(19) Евразийское патентное ведомство

(21) 202292835 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.11.29

(22) Дата подачи заявки
2021.04.07

(51) Int. Cl. ***C08J 5/22*** (2006.01)
H01M 8/1023 (2016.01)
H01M 8/1039 (2016.01)
H01M 8/1072 (2016.01)
H01M 8/1088 (2016.01)

(54) ИОНООБМЕННАЯ МЕМБРАНА И СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ

(31) **2005155.3**
(32) **2020.04.07**
(33) **GB**
(86) **PCT/EP2021/059087**
(87) **WO 2021/204890 2021.10.14**

(71) Заявитель:
ЭНАПТЕР С.Р.Л. (IT)

(72) Изобретатель:
Филпи Антонио, Агониджи Габриэле, Триварелли Федерика, Катанорки Стефано, Шмидт Ян-Юстус (IT)

(74) Представитель:
Строкова О.В., Гизатуллин Ш.Ф., Гизатуллина Е.М., Джермакян Р.В., Христофоров А.А., Угрюмов В.М., Костюшенкова М.Ю. (RU)

(57) Изобретение относится к анионообменной мембране и к способу изготовления указанной мембраны. Мембрана предназначена для применения в электролизерах или других AEM электрохимических устройствах. Мембрана содержит термопластичный эластомер (TPE), содержащий стирол, причем указанный TPE является полимерным каркасом, где содержание стирола в термопластичном эластомере составляет от 30 до 70 мас.%, и происходит сшивание первого полимерного каркаса с одним или более другими полимерными каркасами и одной или более катионными группами, и степень функционализации составляет от 1 до 50%.

202292835 A1

202292835 A1

ИОНООБМЕННАЯ МЕМБРАНА И СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ

Описание

Настоящее изобретение относится к анионообменной мембране (AEM) и способу изготовления AEM. AEM предназначена для применения в электрохимическом устройстве, таком как электролизер, но не обязательно ограничивается этим.

Электролиз воды хорошо известен, он проводится с 1800-х годов. Жидкостные щелочные электролизеры и PEM-электролизеры получили более широкое распространение, а AEM-электролизеры представляют собой новый, более рациональный подход, который также по своей сути работает в менее агрессивной среде. Однако, учитывая начальную стадию развития AEM-электролиза, существует немного мембран, которые удовлетворяют требуемым свойствам.

Электрохимические устройства могут включать, в числе прочего, электролизеры, топливные элементы и электрохимические компрессоры. AEM может применяться с любым из этих устройств. В качестве альтернативы, в электрохимических устройствах могут применяться относительно более известные протонообменные мембраны (PEM), PEM-системы, использующие другой путь реакции.

Ионообменные мембраны, AEM или PEM, являются полупроницаемыми, позволяющими только определенным ионам переходить с одной стороны на другую. В электрохимических устройствах это, как правило, происходит с катодной стороны мембраны на анодную сторону или наоборот. AEM допускают перемещение OH^-, тогда как PEM допускают перемещение H^+ ионов. Соответственно, PEM содержат в своей структуре анионы, а AEM - катионы. Еще одно отличие заключается в том, что в PEM-системах требуется кислая среда, которая обладает высокой коррозионной активностью. Преимуществом AEM-электролизеров является возможность использования слабощелочных сред, которые в целом являются гораздо менее коррозионными.

Свойствами, желательными для AEM, для применения в таком устройстве, как электролизер, являются механическая стабильность, низкая водородная проницаемость, низкое водопоглощение и хорошая электропроводность.

AEM-системы по своей сути более устойчивы, чем PEM или жидкостные щелочные электролизеры, учитывая, что AEM-системы не зависят от металлов платиновой группы (PGM) в качестве катализаторов и являются менее коррозионными, что позволяет использовать более дешевые и/или более устойчивые материалы для других компонентов.

Задачей настоящего изобретения является предложить улучшенную АЕМ для применения с электрохимическими устройствами, но не обязательно ограничиваясь ими, и способ изготовления указанной АЕМ.

В соответствии с настоящим изобретением предлагается способ изготовления анионообменной мембраны, причем способ предусматривает:

- очистку термопластичного эластомера (TPE), содержащего ароматическое кольцо,
- галометилирование очищенного TPE и
- отливку мембраны,
- аминирование очищенного и галометилированного TPE по меньшей мере первым амином и вторым амином, причем амины представляют собой любые два или более из:
  - моноамина,
  - диамина и
  - полиамина, и
- подготовку полученной мембраны для применения или хранения.

В данном контексте ссылка на SEBS не исключает других стиролсодержащих TPE. Другой общей чертой между TPE является наличие по меньшей мере одного повторяющегося второго мономера, такого, что он является сополимером, случайным или иным.

В контексте настоящего документа термин «стирол» или «стиролподобный» означает любые соединения, содержащие ароматические блоки. Следует отметить, что применение термина «стирол» подразумевает включение как стирольного, так и стиролподобного варианта. Предпочтительно стирольный или стирольный компонент подходит для реакции типа Фриделя-Крафтса.

В данном описании термин «галометилирование» будет использоваться для описания любого процесса, который может привести к получению галометилированного TPE.

Предпочтительно TPE может быть полимерным каркасом, и способ может предусматривать сшивание полимерного каркаса с одной или более другими полимерными каркасами и/или боковой цепью указанного полимерного каркаса. Такое сшивание может происходить во время или же сразу после указанной стадии отливки. Предпочтительно указанное сшивание может происходить во время указанной стадии аминирования.

Первым и вторым аминами являются предпочтительно TMHDA и TMA соответственно. Действительно, первый и второй амины могут, в различных иллюстративных вариантах осуществления, представлять собой любые две аминогруппы, выбранные из:

- N-метилимидазола,

- N-метилпиперидина,

- N-метилпирролидина,

- триэтаноламина,

- DABCO,

- TMEDA,

- TMHDA и

- TMA.

В предпочтительном варианте галометилирование может включать в себя:

- растворение очищенного TPE,

- смешивание растворенного TPE с любым из триоксана, триметилсилилхлорида и $SnCl_4$,

- помещение реагентов в обратный конденсатор и

- нагревание от 0°C до 50°C в течение длительного периода времени от 3 ч до 6 дней.

В качестве альтернативы, галометилирование может включать использование простого хлорэфира и кислоты Льюиса, например, $SnCl_4$, но не обязательно ограничивается этим. Использовался простой хлорэфир, такой как бис(хлорметиловый) эфир, но, учитывая его канцерогенные свойства, он не всегда является желательным. В настоящем изобретении описано средство получения указанного простого хлорэфира *in situ* путем использования, без ограничения, триоксана и триметилсилилхлорида. Альтернативы включают параформальдегид или формальдегид вместо триметилсилилхлорида. Хлорсульфоновая кислота также может использоваться в качестве источника хлорида.

Мембрана может быть отлита с помощью средств, позволяющих регулировать скорость испарения растворителя.

Необязательно, мембрана может быть отлита с помощью нагревания и экструдирования затем очищенного хлорметилированного полимера или с помощью рулонной подачи.

В различных иллюстративных вариантах осуществления один или более из выбранных аминов может иметь углеродную цепь из трех или более атомов углерода.

В одном из вариантов осуществления отношение указанного первого амина к указанному второму амину может быть задано. Предпочтительно отношение указанного первого амина к указанному второму амину может быть задано для ограничения сшивания.

В иллюстративном способе может присутствовать любой из следующих наполнителей или их комбинация: Al_2O_3, SnO_2, фталоцианин меди, Vulcan и алюмосиликаты, такие как монтмориллонит.

Необязательно, одна или каждая из двух или более стадий выполняются в среде, регулируемой по любому из следующих параметров:

- свет,
- чистота,
- влажность и
- инертная атмосфера.

В соответствии с другим аспектом настоящего изобретения предложена анионообменная мембрана, изготавливаемая способом, по существу, как описано выше.

Такая анионообменная мембрана может содержать одну или более катионных групп, где степень функционализации составляет от 1% до 50%.

Такая анионообменная мембрана может необязательно содержать термопластичный эластомер (TPE), содержащий ароматическое кольцо, причем указанный TPE является полимерным каркасом, где содержание стирола в TPE составляет от 30% масс. до 70% масс., и где первый полимерный каркас сшит с одной или более полимерными каркасами и/или боковой цепью (цепями) полимерного каркаса, данная анионообменная мембрана дополнительно содержит одну или более катионных групп, при этом степень функционализации составляет от 1% до 50%.

Содержание стирола может быть определено с помощью стандартных методик, таких как ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и предпочтительно ^{1}H-ЯМР. Хотя это и менее предпочтительно, также может использоваться FT-IR TPE. Для ^{1}H-ЯМР определения приблизительно 20 мг полимера растворяют в соответствующем дейтерированном растворителе, таком как, без ограничения, $CDCl_3$ или DMSO-d_6. Затем раствор полимера переносят в трубку для ЯМР и регистрируют ^{1}H-ЯМР спектры. Интегрированные сигналы протонов могут затем быть связаны с содержанием стирола или, действительно, с подлежащими измерению другими компонентами.

Степень функционализации может быть определена с помощью стандартных методик, таких как ЯМР и предпочтительно ^{1}H-ЯМР. Хотя это и менее предпочтительно, также может использоваться FT-IR функционализированного TPE. Для ^{1}H-ЯМР определения приблизительно 20 мг функционализированного полимера растворяют в соответствующем дейтерированном растворителе, таком как, без ограничения, $CDCl_3$ или DMSO-d_6. Затем раствор полимера переносят в трубку для ЯМР и регистрируют ^{1}H-ЯМР спектры. Интегрированные сигналы протонов могут в конечном счете быть связаны со степенью функционализации.

В предпочтительном варианте осуществления степень функционализации может находиться в диапазоне от 3% до 35%.

Необязательно одна или более катионных групп может содержать азот, фосфор, серу и/или ион металла.

В анионообменной мембране в соответствии с иллюстративным вариантом осуществления первый полимерный каркас может быть сшит с боковой цепью, включающей катионную группу.

Предпочтительно содержание стирола или ароматического кольца в TPE может находиться в диапазоне от 35% масс. до 55% масс.

Предпочтительно мембрана может иметь толщину 10-100 мкм.

В соответствии с другим аспектом настоящего изобретения предлагается анионообменная мембрана, по существу, как описано выше, используемая в мембранно-электродном блоке в любом из:

- электролизера,
- топливного элемента,
- электрохимического компрессора и
- электроосмотического устройства.

В соответствии с еще одним аспектом настоящего изобретения предложен мембранно-электродный блок, включающий в себя анионообменную мембрану, по существу, как описано выше,

Таким образом, хотя могут быть использованы различные TPE, содержащие ароматическое кольцо, в предпочтительном варианте осуществления используется стирол-этилен-бутилен-стирол (SEBS). В качестве альтернативы, ароматическое кольцо может быть стирольным или стиролподобным. Стиролподобные альтернативы не обязательно должны быть получены из стирола, как например, полифениленоксид (PPO) или любое метилсодержащее ароматическое кольцо в полимере.

Предполагается, что содержание стирола в термопластичном эластомере, таком как SEBS, находится в диапазоне от 30% масс. до 70% масс. Еще более предпочтительно диапазон содержания стирола составляет от 35% масс. до 55% масс. Еще более предпочтительно стирол находится в диапазоне от 40% масс. до 50% масс. В предпочтительном варианте осуществления содержание стирола составляет по существу 42% масс.

Используемое в данном описании выражение «степень функционализации» означает соотношение заряженных мономеров к общему количеству мономеров. Альтернативные варианты измерения включают соотношение заряженных мономеров к тем мономерам, которые могут быть преобразованы для получения заряда.

Морфология SEBS или альтернативного термопластичного эластомера, содержащего стирол, зависит от содержания стирола. Например, гидрофильные микроканалы в мембране наблюдаются по обе стороны указанного выше предпочтительного диапазона. В пределах предпочтительного диапазона было обнаружено, что структура отличается тем, что она является пластинчатой, с чередованием между стирольными и алифатическими блоками. Фактически, любой блок-сополимер, содержащий блоки A и B, будет обладать аналогичными характеристиками, это не ограничивается одним только SEBS.

В случае слишком малой толщины механическая прочность AEM, вероятно, будет слишком низкой, и водородная проницаемость будет более преобладающей при работе под давлением. В случае слишком большой толщины, в то время как механическая прочность улучшится, другие характеристики, вероятно, ухудшатся, такие как, без ограничения, электропроводность и транспорт воды. Соответственно, предполагается, что мембрана имеет размеры 10-100 мкм, еще более предпочтительно 30-80 мкм.

Сшивание полимерного каркаса помогает повысить механическую прочность и долговечность AEM. Однако сшивание может отрицательно повлиять на другие желательные характеристики, такие как электропроводность. Сшивание может быть достигнуто множеством способов. В одном варианте осуществления сшивание может быть достигнуто путем использования смеси диамина и моноамина, которые могут вступать в реакцию с фрагментами, присутствующими на полимере, приводя к образованию групп с положительным зарядом, таких как TMHDA:TMA. Данная смесь растворов затем смешивается с растворителем с полимерной пленкой, который является основой AEM, и помещается в раствор и функционализируется в течение некоторого периода времени. Одним из наиболее часто используемых диаминов является DABCO (1,4-диазабицикло[2.2.2]октан), однако он не позволяет регулировать относительную скорость реакции, что приводит к низкой степени сшивания. Предпочтительно, диамин или полиамин с углеродной цепью, большей или равной 3, такой как TMHDA (N,N,N′,N′-тетраметил-1,6-гександиамин), может использоваться в регулируемых соотношениях с TMA (триметиламином) или другим моноамином для предварительного ограничения степени сшивания.

Приведенное выше соотношение составляет 20:80. Фактически предполагается, что соотношение первого амина ко второму амину, таких как TMHDA:TMA, может находиться в диапазоне от 5:95 до 60:40. Примеры включают, без ограничения, 10:90, 20:80, 30:70, 40:60 и 50:50. В зависимости от требуемых конечных свойств следует рассмотреть возможность изменения одного показателя за счет другого. Эти соотношения применимы к смеси из-за

относительной реакционной способности приведенных в качестве примера аминов. Другие соотношения могут использоваться для достижения желаемой степени сшивания, если относительная реакционная способность различается. Например, если используется амин, который имеет относительную реакционную способность по отношению к ТМА 1:10, то для достижения сшивания, соответствующего 10:90, следует использовать соотношение 1:99. Относительная реакционная способность может быть определена известными способами, и указанные выше соотношения изменяются соответствующим образом.

Предполагается, что можно использовать комбинацию из моноамина и диамина, или моноамина и триамина, или фактически моноамина и полиамина, или могут использоваться два полиамина, имеющие различную скорость реакции в зависимости от сшивания; амины могут быть линейными или циклическими. Степень сшивания может быть предварительно задана и может регулироваться с помощью введения стехиометрического количества первого амина и второго амина в предварительно заданном соотношении для регулирования степени сшивания, которое будет происходить. Альтернативы ТМА включают, без ограничения, другие алифатические моноамины (линейные или циклические), ароматические амины или производные имидазола.

Для указанного выше требуется растворитель. В предпочтительном варианте осуществления растворителем является метанол (MeOH), могут использоваться и другие растворители, такие как, без ограничения, вода, этиленгликоль или этанол. В качестве альтернативы могут использоваться менее полярные растворители, такие как, без ограничения, этилацетат или ацетонитрил, или даже могут использоваться неполярные растворители, такие как, без ограничения, углеводороды или толуол, при условии, что эти растворители не растворяют полимерные пленки.

Хотя предполагается, что степень функционализации может быть любой от 1% до 50%, предпочтительно она находится в диапазоне от 3% до 35%. Еще более предпочтительно степень функционализации находится в диапазоне от 7% до 15%.

В предпочтительном варианте осуществления катионы представляют собой группы четвертичного аммония. В качестве альтернативы, может использоваться любой катион, который будет способствовать перемещению аниона, такого как, без ограничения, OH^-. Такие соединения включают, без ограничения, азот, фосфор, серу или катион на основе металла. Предполагается, что может использоваться любая комбинация присутствующих катионов.

Хотя предполагается, что сшивание будет осуществляться на полимерном каркасе, возможно также сшивание с участием катионных групп, как обсуждалось выше.

Также следует учитывать водородную проницаемость, и ее можно регулировать различными способами. В одном варианте осуществления могут использоваться наполнители, предпочтительно наполнителем является Al_2O_3, в качестве альтернативы может использоваться фталоцианин меди или Vulcan. Наполнители могут использоваться по отдельности или в сочетании. Наполнитель или наполнители могут быть органическими или неорганическими, или сочетанием этого. Другим средством регулирования водородной проницаемости является использование кислот Льюиса для сшивания. Такие кислоты включают, без ограничения, $AlCl_3$ и $SnCl_4$. При этом $SnCl_4$ предпочтителен по сравнению с другими кислотами. Эти кислоты Льюиса могут усиливать сшивание во время процедуры отливки и/или с водой из воздуха они могут быть трансформированы в наполнители, такие как Al_2O_3 или SnO_2. При использовании кислот Льюиса некоторой функционализацией приходится пожертвовать в пользу сшивания.

Сшивание является подходящим средством для регулирования механических свойств и/или водородной проницаемости. Другими способами стимулирования сшивания является использование функциональных групп в TPE, например, двойной связи в бутадиене в SBS.

Следует отметить, что сшивание может также происходить под действием ультрафиолетового излучения, вулканизации, кислот Льюиса, использования мономера, такого как дивинилбензол, или множества других причин, которые можно регулировать, как обсуждается в настоящем документе.

Кроме того, может применяться добавление наноглины или аналогичного соединения, такого как монтмориллонит, но без ограничения этим, для борьбы с водородной проницаемостью. Монтмориллонит предпочтителен тем, что он образует пластинчатую структуру поверх мембраны, снижая водородную проницаемость. Обычно предусматривается, что монтмориллонит или его эквивалент будет обработан, например, путем эксфолиации с соответствующей катионной группой.

SEBS с содержанием стирола в диапазоне от 35% масс. до 65% масс. проявляет пластинчатые свойства. Ориентация его может варьировать, однако в предпочтительном варианте осуществления SEBS является пластинчатым по существу в одной плоскости. Пластины могут быть, по существу, параллельными или перпендикулярными плоскости мембраны.

Условия, в которых мембрану отливают, также влияют на свойства указанной мембраны. В предпочтительном варианте осуществления мембрану отливают по существу в безводной и чистой среде. Кроме того, для снижения риска появления загрязнений или нежелательных реакций каждая стадия может проводиться в инертной атмосфере. Кроме

того, предпочтительно проводить отливку в темноте или, по меньшей мере, в условиях ограниченного освещения.

Растворитель не является обязательным. Предполагается, что отливка пленки в отсутствие растворителя может быть достигнута с помощью экструдирования. В таких случаях полимер должен быть нагрет до соответствующей температуры, чтобы свойства указанного полимера позволяли осуществлять экструдирование.

AEM, изготовленная в соответствии с настоящим изобретением, может применяться в различных областях, включая, без ограничения, электролизеры, топливные элементы, электрохимические компрессоры и электроосмотические устройства. Мембрана может являться частью мембранно-электродного блока (MEA). Предпочтительно, такой MEA содержит по меньшей мере AEM в соответствии с настоящим изобретением и один или более катализаторов на аноде и/или катоде. Еще более предпочтительно используемые катализаторы не включают металлов платиновой группы (PGM).

Используемый в настоящем документе термин «галометилирование» предполагает включение таких вариантов, как, без ограничения, хлорметилирование, бромметилирование, йодметилирование. Ссылка на один из примеров галометилирования не предполагает исключения других вариантов осуществления. Например, в предпочтительном варианте осуществления используется хлорметилирование, но ссылка на него не обязательно исключает другие формы галометилирования.

Хотя предполагается, что TPE может быть любым содержащим ароматическое кольцо TPE, в предпочтительном варианте осуществления предусматривается, что указанный TPE содержит стирол. Содержание стирола находится в диапазоне от 30% масс. до 70% масс. Также предполагается, что содержащий стирол TPE представляет собой SEBS.

Для очистки SEBS с желаемым соотношением стирола или любого подходящего TPE полимер растворяют в растворителе, таком как, без ограничения, хлороформ. Раствор SEBS в хлороформе необязательно отфильтровывают и затем медленно вливают в спирт, такой как, без ограничения, метанол. Могут использоваться и другие неполярные растворители, такие как, без ограничения, углеводороды, включая толуол, или другие, такие как этилацетат. Полученную смесь затем отфильтровывают, предпочтительно под вакуумом или другими способами, такими как центрифугирование. Данную стадию можно повторять для получения полимера, не содержащего радикального ингибитора или других добавок.

Хотя очистку можно проводить без дополнительных ограничений, предпочтительно, чтобы реакции проводились в герметичном сосуде, таком как колба с инертной пробкой, и в отсутствие света, и избытка воды или кислорода. Покрытие

реакционного сосуда непрозрачным материалом является выгодным и предпочтительным в этом отношении.

Далее очищенный SEBS должен быть галометилирован. В предпочтительном варианте осуществления это подразумевает растворение очищенного SEBS в хлороформе. Затем добавляют триоксан, триметилсилилхлорид и $SnCl_4$ или их альтернативы, и к реакционному сосуду присоединяют конденсатор. Раствор можно нагревать любым способом, но предпочтительно использовать масляную баню. Затем смесь нагревают от 0°C до 50°C в течение продолжительного периода времени, например, более 24 ч, предпочтительно от 72 ч до 120 ч. В предпочтительном варианте осуществления реакцию оставляют протекать в течение 96 ч. Фактически, предполагается, что реакция будет протекать от 3 ч до 6 дней, в зависимости от используемого ТРЕ.

Реакцию можно остановить, добавив смесь воды и метанола, обычно в соотношении 50:50 по объему, или любую другую смесь, которая могла бы гидролизовать непрореагировавшие реагенты. В качестве альтернативы можно использовать карбонат калия или другое соединение или смесь, способные гидролизовать непрореагировавшие реагенты.

Средства для выделения фазы с хлороформом из реакционного сосуда, такие как делительная воронка, используются для отделения фазы с хлороформом от других. Далее фазу с хлороформом вливают в метанол, предпочтительно медленно, при этом образуется осадок; данную смесь снова фильтруют.

Осажденный отфильтрованный полимер может быть дополнительно очищен путем повторного его растворения в хлороформе, при этом полученный раствор заливают в метанол. Затем полимер может быть отфильтрован различными способами, но предпочтительным является вакуумное фильтрование. Такое фильтрование может применяться на предыдущей стадии.

Далее следует отливка мембраны. Высушенный очищенный хлорметилированный SEBS с предыдущих стадий растворяют в хлороформе или другом растворителе и затем необязательно отфильтровывают. Затем мембрану отливают в предпочтительно чистой среде со средством, предназначенным для регулирования испарения растворителя, таким как колпак или другая крышка. Отлитая мембрана после высыхания может быть удалена для дальнейшей обработки. Альтернативные способы отливки включают отливку в отсутствие растворителя с использованием повышенных температур, чтобы обеспечить возможность экструдирования полимера.

Очищенный и галометилированный SEBS, теперь отлитый, затем должен быть аминирован. Хотя аминирование может быть выполнено с использованием соотношения

двух или более аминов, выбранных из моноамина, диамина или полиамина, предпочтительным вариантом осуществления является комбинация TMHDA:TMA. В качестве альтернативы можно использовать N-метилимидазол, N-метилпиперидин, N-метилпирролидин или DABCO. Предполагается, что могут использоваться как линейные, так и циклические варианты аминов. Хотя это можно осуществить путем замачивания очищенного хлорметилированного SEBS в TMA при температуре выше комнатной в течение 16-72 ч, существуют предпочтительные альтернативы.

Как обсуждалось выше, наиболее предпочтительным является использование смеси TMHDA:TMA в соотношении, по существу, 20:80. Альтернативные варианты описаны выше и могут использоваться в способе, описанном в данном документе. Далее эту смесь растворов смешивают с растворителем, таким как, без ограничения, метанол, этанол, глицерин или этиленгликоль. Очищенный хлорметилированный SEBS помещают в смесь TMHDA:TMA или эквивалент и предпочтительно нагревают до температуры выше комнатной, от 40°C до 80°C, более предпочтительно от 50°C до 70°C, и наиболее предпочтительно по существу на уровне 60°C. Далее мембрана будет храниться, готовая к применению, при этом перед хранением выполняют любое ополаскивание/промывку и сушку. Хранение должно осуществляться при низкой температуре, в темноте и при низкой влажности или в сухой среде.

Предпочтительное соотношение, указанное выше, составляет 20:80. Фактически предполагается, что соотношение первого амина ко второму амину, таких как, без ограничения, TMHDA:TMA, может находиться в диапазоне от 5:95 до 60:40. Примеры включают, без ограничения, 10:90, 20:80, 30:70, 40:60 и 50:50. Данное соотношение может быть изменено для соответствия желательным характеристикам мембраны.

Как указано выше, путем выбора диамина или полиамина с углеродной цепью, большей или равной 3, путем корректировки соотношений с TMA или другими моноаминами, чтобы задать степень функционализации. Действительно, используя соотношение двух (или более) аминов для процесса аминирования, авторы изобретения обнаружили, что возможно одновременно сшивать и функционализировать мембрану, что, несомненно, является чрезвычайно выгодным.

Предпочтительно аминировать отлитую мембрану, в противоположность этому во время других стадий, поскольку было обнаружено, что эффективность оказывается выше с мембраной, а не с частицами.

Как обсуждалось выше, существует множество необязательных стадий для изменения определенных свойств мембраны, таких как водородная проницаемость, электропроводность и механическая прочность. Они описаны ниже.

Водородная проницаемость представляет проблему для мембран, применяемых в электрохимических устройствах, особенно при работе под высоким давлением. Несмотря на то, что сшивание происходит во время стадии аминирования TMHDA:TMA, можно использовать дополнительные способы для снижения водородной проницаемости конечной мембраны. Один из таких примеров включает использование наполнителей. Предпочтительно наполнителем является Al_2O_3, в качестве альтернативы может использоваться фталоцианин меди или Vulcan. Наполнители могут использоваться по отдельности или в сочетании. Наполнитель или наполнители могут быть органическими или неорганическими, или сочетанием этого. Сшивание с использованием соотношения аминов более подробно обсуждается выше.

Другим средством для уменьшения водородной проницаемости является дополнительное сшивание, с помощью кислот Льюиса, таких как, без ограничения, $AlCl_3$ и $SnCl_4$, причем $SnCl_4$ оказывается эффективнее, чем другие кислоты.

Было обнаружено, что условия, в которых синтезируется мембрана, непосредственно влияют на конечные характеристики. Предпочтительно, чтобы стадии осуществлялись в регулируемой среде, предпочтительно темной, сухой (т.е. практически без или с очень низкой влажностью) и чистой, т.е. свободной от пыли и потенциальных загрязнителей.

Было обнаружено, что содержание стирола влияет не только на морфологию, но также и на свойства мембраны, такие как водопоглощение, водородная проницаемость и механические свойства. В желаемом диапазоне материал проявляет пластомерные свойства, сочетая в себе как резиноподобные свойства эластомера, так и способность к обработке аналогичным с пластмассой способом.

Конкретный пример

Далее приводятся стадии с измерениями конкретного примера синтеза AEM в соответствии с настоящим изобретением.

Очистка SEBS

1. 10 г SEBS, 30-70 % масс. стирола, растворяют в 200 мл хлороформа при комнатной температуре.

2. Медленно вливают растворенный SEBS, полученный на стадии 1, в 300 мл метанола.

3. Отфильтровывают для получения осадка. – стадии 1-3 могут быть повторены для получения очищенного SEBS, не содержащего радикального ингибитора.

4. Осадок высушивают при температуре выше комнатной в течение периода времени, достаточного для того, чтобы убедиться в удалении растворителя.

5. Высушенный очищенный SEBS следует хранить надлежащим образом, если он не используется сразу.

Хлорметилирование

6. Приблизительно 10 г очищенного SEBS растворяют в 500 мл хлороформа в колбе при комнатной температуре.

7. Добавляют к смеси 4 г триоксана, 30 мл триметилсилилхлорида и 3 мл $SnCl_4$, устанавливают обратный конденсатор с водяным охлаждением и помещают колбу на масляную баню для нагревания до 50°C на 48 ч.

8. Останавливают реакцию, добавив 300 мл воды и метанола в соотношении 50:50 (об.) из верхней части конденсатора.

9. Многофазный раствор может быть разделен с использованием делительной воронки - фазу хлороформа медленно добавляют в 500 мл метанола для осаждения хлорметилированного SEBS. Осадок отфильтровывают и сушат.

10. Проводят очистку осажденного хлорметилированного SEBS с помощью растворения его в минимально необходимом количестве хлороформа, при комнатной температуре, и медленного добавления к метанолу для осаждения.

11. Отфильтровывают для получения очищенного хлорметилированного SEBS.

12. Осадок очищенного хлорметилированного SEBS высушивают при температуре выше комнатной в течение периода времени, достаточного для того, чтобы убедиться в удалении растворителя.

13. Высушенный очищенный хлорметилированный SEBS следует хранить надлежащим образом, если он не используется сразу.

Отливка

14. Высушенный очищенный хлорметилированный SEBS растворяют в хлороформе или другом органическом растворителе и отфильтровывают для удаления частиц.

15. Отливку мембраны проводят в чистой среде, в чашку Петри со средством для обеспечения медленного испарения растворителя, таким как стеклянный колпак с небольшим отверстием.

16. Проводят отделение отлитой мембраны из чашки Петри после выпаривания растворителя, аккуратно, чтобы свести к минимуму риск загрязнения.

Аминирование

17. Отлитую мембрану пропитывают в растворе TMHDA:TMA (в соотношении 10:90) в течение 48-72 ч при 60°C с обратным конденсатором. Реакция аминирования протекает в гетерогенных фазах.

18. Извлекают мембрану из ванны для аминирования и ополаскивают.

19. Осуществляют подготовку мембраны для хранения или применения.

Некоторые стадии, включая стадию 6, предпочтительно можно проводить в инертной атмосфере, например, в атмосфере азота. Кроме того, реакции можно проводить в сосудах, выполненных с возможностью исключения света. На стадии 13 может быть добавлен необязательный наполнитель или диамин для дополнительного сшивания. Обычно осуществляют только одно, а не то и другое.

Растворитель не является обязательным на всех стадиях. Предполагается, что отливка пленки в отсутствие растворителя может быть достигнута с помощью экструдирования. В таких случаях полимер должен быть нагрет до соответствующей температуры, чтобы свойства указанного полимера позволяли осуществлять экструдирование. Другие способы отливки мембраны, с растворителем или без него, включают использование повышенного давления между двумя гладкими поверхностями для получения более однородной, гладкой мембраны. Альтернативные варианты включают отливку на не вызывающую прилипание поверхность, такую как тефлон.

Для отливки мембраны с заданной толщиной способ заключается в следующем: взвешивают предварительно заданное количество полимера для растворения в избытке растворителя и отливают в заданную область таким образом, чтобы при испарении растворителя отлитая мембрана имела желаемую толщину. В качестве альтернативы, толщина мокрой пленки может использоваться вместо площади при вычислении желаемой толщины сухой пленки, в данном варианте осуществления количество используемого растворителя предварительно задается таким образом, чтобы оно не было избыточным. В этом втором варианте осуществления можно сделать процесс непрерывным, используя известные технологии рулонной подачи, такие как, без ограничения, шаберное нанесение, щелевая матрица, напыление и многое другое.

Предполагается, что сшивание мембраны может происходить во время отливки мембраны и/или во время аминирования указанной мембраны.

Следует также отметить, что мембрана обычно применяется в составе MEA. В связи с этим, мембрана может быть получена в желаемой форме или подрезана до нужного размера.

Для облегчения понимания настоящего изобретения его конкретные варианты осуществления изобретения будут описаны далее в качестве примера, со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых:

на фиг.1 представлено объемное соотношение фаз стирол/бутадиеновых блок-сополимеров, и их морфология;

на фиг.2 a-c показаны РЭМ-снимки мембран, отлитых в соответствии с настоящим изобретением;

на фиг.3 демонстрируется сшивание в результате использования кислот Льюиса; и

на фиг.4 a-d показаны графики, демонстрирующие свойства мембраны, изготовленной в соответствии с настоящим изобретением.

На фиг.1 представлена серия изображений, как микрофотографии, так и диаграммы, показывающие структуру коммерчески доступных стирол-бутадиеновых продуктов. От 1A к 1G наблюдается увеличение % масс. стирола и уменьшение количества бутадиена. Стирол изображен черным цветом, а бутадиен - белым.

Морфология, видимая на 1A, изображенная в другом формате на 2A, не показывает присутствия стирола. На 1B и 2B с содержанием стирола менее 15% масс. показаны микроканалы в бутадиене. Между 15% масс. и 35% масс. содержания стирола, 1C и 2C, число каналов увеличивается таким образом, что его можно считать бинепрерывным.

Неожиданно, в диапазоне 35-65 % масс. стирола, 1D и 2D, структура переходит от микроканалов 3 стирола к пластинчатой структуре с чередующимися слоями стирола 4 и бутадиена 5. Пластинчатая структура обеспечивает улучшенные свойства, такие как механическая прочность, электропроводность, сниженная водородная проницаемость и т.д.

Как только количество стирола увеличивается до 65-85 % масс., 1E и 2E, морфология по существу зеркально повторяет 1C и 2C с каналами бутадиена, присутствующими в стироле. Свыше 85% масс., 1F, 2F, морфология по существу зеркально повторяет 1B 2B, при этом бутадиеновые каналы присутствуют в доминирующей стирольной структуре.

Свойства соединений, представленных на фиг.1, различаются в зависимости от состава. В отсутствие стирола, 1A, свойства являются резиноподобными. При увеличении содержания стирола до 35% масс. проявляются свойства термопластичного эластомера. В предпочтительном диапазоне, 1D, это пластомер, проявляющий как эластомерные, так и пластические свойства. Свыше 65% соединение становится более хрупким.

Далее будут описаны ключевые стадии способа изготовления анионообменной мембраны в соответствии с конкретным иллюстративным вариантом осуществления настоящего изобретения. Несмотря на то, что называются конкретные соединения, могут

использоваться и альтернативные варианты, описанные выше. Далее следуют стадии, с добавлением заголовков, отражающих каждый раздел.

Очистка SEBS

a) 10 г SEBS, 30-70 % масс. стирола, растворяют в 200 мл хлороформа при комнатной температуре.

b) Медленно вливают растворенный SEBS, полученный на стадии 1, в 300 мл метанола.

c) Отфильтровывают для получения осадка. – стадии a-c могут быть повторены для получения очищенного SEBS, не содержащего радикального ингибитора.

d) Осадок высушивают при температуре выше комнатной в течение периода времени, достаточного для того, чтобы убедиться в удалении растворителя.

e) Высушенный очищенный SEBS следует хранить надлежащим образом, если он не используется сразу.

Хлорметилирование

f) Приблизительно 10 г очищенного SEBS растворяют в 500 мл хлороформа в колбе при комнатной температуре.

g) Добавляют к смеси 4 г триоксана, 30 мл триметилсилилхлорида и 3 мл $SnCl_4$, устанавливают обратный конденсатор с водяным охлаждением и помещают колбу на масляную баню для нагревания до 50°C на 48 ч.

h) Останавливают реакцию, добавив 300 мл воды и метанола в соотношении 50:50 (об.) из верхней части конденсатора.

i) Многофазный раствор может быть разделен с использованием делительной воронки - фазу хлороформа медленно добавляют в 500 мл метанола для осаждения хлорметилированного SEBS. Осадок отфильтровывают и сушат.

j) Проводят очистку осажденного хлорметилированного SEBS с помощью растворения его в минимально необходимом количестве хлороформа, при комнатной температуре, и медленного добавления к метанолу для осаждения.

k) Отфильтровывают для получения очищенного хлорметилированного SEBS.

l) Высушивают осадок очищенного хлорметилированного SEBS при температуре выше комнатной в течение периода времени, достаточного для того, чтобы убедиться в удалении растворителя.

m) Высушенный очищенный хлорметилированный SEBS следует хранить надлежащим образом, если он не используется сразу.

Отливка

n) Высушенный очищенный хлорметилированный SEBS растворяют в хлороформе или другом органическом растворителе и отфильтровывают для удаления частиц.

o) Отливку мембраны проводят в чистой среде, в чашку Петри со средством для обеспечения медленного испарения растворителя, таким как стеклянный колпак с небольшим отверстием.

p) Проводят отделение отлитой мембраны из чашки Петри после выпаривания растворителя, аккуратно, чтобы свести к минимуму риск загрязнения.

Аминирование

q) Отлитую мембрану пропитывают в растворе TMHDA:TMA (в соотношении 10:90) в течение 48-72 ч при 60°C с обратным конденсатором. Реакция аминирования протекает в гетерогенных фазах.

r) Извлекают мембрану из ванны для аминирования и ополаскивают.

s) Осуществляют подготовку мембраны для хранения или применения.

На фиг.2a показан РЭМ-снимок мембраны, отлитой в соответствии с настоящим изобретением. Видно, что мембрана 30a по существу гладкая, без каких-либо серьезных дефектов. Этот образец мембраны отличается от образца, показанного на фиг.2b и фиг.2c, где мембрана была отлита на неполированную поверхность.

На фиг.2b показана вторая мембрана, 30b, причем на фиг.2c представлено увеличенное изображение сечения мембраны 30b. Видны выступы 31, которые связаны с тем, насколько гладкой является поверхность, на которую была отлита мембрана. На фиг.2c поперечное сечение мембраны 30b просматривается более четко. Можно видеть, что мембрана имеет пластинчатые плоскости 32, причем плоскости стабильно перпендикулярны ориентации мембраны.

На фиг.3 представлена реакция, происходящая во время сшивания кислотой Льюиса. Можно использовать $AlCl_3$, $SnCl_4$ или другую кислоту Льюиса. Процесс сшивания происходит на стирольных блоках полимера, и галометиленовая группа вступает в реакцию алкилирования (Фриделя-Крафта) с кислотой Льюиса в качестве катализатора и метиленовым мостиком между двумя ароматическими кольцами полимера.

На фиг.4a и фиг.4b представлены графики, демонстрирующие свойства мембраны, изготовленной в соответствии с настоящим изобретением, содержащей SEBS с 30% стирола при использовании соотношения моноамина и диамина.

На фиг.4a показаны электропроводность и водопоглощение по мере увеличения соотношения мол.% диамина. Электропроводность значительно падает между 0% и 10% диамина с 9 мСм/см до 6,5 мСм/см. По мере увеличения соотношения диамина до 70%

наблюдается устойчивое снижение примерно до 1,7 мСм/см. Между 70% и 90% диамина электропроводность по существу сохраняется, падая до 1,5 мСм/см.

Водопоглощение показывает аналогичную инвертированную картину для образца 30% SEBS. Начиная примерно с 68% (% масс.) поглощения при 0% амина, различие является незначительным, когда соотношение диамина возрастает до 10%. Между 10% и 70% диамина водопоглощение падает до 40%. Конечный наклон графика является наиболее значительным, при этом водопоглощение составляет примерно 30% при использовании 90% диамина.

На фиг.4b показана ионообменная способность (IEC) той же мембраны. Интересно, что IEC остается практически постоянной, в диапазоне 1,1-1,2 мЭкв/г, независимо от соотношения диамина.

На фиг.4c и фиг.4d представлены такие же графики, как и на фиг.4a и фиг.4b соответственно, но для мембраны, изготовленной в соответствии с настоящим изобретением с использованием SEBS с содержанием стирола 67%. На фиг.4c показано, что электропроводность падает с 11 мСм/см до 10,5 мСм/см по мере увеличения содержания диамина с 0% до 5%. Наклон слабо уменьшается до приблизительно 10 мСм/см при 40% диамина. Это отличается от водопоглощения, которое намного выше в данном варианте осуществления, снижаясь от 157% до приблизительно 148% по мере увеличения содержание диамина от 0% до 5%. Водопоглощение резко падает при увеличении содержания диамина до 40%, снижаясь до величины 60%.

На фиг.4d показана IEC мембраны, содержащей 67% SEBS. По мере увеличения содержания диамина от 0% до 40% IEC остается практически неизменной, около 1,5 мЭкв/г.

Отмечается, что IEC немного выше, чем в варианте осуществления с 30% SEBS. Однако IEC остается по существу постоянной для обоих вариантов осуществления, независимо от используемого соотношения.

Различие становится более выраженным при сравнении электропроводности и водопоглощения. Падение электропроводности больше в образце с 30% SEBS, она падает до менее 4 мСм/см при сопоставимых 40% диамина, тогда как в образце с 67% SEBS остается выше 10 мСм/см. И наоборот, водопоглощение обычно намного выше в образце с более высоким содержанием стирола в SEBS.

Различные области применения мембраны требуют оптимизации различных свойств, включая, среди прочего, электропроводность, проницаемость и механическую прочность. Водопоглощение связано с механической прочностью, и этот параметр изменяется в наибольшей степени.

Изобретение не предполагает ограничения деталями описанных выше вариантов осуществления, и специалисту в данной области техники будет очевидно из изложенного выше описания, что в описанные варианты осуществления могут быть внесены изменения и вариации, не выходящие за рамки объема изобретения, определяемого прилагаемой формулой изобретения. Например, могут быть изменены различные параметры для улучшения различных характеристик, таких как электропроводность, проницаемость и механическая прочность.

Настоящее изобретение не предназначено для ограничения конкретным типом электрохимического устройства. Фактически, настоящее изобретение может быть использовано с любым устройством или процессом, для которых может потребоваться АЕМ.

Изобретение не предполагает ограничения моноамином, диаминами и триаминами, аналогичные результаты могут быть достигнуты при использовании и других полиаминов.

Галометилирование для получения галометильной группы на ароматическом кольце может быть достигнуто альтернативными средствами, такими как, без ограничения, полифениленоксид. Такие способы не предполагается исключать настоящим изобретением.

Термин «аминирование» используется для ссылки на стадию введения катионных групп. Термин «аминирование» не предполагает исключения других подходящих соединений.

Хотя термин «полимер» широко используется в данном документе, предполагается, что его использование будет включать олигомеры.

Различные стадии требуют нагревания, настоящее изобретение не предполагает ограничения использованием масляной бани, может использоваться любое подходящее нагревательное устройство.

Используемый в данном описании термин «АЕМ» предназначен для обозначения анионообменных мембран, и АЕМ-электролизер представляет собой электролизер, в котором применяется АЕМ. И наоборот, термин «РЕМ» относится к протонообменной мембране, и РЕМ-электролизер представляет собой электролизер с РЕМ.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления анионообменной мембраны, причем способ включает:

- очистку термопластичного эластомера (TPE), содержащего ароматическое кольцо,
- галометилирование очищенного TPE и
- отливку мембраны,
- аминирование очищенного и галометилированного TPE по меньшей мере первым амином и вторым амином, причем амины представляют собой любые два или более из:
  - моноамина,
  - диамина и
  - полиамина, и
- подготовку полученной мембраны для применения или хранения.

2. Способ по п.1, в котором TPE является полимерным каркасом, и способ характеризуется сшиванием полимерного каркаса с одним или более другими полимерными каркасами и/или боковой цепью указанного полимерного каркаса.

3. Способ по п.2, в котором указанное сшивание происходит во время или же сразу после указанной стадии отливки.

4. Способ по п.2 или п.3, в котором указанное сшивание происходит во время указанной стадии аминирования.

5. Способ по любому из п.п.1-4, в котором первым и вторым аминами являются TMHDA и TMA, соответственно.

6. Способ по любому из п.п.1-5, в котором первым и вторым аминами являются любые два из:

- N-метилимидазола,
- N-метилпиперидина,
- N-метилпирролидина,
- триэтаноламина,
- DABCO,
- TMEDA,
- TMHDA и
- TMA.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором галометилирование включает:

- растворение очищенного TPE,

- смешивание растворенного ТРЕ с любым из триоксана, триметилсилилхлорида и $SnCl_4$,

- помещение реагентов в обратный конденсатор и

- нагревание от 0°С до 50°С в течение длительного периода времени от 3 ч до 6 дней.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором мембрану отливают с помощью средств, выполненных с возможностью регулирования скорости испарения растворителя.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором мембрану отливают с помощью нагревания и затем экструдирования очищенного хлорметилированного полимера или с помощью рулонной подачи.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором один или более из выбранных аминов имеет углеродную цепь из трех или более атомов углерода.

11. Способ по п.2, в котором отношение указанного первого амина к указанному второму амину задают для ограничения сшивания.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором присутствует любой из следующих наполнителей или их комбинация: Al_2O_3, SnO_2, фталоцианин меди, Vulcan и монтмориллонит.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором одна или каждая из двух или более стадий выполняются в среде, регулируемой по любому из следующих параметров:

- свет,

- чистота,

- влажность и

- инертная атмосфера.

14. Анионообменная мембрана, изготовленная способом по любому из предшествующих пунктов.

15. Анионообменная мембрана по п.14, содержащая одну или более катионных групп, при этом степень функционализации составляет от 1% до 50%.

16. Анионообменная мембрана, содержащая термопластичный эластомер (ТРЕ), содержащий ароматическое кольцо, причем указанный ТРЕ является полимерным каркасом, где содержание стирола в ТРЕ составляет от 30% масс. до 70% масс., и где первый полимерный каркас сшит с одним или более полимерными каркасами и/или боковой цепью (цепями) полимерного каркаса, данная анионообменная мембрана дополнительно содержит одну или более катионных групп, при этом степень функционализации составляет от 1% до 50%.

17. Анионообменная мембрана по п.15 или п.16, в которой степень функционализации находится в диапазоне от 3% до 35%.

18. Анионообменная мембрана по любому из п.п.15-17, в которой одна или более катионных групп содержит азот, фосфор, серу и/или ион металла.

19. Анионообменная мембрана, изготовленная способом по п.2 или п.11, в которой первый полимерный каркас сшит с боковой цепью, включающей катионную группу.

20. Анионообменная мембрана по любому из п.п.14-19, в которой содержание стирола в TPE находится в диапазоне от 35% масс. до 55% масс.

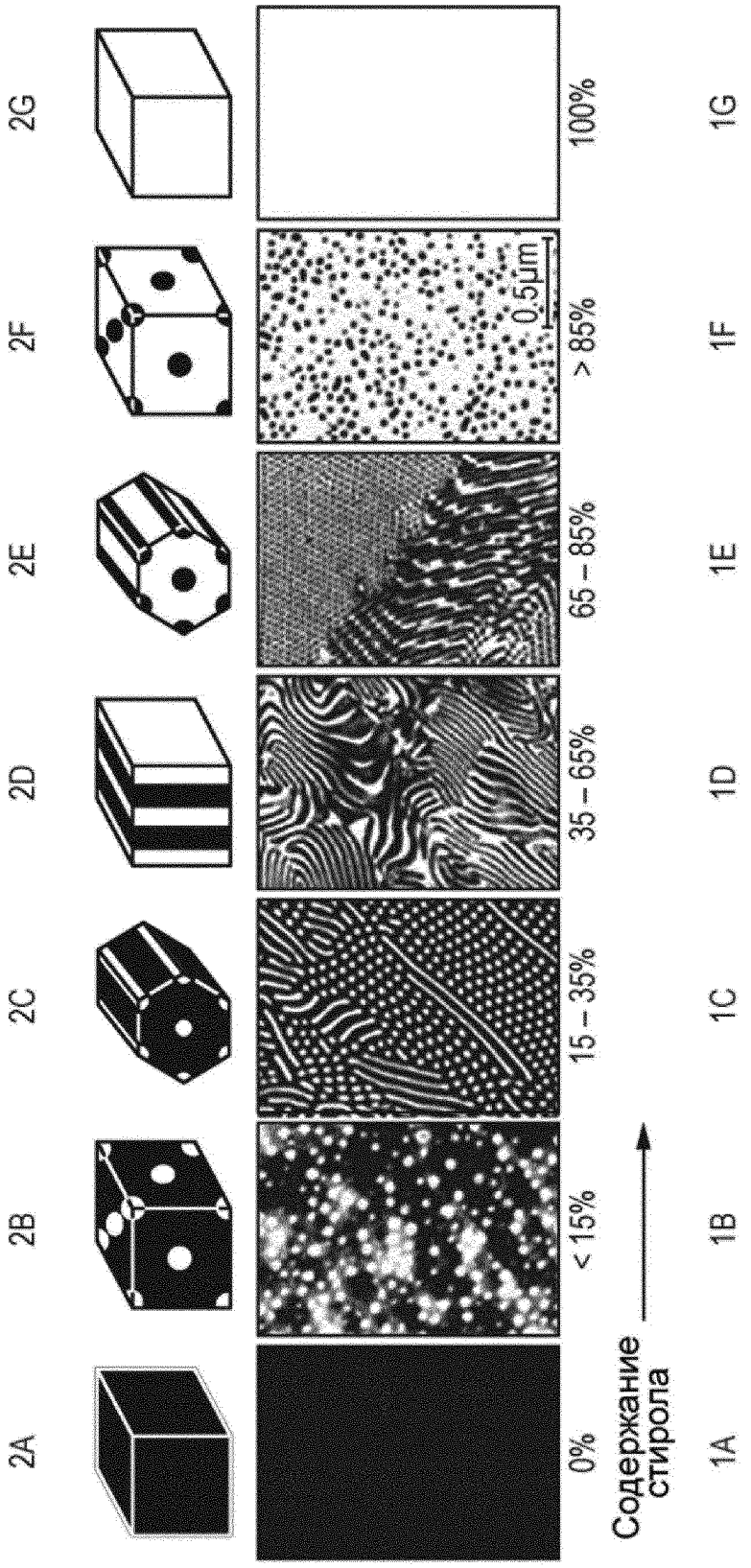
21. Анионообменная мембрана по любому из п.п.14-20, имеющая толщину от 10 мкм до 100 мкм.

22. Анионообменная мембрана по любому из п.п.14-21, применяемая в мембранно-электродном блоке в любом из следующих устройств:

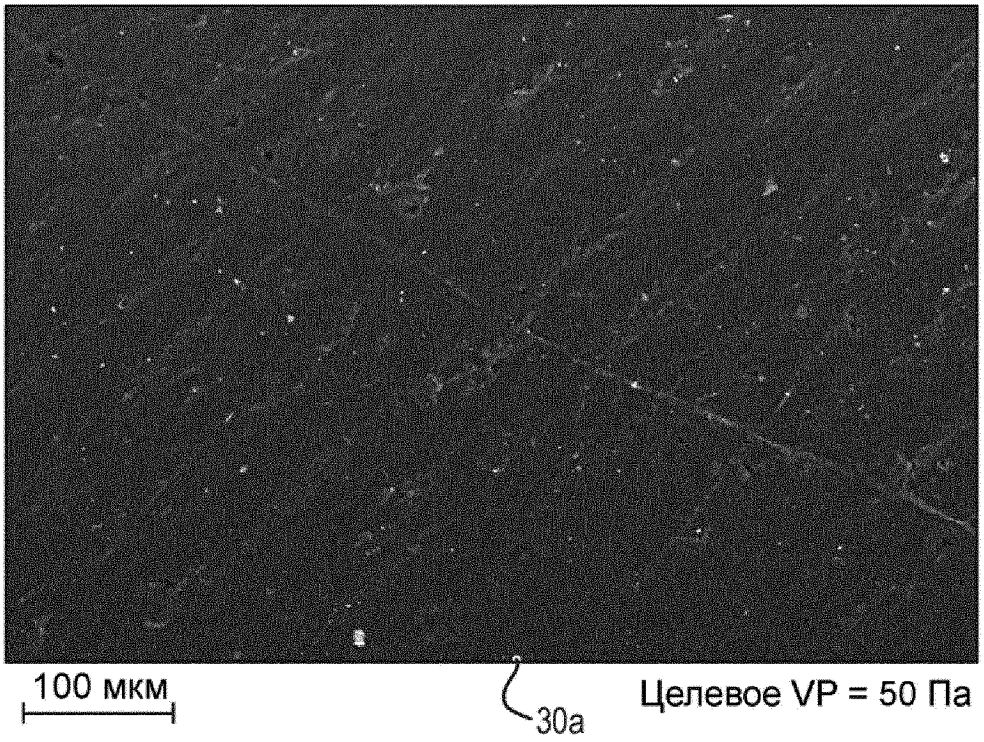
- электролизер,
- топливный элемент,
- электрохимический компрессор и
- электроосмотическое устройство.

23. Мембранно-электродный блок, включающий анионообменную мембрану по любому из п.п.14-21.

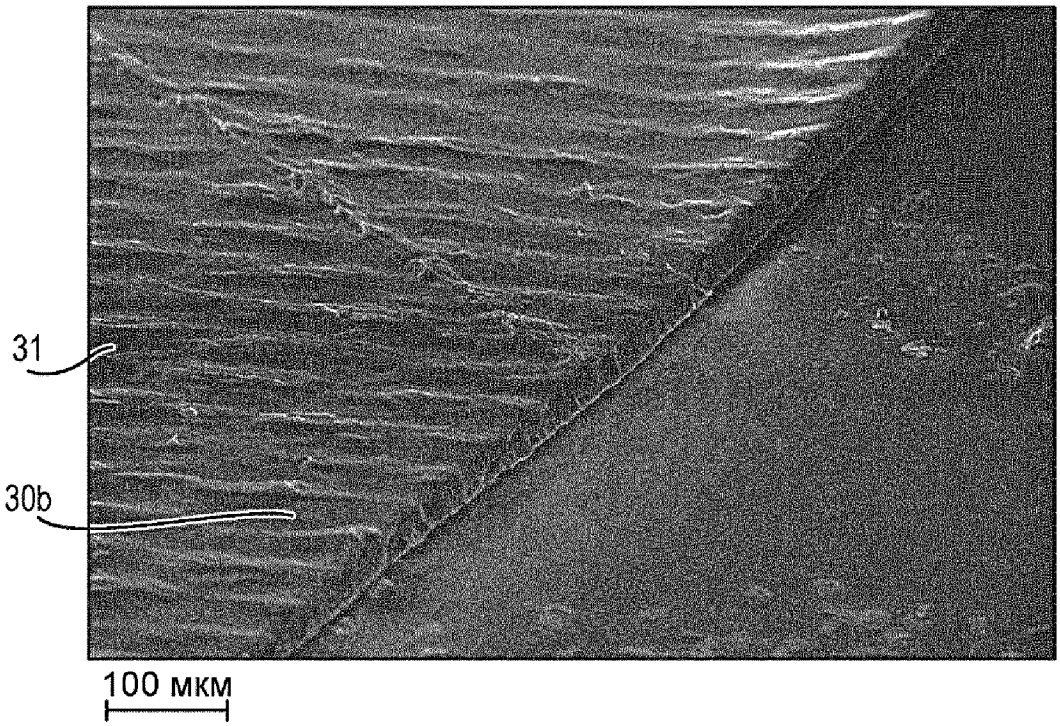
Фиг.1


2A
2B
2C
2D
2E
2F
2G
1A
1B
1C
1D
1E
1F
1G
0%
< 15%
15 – 35%
35 – 65%
65 – 85%
> 85%
100%
0.5µm
Содержание стирола

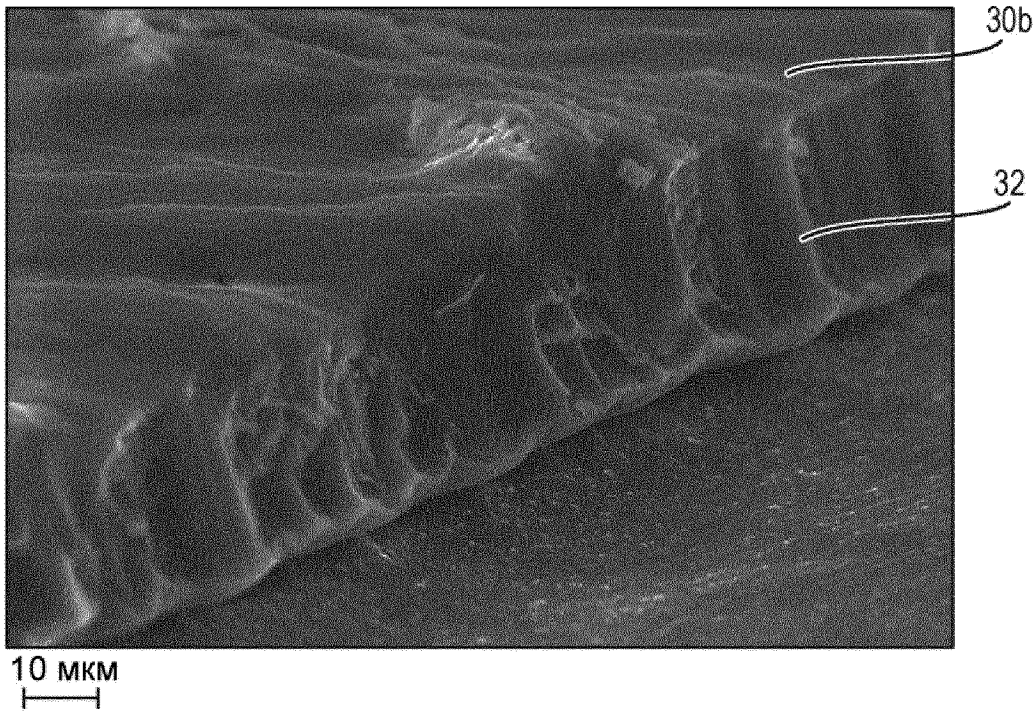
Фиг.2a



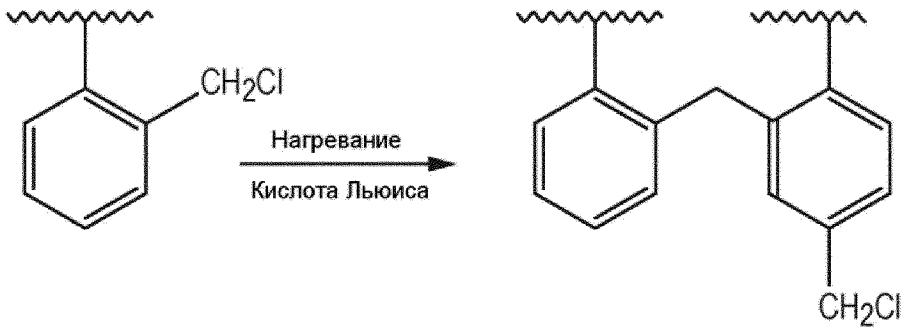
Фиг.2b



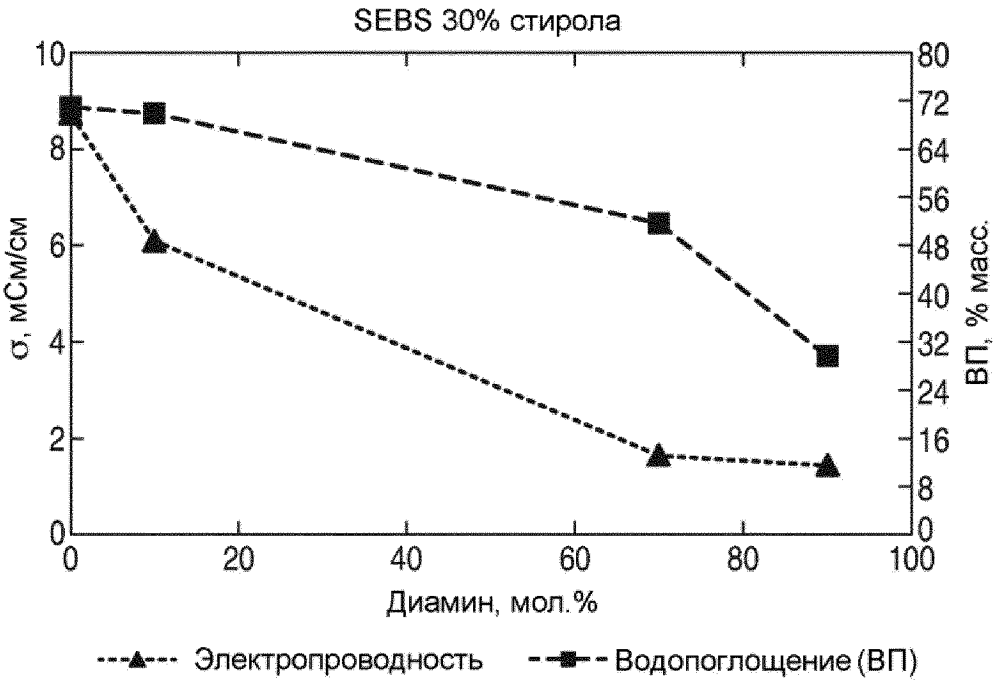
Фиг.2c



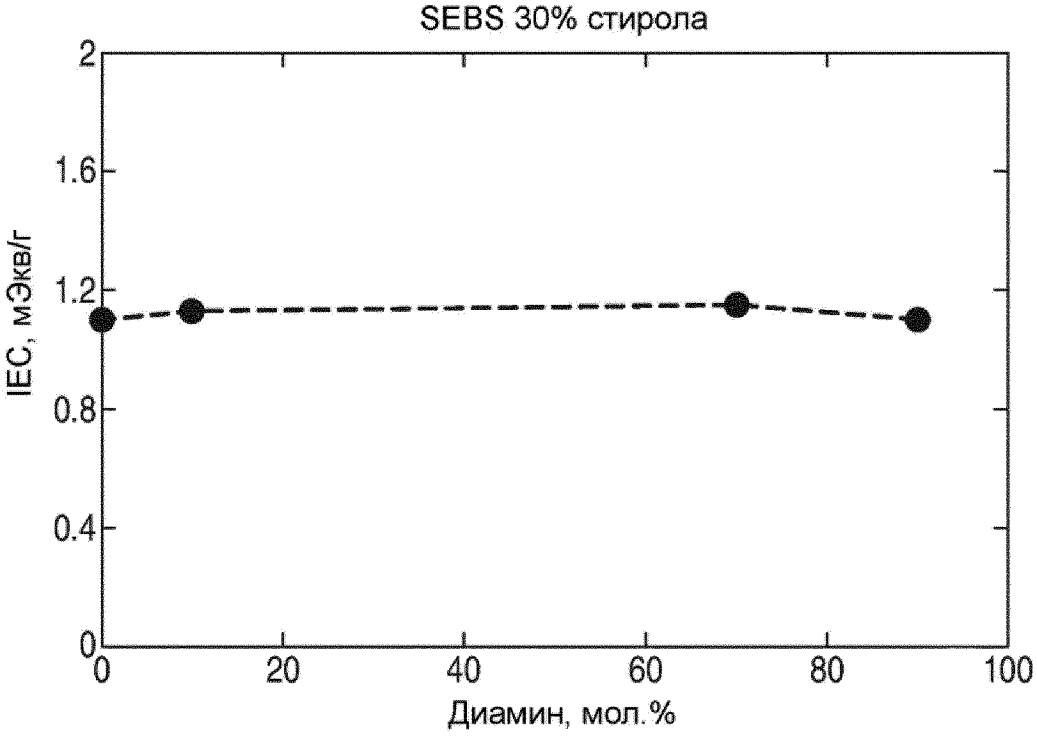
Фиг.3



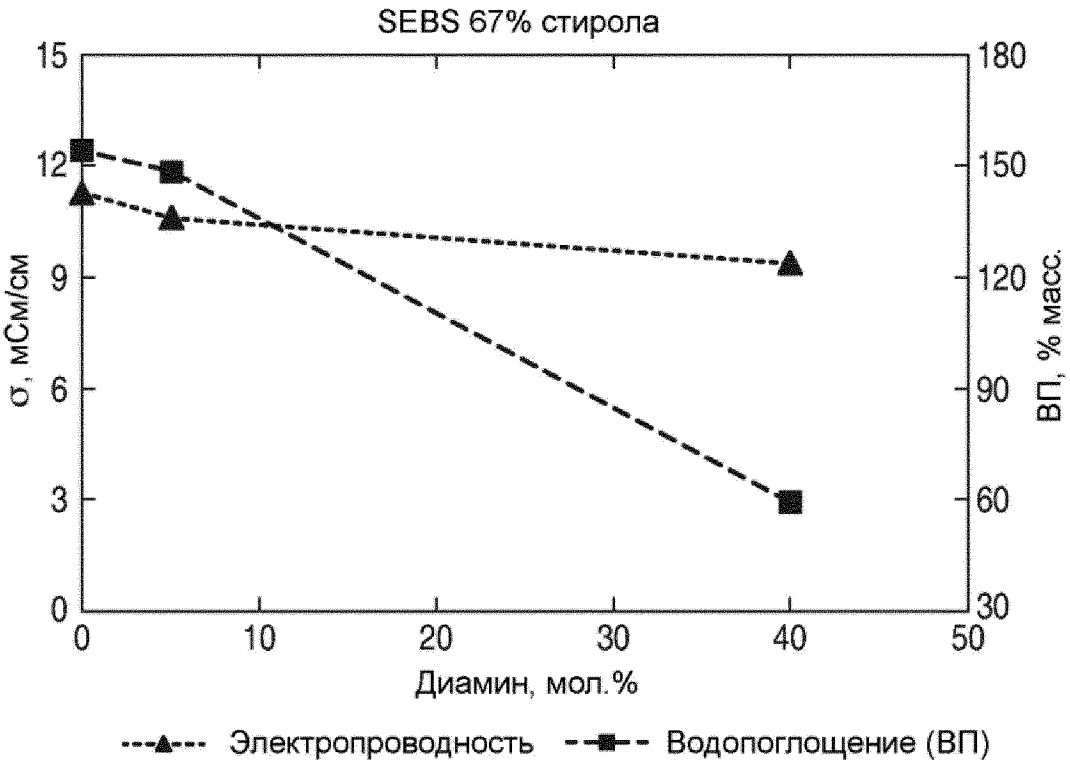
Фиг.4a


SEBS 30% стирола
σ, мСм/см
ВП, % масс.
Диамин, мол.%
Электропроводность
Водопоглощение (ВП)

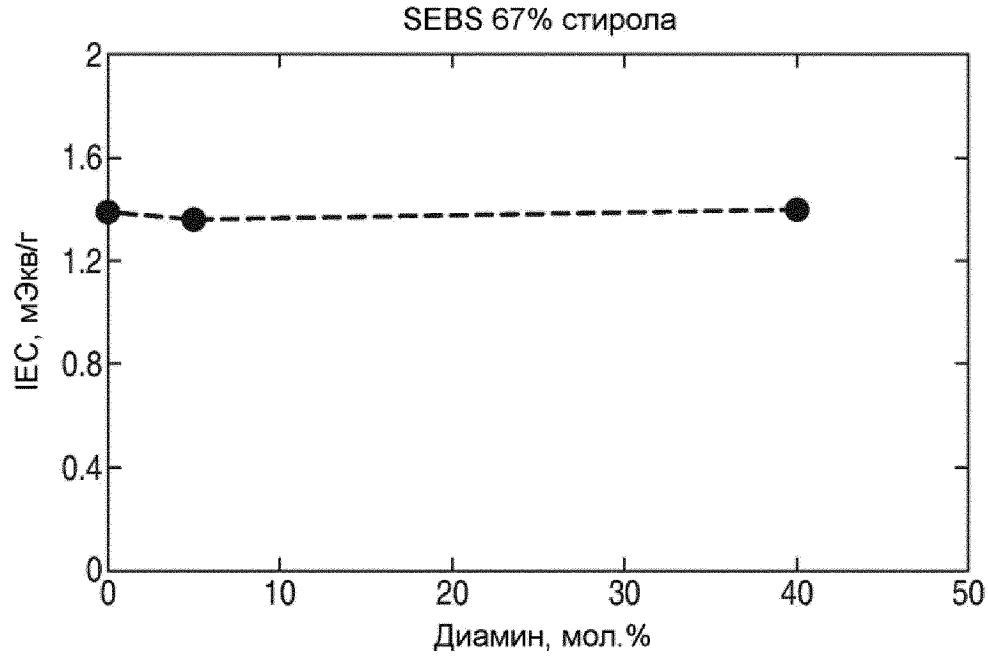
Фиг.4b


SEBS 30% стирола
IEC, мЭкв/г
Диамин, мол.%

Фиг.4c


SEBS 67% стирола
σ, мСм/см
ВП, % масс.
Диамин, мол.%
Электропроводность
Водопоглощение (ВП)

Фиг.4d


SEBS 67% стирола
IEC, мЭкв/г
Диамин, мол.%