахунків/с.

Фіг.1 - електронна мікрограма ділянки модифікованої мембрани Neosepta CMH з графіком, що показує відносну поширеність аргентуму у межах ділянки. Великі круглі утворення знизу зліва та зверху справа - посилюючі волокна на ділянці. Матеріал, що оточує посилюючі волокна, включає сферичні частки іонообмінного матеріалу, вбудованого у ПВХ-матрицю.

Фіг.2 - карта елементу на мембрані з цього прикладу, що показує розподіл аргентуму у полімерній матриці.

Приклад 3. Хелат вольфраму з 8-гідроксихіноліном виготовили додаванням 3% розчину 8-гідроксихіноліну у оцтовій кислоті до розчину  $WO_4^{4-}$  у буферованому розчині оцтова кислота - ацетат при pH в межах 3,3 - 7,5 для осадження хелату, який розчиняли у диметилформаміді. Nation (Du Pont) 117 занурювали до розбавленого розчину хелату вольфраму (0,07M) у диметилформаміді на 16 годин. Імпрегновану мембрану далі витримували у 1M розчині тіосечовини у диметилформаміді 1 годину з насупним витриманням у 1M водному розчині тіосечовини 15 годин.

Імпрегновану мембрану далі сушили і нагрівали при 200°C 2 години з метою розкласти комплекс з тіосечовиною для утворення сульфиду вольфраму.

Рентгенодифракційний аналіз зразка одержаної цим способом мембрани підтвердив утворення сульфиду вольфраму у полімерній матриці.

Приклад 4. Хелат молібдену з 8-гідроксихіноліном виготовили способом, описаним у прикладі 3 виготовлення сульфиду вольфраму.

Nation 117 занурювали до розбавленого розчину халату молібдену (0,07M) у диметилформаміді і повторювали операції прикладу 3.

Рентгенодифракційний аналіз зразка одержаної цим способом мембрани підтвердив утворення сульфиду молібдену у полімерній матриці.

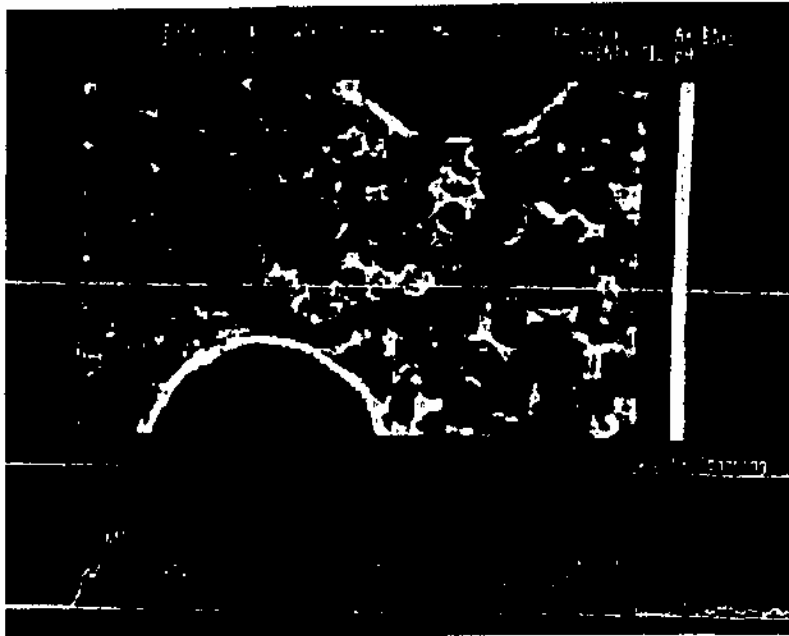


Fig. 1

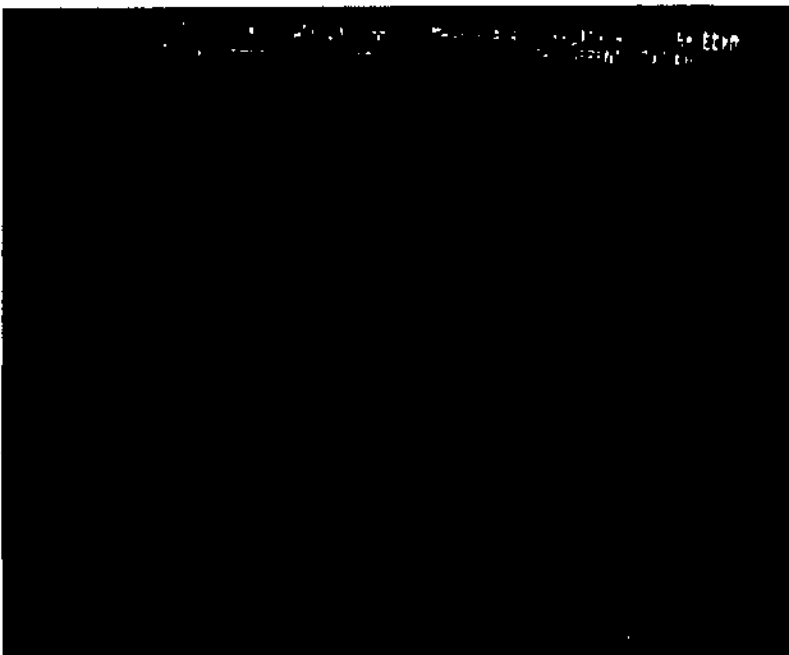


Fig. 2