



سازمان ثبت اسناد و املاک کشور

کواهی نامه ثبت اختراع



۰۲۲۶۲۰ الف/۸۹

مشخصات مالک مریم آروچ زادۀ ۱۳۵۵ به شماره ملی ۰۰۶۳۲۹۳۲۴۲ به نشانی تهران، کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، خروجی شماره ۱۵، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران شهرام مهدی پور عطایی (۲۵٪) به شماره ملی ۰۰۴۵۹۱۷۱۶۷ به نشانی تهران، کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، خروجی شماره ۱۵، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران مسعود اسفنده (۲۰٪) به شماره ملی ۲۰۰۰۵۶۳۴۷۳ به نشانی تهران، کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، خروجی شماره ۱۵، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران (۳۰٪) به نشانی تهران، کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، خروجی شماره ۱۵، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران	
مشخصات مخترع مریم آروچ زادۀ ۱۳۵۵ به شماره ملی ۰۰۶۳۲۹۳۲۴۲ به نشانی تهران، کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، خروجی شماره ۱۵، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران شهرام مهدی پور عطایی به شماره ملی ۰۰۴۵۹۱۷۱۶۷ به نشانی تهران، کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، خروجی شماره ۱۵، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران مسعود اسفنده به شماره ملی ۲۰۰۰۵۶۳۴۷۳ به نشانی تهران، کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، خروجی شماره ۱۵، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران	
عنوان اختراع سپاخت غشای پیل های سوختی پلیمری دما بالا از پلی اتر کتون های سولفونه جدید	
طبقه بندی بین المللی:	
حق تقدم:	
شماره و تاریخ اظهارنامه اصلی:	
شماره و تاریخ ثبت اختراع: ۷۷۳۴۵ - ۱۳۹۱/۰۸/۰۷	شماره و تاریخ ثبت اختراع: ۱۳۹۱/۰۵/۰۷ - ۱۳۹۱/۰۵/۰۷
سال از تاریخ ۲۰ ۱۴۱۱/۰۵/۰۷ تا ۱۴۱۲/۰۵/۰۷	
مهر داد الیاسی	اداره کل مالکیت صنعتی
تایخ: ۱۴۰۵/۰۵/۰۵	رئیس اداره ثبت اختراعات

* هنگام کواهی نامه: توصیف اودا، خلاصه توصیف و نقشه

* در صورت تعدد مخترعین، مالکین و یا تغییرات، مراتب بشرح مندرج در غیر کواهی نامه می باشد

تاریخ: ۱۳۹۱/۰۵/۰۷

۵۵۰۰



پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

عنوان:

ساخت غشای پیل سوختی پلیمری دما بالا از پلی اتر اتر

کتون های سولفونه جدید

اسامی پدیدآورندگان:

مریم اروج زاده

شهرام مهدی پور عطایی

مسعود اسفنده

و پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

محل کار:

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

توصیف اختراع:

۱- زمینه فنی اختراع:

امروزه در نتیجه استفاده روز افزون از سوخت‌های فسیلی با آلودگی‌های شدید زیست محیطی مواجه هستیم که نتیجه آلاینده‌هایی چون SO_x ، NO_x و CO است. چنین آلودگی‌هایی علاوه بر به خطر انداختن سلامت انسان‌ها، اثرات مخرب جبران ناپذیری بر محیط زیست نیز دارد. علاوه بر این کاهش تدریجی منابع سوخت‌های فسیلی نیاز به تکنولوژی‌های جدیدی جهت تولید انرژی را دو چندان کرده است. یکی از دستگاه‌هایی که برای تبدیل انرژی و تولید توان از آنها استفاده می‌شود پیل‌های سوختی هستند. این دستگاه‌ها یکی از مناسبترین و مهم‌ترین جانشین‌های سوخت‌های فسیلی هستند که در آنها تنها از هیدروژن و اکسیژن به عنوان سوخت استفاده شده و بدون تولید هیچ گونه آلودگی و تنها با تولید آب به عنوان محصول جانبی، انرژی الکتریکی تولید می‌کنند.

یکی از انواع پیل‌های سوختی پیل‌هایی هستند که در آنها از یک غشای پلیمری به عنوان الکترولیت استفاده می‌شود. در اغلب پیل‌های سوختی امروزی غشاهایی از جنس یونومرهای پرفلوئورینه حاوی گروه‌های سولفونیک اسیدی نظیر نفیون، فلمیون و آسیپلکس به عنوان الکترولیت استفاده می‌شود.

۲- مشکلات فنی و اهداف مورد نظر:

با وجود مزیت‌های فراوان غشاهای نفیونی نظیر هدایت پروتونی خوب و طول عمر مناسب در محیط پیل سوختی، تحقیقات گسترده‌ای جهت امکان جایگزین کردن غشاهای پلیمری دیگری به جای نفیون برای استفاده در پیل‌های سوختی صورت گرفته است. این تلاش‌ها عمدتاً به دلیل محدود بودن دمای عملکرد غشاهای نفیونی به $80^{\circ}C$ و همچنین قیمت بالای این غشاها است. دلایل دیگری نیز برای این موضوع وجود دارد به عنوان مثال غشاهای نفیونی در پیل‌های سوختی متانول مستقیم نمی‌توانند

توانند مانع عبور متانول از غشا شوند یا به علت نفوذ اسمزی بالای غشاهای نفیونی، مدیریت آب تولید شده در پیل سوختی در دانسیته های جریان بالا مشکل است. با این وجود هدف عمده در یافتن جایگزینی برای غشاهای پرفلوئورینه موجود، افزایش دمای عملکرد پیل سوختی است.

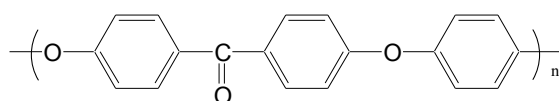
غشاهای پلیمری که به عنوان جایگزین برای نفیون مطرح می شوند باید دارای برخی ویژگی ها باشند. ویژگی هایی نظیر هدایت پروتونی بالا تا بازدهی پیل را به بالاترین مقدار برساند، هدایت الکترونی پایین تا از ایجاد اتصال کوتاه جلوگیری شود، عدم نفوذپذیری نسبت به سوخت و اکسیدان، عدم انتقال آب از طریق پدیده نفوذ و الکترواسمز، پایداری بالا در برابر اکسایش و هیدرولیز، پایداری شیمیایی مناسب، مقاومت حرارتی بالا، خواص مکانیکی مناسب (استحکام، انعطاف پذیری و فرایندپذیری خوب) و قیمت مناسب. به این منظور پلیمرهای متعددی با ساختارهای مختلف مورد مطالعه قرار گرفته اند. از این رو یکی از اولین و مهم ترین شروط جهت استفاده از پلیمرهای جانشین نفیون، پایداری این پلیمرها در دماهای بالا است. پلی اتر اتر کتون ها یکی از انواع پلیمرهایی هستند که به این منظور بسیار مورد توجه بوده و هستند. این پلیمرها ترموپلاستیک هایی کریستالی و چقرمه هستند که پایداری حرارتی و اکسیداسیونی فوق العاده ای داشته و در حضور آب نیز کاملاً پایدار هستند مجموعه این خصوصیات سبب می شود که این پلیمرها به عنوان جایگزین مناسبی برای پیل های سوختی پلیمری دما بالا مطرح شوند. پلی اتر اتر کتون ها به عنوان جایگزین نفیون باید با افزودن گروه های یونی سولفونات (SO_3^-) به زنجیر پلیمری اصلاح شوند.

دلایل جستجو برای پلیمرهایی که در دماهای بالا پایدار باشند را می توان به شرح زیر خلاصه کرد: دماهای بالا سرعت واکنش های انجام شده بر روی الکترودها یعنی اکسایش هیدروژن و کاهش اکسیژن افزایش خواهد یافت. در نتیجه سینتیک انتقال پروتون از غشا و هدایت پروتونی و بطور کلی توان خروجی پیل سوختی بنحو بارزی افزایش می یابد. مزیت دیگر استفاده از دماهای بالا این است که آب

در پیل سوختی در دماهای بالاتر از 100°C ، تنها در فاز بخار وجود داشته و کنترل مقدار آن ساده‌تر خواهد بود ضمن اینکه سیستم‌های سرد سازی ساده‌تری به جهت اختلاف دمایی بیشتر میان پیل سوختی و سیستم سردسازی مورد نیاز خواهند بود. همچنین در دماهای بالاتر از 100°C اثر سمی مونوکسید کربن به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش خواهد یافت: از ۲۰ ppm در دمای 80°C به ۱۰۰۰ ppm در دمای 130°C و ۳۰۰۰۰ ppm در دمای 200°C . ضمن اینکه دمای عملکرد 200°C برای پیل سوختی بسیار نزدیک به دمای مورد نیاز برای واجذب هیدروژن در مخازن ذخیره‌سازی جدید هیدروژن بوده و می‌توان بدون مشکل از این سیستم‌ها در کنار هم استفاده کرد. بنابراین لزوم جستجو برای پلیمری که در دماهای بالا پایدار بوده و خواص فیزیکی، مکانیکی و حرارتی قابل قبولی داشته باشد مشخص می‌شود.

۳- وضعیت دانش پیشین:

همانگونه که ذکر شد غشاهایی که در حال حاضر به این منظور استفاده می‌شود غشاهای نفیونی هستند که به دلیل برخی معایب نیاز به جایگزینی با سایر پلیمرها دارند. یکی از انواع این پلیمرها، خانواده پلی اتر کتون‌ها هستند. پلی اتر اتر کتون‌ها ترموپلاستیک‌هایی کریستالی و چقرمه هستند با ساختار کلی زیر:



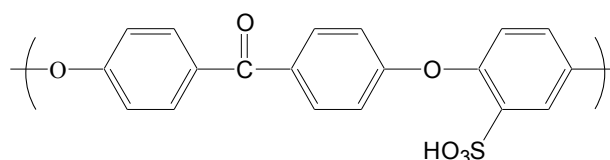
این پلیمرها نخستین بار به عنوان عایق کابل در سال ۱۹۷۸ در انگلستان تولید شدند اما پس از تجاری سازی آنها در سال ۱۹۸۱ و مشاهده مجموعه خواص مطلوبی نظیر فرآیند پذیری مناسب، خواص مکانیکی خوب و پایداری حرارتی فوق العاده به عنوان موادی با کارایی بالا و با کاربرد عام جهت استفاده در فرآیندهای قالبگیری و اکستروژن معرفی شدند. این پلیمرها را می‌توان به روش

پلیمریزاسیون تراکمی تحت شرایط بدون آب از واکنش بین یک دی ال و یک دی هالید آروماتیک تهیه کرد.

همپوشانی الکترونی قابل توجه در طول زنجیر پلیمری سبب پایداری حرارتی و اکسیداسیونی فوق العاده در این پلیمرها می شود. تقریباً هیچ حلالی نمی تواند در دمای محیط این پلیمرها را در خود حل کند. ضمن اینکه پلی اتر اتر کتون ها در حضور آب نیز پایدار بوده و حتی در دماهای بالا و پس از ۳۰۰۰ ساعت نیز کاهش قابل توجهی در خواص کششی و خمشی آنها روی نمی دهد.

برای استفاده از این پلیمرها به عنوان غشای یک پیل سوختی نیاز به افزودن برخی گروه های یونی نظیر گروه های سولفونات SO_3^- به زنجیره این پلیمرها وجود دارد. برای تولید پلی اتر اتر کتون های سولفونه دو روش استفاده می شود. ۱- روش پست سولفوناسیون که روش معمول انجام این واکنش است و ۲- روش کوپلیمریزاسیون مستقیم بخشهای سولفونه و غیر سولفونه که در سالهای اخیر به این منظور استفاده می شود. به طور کلی در یک پلیمر سولفونه، درجه سولفوناسیون به صورت نسبت بخشهای سولفونه به کل بخشهای پلیمر محاسبه و تعریف می شود.

پست سولفوناسیون که متداول ترین روش برای سولفونه کردن پلی اتر اتر کتون ها می باشد از طریق واکنش جانشینی آروماتیک الکترون دوستی انجام می شود. در این روش جانشینی گروه سولفونات به سادگی و بر روی حلقه های فنیل حاوی بالاترین دانسیته الکترونی یا به عبارتی در موقعیت اورتو میان بخش های اتری صورت می گیرد:



استفاده از روش پست سولفوناسیون اولین بار در سال ۱۹۸۵ گزارش شد. برای این منظور از واکنشگرهای متعددی نظیر اسید سولفوریک غلیظ، اسید سولفوریک دود کننده، کلروسولفونیک

اسید و غیره استفاده می‌شود که از این میان اسید سولفوریک دود کننده و کلروسولفونیک اسید نسبت به اسید سولفوریک غلیظ، واکنشگرهایی بسیار قویتر هستند این واکنشگرها سبب انجام واکنش سولفوناسیون به صورت کنترل نشده و همچنین وقوع واکنش های جانبی می‌شوند.

درجه سولفوناسیون پلیمرهای که به روش پست سولفوناسیون تهیه می‌شوند وابسته به غلظت عامل سولفونه کننده، دما و زمان واکنش است.

به طور کلی روش پست سولفوناسیون معایب عمده ای نظیر عدم کنترل بر روی درجه و مکان سولفوناسیون، احتمال تخریب پلیمر و در نتیجه افت خواص مکانیکی و فیزیکی پلیمر نهایی و احتمال وقوع واکنش های جانبی دارد. برای غلبه بر این مشکلات می توان از روش کوپلیمریزاسیون مستقیم مونومرهای سولفونه و غیر سولفونه استفاده کرد این روش در مقایسه با روش پست سولفوناسیون مزایای متعددی دارد. نظم گروه های سولفونات در طول زنجیر پلیمری ، امکان حضور دو گروه سولفونات بر روی هر واحد مونومری، کنترل دقیق درجه سولفوناسیون از طریق تنظیم استوکیومتری واکنش و کنترل ساختار پلیمر نهایی بدون احتمال وقوع واکنش های تخریب و ایجاد پیوند عرضی از جمله این مزایا هستند.

در این اختراع از روش سنتز مستقیم پلیمر از مونومرهای سولفونه استفاده شده است که تا به حال برای این نوع از پلی اتر کتون ها گزارش نشده است. پلیمرهای به دست آمده از این فرایند از طریق روش قالب گیری محلولی به غشاهای مورد استفاده در پیل های سوختی تبدیل شده و آزمون های مورد نظر بر روی آنها انجام شد.

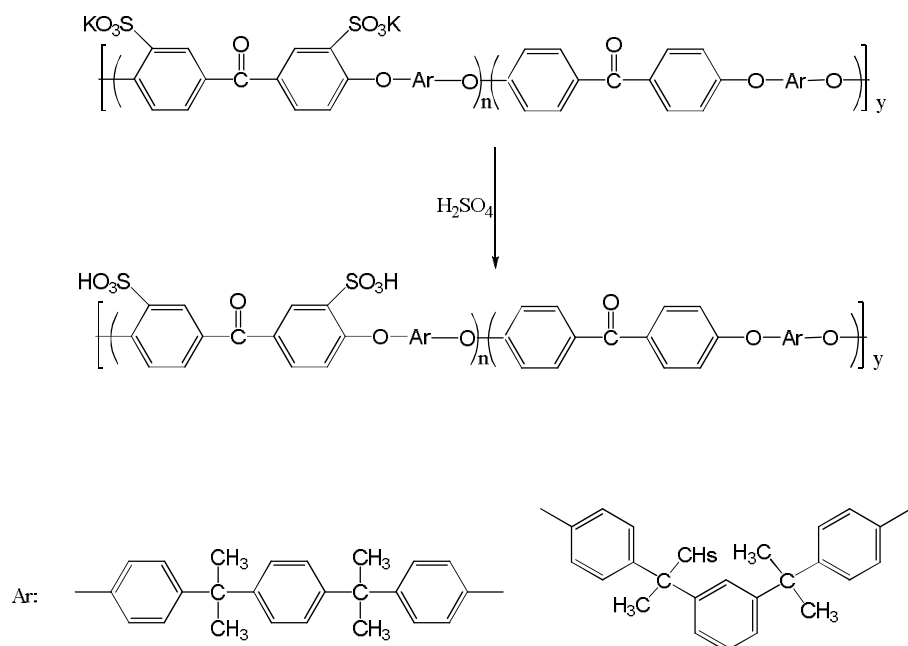
۴- ارائه راه حل :

برای تهیه غشاهای پلی اتر اتر کتونی جایگزین نفیون در ابتدا پلیمرهای مربوطه به شرح زیر سنتز شدند:

در ابتدا و در مرحله اول از واکنش میان دی فلوئورو بنزوفنون با اسید سولفوریک دود کننده مونومر سولفونه مربوطه به دست آمد، در مرحله دوم از پلیمریزاسیون تراکمی میان مونومر تهیه شده در مرحله اول و دی فلوئورو بنزوفنون و همچنین دی ال های مختلف، پلی اتر اتر کتون های سولفونه سنتز شدند و با تغییر نسبت مقدار مونومرهای سولفونه تهیه شده در مرحله اول به دی فلوئورو بنزوفنون به کار رفته در فرایند پلیمریزاسیون پلیمرهایی با درصدهای مختلف سولفوناسیون تهیه شدند. پلیمرهای تهیه شده در این مرحله پس از طی مراحل شناسایی و تایید ساختار در دمای بالا و در خلا کاملاً خشک شدند.

در مرحله بعد، از این پلیمرها محلول هایی با غلظت مشخص در حلال مناسب تهیه شد این محلول ها به وسیله صافی های سر سرنگی کاملاً صاف شدند تا عاری از هر گونه جسم خارجی یا ذرات پلیمری حل نشده باشند. در مرحله بعد محلول ها درون ظروف شیشه ای مناسب و کاملاً تمیز ریخته شد و پس از حباب گیری در آون خلا و طی یک برنامه دمایی حلال خود را از دست داده و کاملاً خشک شدند.

غشاهای قالب گیری شده از طریق قرار دادن ظرف شیشه ای در آب مقطر از قالب جدا شده و با استفاده از خلا در دمای 100°C کاملاً خشک شدند. در مرحله بعد گروه های سولفونات که به فرم نمک پتاسیم در غشا وجود داشتند با استفاده از محلول اسید سولفوریک پس از ۲۴ ساعت تبدیل به گروه های سولفونیک اسیدی شدند:



سپس اسید اضافی غشاهای تهیه شده حذف شده و غشاها کاملاً خشک شدند. جهت تهیه پلی اتر اتر کتون های مناسب به عنوان غشای پیل سوختی، در فرایند پلیمریزاسیون از غلظت های متفاوتی از دی فلوئورو بنزوفنون و دی فلوئورو بنزوفنون سولفون استفاده شد. واکنش پلیمریزاسیون در زمان ها و دماهای مختلف انجام شد تا مقادیر بهینه برای این منظور به دست آیند.

در جدول زیر خلاصه ای از فرمولاسیون های استفاده شده ذکر شده اند

فرمولاسیون	دی هالید (gr)	دی هالید سولفون (gr)	ویسکوزیته (dL/gr)	جذب آب (%)
۱	۰/۹-۰/۸	۰/۸-۰/۷	۱/۲	۲۷
۲	۰/۸-۰/۷	۰/۷-۰/۶	۱/۰۸	۱۵
۳	۰/۷-۰/۶	۰/۶-۰/۵	۱/۱۲	۱۴

۵- مزایا و ویژگی های غشاهای تهیه شده

۱- از مزایای غشاهای تهیه شده در این اختراع پایداری حرارتی مطلوبی آنهاست (آزمون های

DMTA و TGA).

۲- میزان جذب آب غشاهای تولید شده حتی در درصد های بالای سولفوناسیون مقادیر مناسب و

معقولی می باشد.

۳- ظرفیت تبادل یونی غشاهای ساخته شده بالا و مناسب می باشد.

۴- غشاهای تهیه شده استحکام کششی، ازدیاد طول در نقطه شکست و مدول کششی بسیار خوبی

دارند. (طبق استاندارد ASTM-D ۸۸۲)

۶- روش اجرایی بکار گیری اختراع:

برای استفاده از این غشاها به عنوان غشای پیل سوختی باید آنها را به وسیله پرس داغ و به صورت

ساندویچی میان دو الکترود آند و کاتد و سپس لایه های نفوذ گاز قرار داد آنگاه تعداد زیادی از این

این مجموعه های غشا- الکترود (بسته به ظرفیت پیل سوختی) در کنار هم قرار می گیرند. این مجموعه

ها به وسیله صفحات جداکننده از هم جدا شده و یک توده پیل سوختی با غشای الکترولیت پلیمری را

تشکیل می دهند.

۷- کار برد صنعتی:

همانطور که ذکر شد از این غشاها می توان به عنوان غشا در پیل های سوختی دما بالا استفاده کرد

ضمن اینکه از این پلی اتر اتر کتون های سولفونه می توان برای تهیه غشاهای مورد استفاده در

الکترودیالیز و همینطور برای رطوبت زدایی از گاز ها نیز استفاده کرد.