



قوه قضائیه

سازمان ثبت اسناد و املاک کشور

گواهی نامه ثبت اختراع



۰۲۴۶۱۴ الف/۸۹

مشخصات مالک: مریم اروج زاده ۲۵٪ - شهرام مهدی پور عطایی ۲۵٪ - مسعود اسفنده ۲۰٪ - پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران ۳۰٪
به نشانی: ۱- کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران کرج شهرک پژوهش و فناوری بلوار پژوهش پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

مشخصات مخترع: مریم اروج زاده - شهرام مهدی پور عطایی - مسعود اسفنده

به نشانی فوق

تابعیت: (ج.ا.ا)

عنوان اختراع: ساخت غشاهای سولفون بر پایه پلی آریلن اتر سولفون جهت استفاده در پیل های سوختی

طبقه بندی بین المللی:

حق تقدم:

شماره و تاریخ اظهار نامه اصلی: محل ثبت:

شماره و تاریخ ثبت اختراع:	شماره و تاریخ ثبت اظهار نامه:	مدت حمایت:
۱۳۹۱/۰۸/۰۷-۷۷۳۴۴	۱۳۹۱/۰۵/۰۸-۱۳۹۱۵۰۱۴۰۰۰۳۰۳۳۱۴	۱۴۱۱/۰۵/۰۸ تا ۱۳۹۱/۰۵/۰۸

امضاء:

تاریخ: ۱۳۹۱/۱۰/۰۵

اداره کل مالکیت صنعتی
رئیس اداره ثبت اختراعات
مهرداد الیاسی

* تمام گواهی نامه: توصیف ادعا، خلاصه توصیف و نقشه

* در صورت تعدد مخترعین، مالکین و یا تغییرات مراتب، شرح مندرج در گواهی نامه می باشد.

شماره ثبت اختراع: ۰۲۴۶۱۴

۵۵۰۰
ریال



پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

عنوان:

ساخت غشاهای سولفونه بر پایه پلی آریلن اتر سولفون
جهت استفاده در پیل های سوختی

اسامی پدیدآورندگان:

مریم اروج زاده

شهرام مهدی پور عطایی

مسعود اسفنده

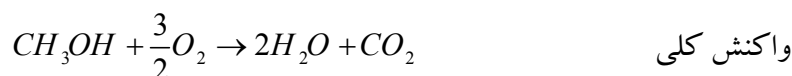
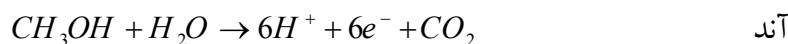
و پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

محل کار:

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

۱- زمینه فنی اختراع:

امروزه با پیشرفت روزافزون صنعت و تکنولوژی و از طرفی کاهش منابع سوخت های فسیلی در جهان یافتن یک منبع انرژی جایگزین که از سویی کارایی لازم را داشته باشد و از سوی دیگر سبب افزایش آلودگی های زیست محیطی نشود بسیار مورد توجه محققان است. پیل های سوختی دستگاه هایی هستند که برای این منظور بسیار مورد توجه می باشند. یکی از انواع پیل های سوختی، پیل های سوختی متانول مستقیم هستند که در آنها از متانول به عنوان سوختی ارزان و در دسترس استفاده می شود. در این پیل های سوختی از یک غشای پلیمری به عنوان الکترولیت استفاده می شود که وظیفه آن جدا کردن آند و کاتد از یکدیگر و همینطور انتقال پروتون های ناشی از اکسایش متانول در آند به سوی کاتد و در نتیجه تولید جریان الکتریکی است. واکنش هایی که در یک پیل سوختی متانول مستقیم اتفاق می افتد به شرح زیر است:



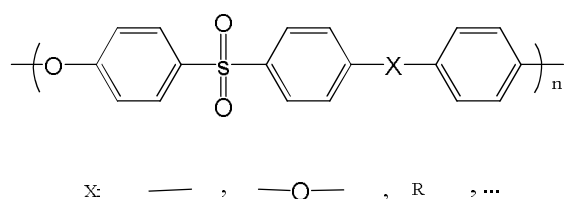
۲- مشکلات فنی و اهداف مورد نظر:

غشاهای پلیمری که در حال حاضر در پیل های سوختی متانول مستقیم استفاده می شوند غشاهای نفیونی هستند که دو مشکل عمده دارند. اولین مشکل، قیمت بالای این غشاها است که سبب می شود قیمت تمام شده پیل سوختی افزایش یابد و مشکل دوم که از اهمیت بیشتری نیز برخوردار است این

است که این غشاها نسبت به متانول نفوذپذیر هستند، این موضوع سبب می شود متانولی که به عنوان سوخت وارد پیل سوختی شده است بدون اکسید شدن در آند از غشا عبور کرده و علاوه بر به هدر رفتن بخشی از سوخت وارد شده به پیل، میزان الکترون های آزاد شده از آند نیز کاهش یابد و در نتیجه کارایی پیل سوختی کمتر شود. یکی از راه حل هایی که برای حل این مشکلات پیشنهاد شده است استفاده از پلیمرهای جایگزین به عنوان غشا در این نوع پیل های سوختی است. یکی از انواع این پلیمرها پلی آریلن اتر سولفون های سولفونه هستند.

۳- وضعیت دانش پیشین

همانگونه که ذکر شد یکی از انواع پلیمرهایی که به این منظور مورد توجه هستند خانواده پلی آریلن اتر سولفون های سولفونه هستند. این پلیمرها ترموپلاستیک های مهندسی هستند که از سال ۱۹۷۰ وارد بازار شدند. این پلیمرها ترکیباتی سخت، چقرمه و شفاف با دمای انتقال شیشه ای $180-250^{\circ}C$ هستند ساختار کلی این پلیمرها به شکل زیر است:



حلقه های فنیل و گروه های SO_2 موجود در زنجیر اصلی این پلیمرها سبب سختی زنجیر این پلیمر و گروه های اتری سبب چقرمگی و انعطاف پذیری آن می گردند. به طور کلی حضور این گروه ها در زنجیر پلیمر سبب پایداری حرارتی و شیمیایی بالای این پلیمرها می شود. پلی آریلن اتر سولفون ها در برابر هیدرولیز نیز بسیار پایدار هستند. این پایداری علاوه بر حفظ خواص مکانیکی آنها در محیطهای مرطوب و داغ، سبب می شود که این پلیمرها برای استفاده در محیطهایی که نیازمند قرارگیری مداوم

در برابر بخار آب است به انتخابی ایده آل بدل شوند. علاوه بر این ، این پلیمرها به دلیل پایداری اکسیداسیونی و شیمیایی بالا برای استفاده در محیط های شیمیایی خورنده نیز بسیار مناسب هستند. برای اینکه بتوان از پلی آریلن اتر سولفون ها برای ساخت غشاهای مورد استفاده در پیل های سوختی استفاده کرد نیاز به وارد کردن گروه های یونی نظیر گروه های SO_3^- به زنجیر این پلیمرها وجود دارد. اولین تلاش برای سولفونه کردن پلی آریلن اتر سولفون ها در سال ۱۹۷۳ صورت گرفت و به این منظور از واکنش جانشینی الکترون دوستی و واکنشگر کلروسولفونیک اسید برای وارد کردن گروه های سولفونیک اسیدی به زنجیر پلیمرهای تجاری موجود در بازار استفاده شد. این روش که به آن پست سولفوناسیون می گویند معایبی داشت از جمله اینکه کلروسولفونیک اسید مورد استفاده سبب انجام واکنش های جانبی ناخواسته و مخرب بر روی زنجیر پلیمری و به خصوص بخش آلکیلی آن می شد. بعدها برای کاهش احتمال وقوع این واکنش مخرب از واکنش گر تری متیل سیلیل کلرو سولفونات استفاده شد. در ادامه واکنش گرهای دیگری نظیر SO_3 و کمپلکس های آن نیز به این منظور استفاده شدند.

عموماً پلی آریلن اتر سولفون های سولفونه که از طریق پست سولفوناسیون تهیه می شوند حاوی یک گروه سولفونیک اسیدی در هر واحد تکرار شونده هستند که به صورت تصادفی در طول زنجیر و تنها بر روی حلقه های فعال زنجیر پلیمری قرار گرفته است. از آنجائیکه پلی آریلن اتر سولفون های سولفونه و به خصوص کوپلیمرهایی که در آنها گروه های آلکیلی حضور دارند مستعد هیدرولیز در حضور کاتالیزورهای اسیدی هستند، روش پست سولفوناسیون می تواند سبب تخریب زنجیر این پلیمرها شود. بنابراین و برای جلوگیری از این مشکلات روش جدیدی ابداع شده است که برای جانشین کردن گروه های سولفونیک اسیدی بر روی زنجیر پلیمری توسط چندین گروه تحقیقاتی مورد بررسی قرار گرفته است. در این روش برخلاف روش پست سولفوناسیون که در آن به اصلاح

یک پلیمر تجاری آمده پرداخته می‌شود، کار با اصلاح مونومرها آغاز شده و گروه‌های سولفونیک اسیدی ابتدا بر روی مونومرهای مورد نظر نشانده می‌شوند. سپس این مونومرها به همراه سایر مونومرهای مورد نظر پلیمریزه شده و کوپلیمر نهایی را تولید می‌کنند در این روش گروه‌های سولفونیک اسیدی بر روی حلقه‌های غیر فعال کوپلیمر حاصل یعنی حلقه‌های مجاور گروه SO_2 قرار گرفته و پایدارتر خواهند بود. استفاده از این روش سنتزی منجر به تهیه پلیمرهای با جرم مولکولی بالاتر می‌شود در نتیجه غشاهای به دست آمده خواص فیزیکی مطلوب‌تر و استحکام مکانیکی بیشتری خواهند داشت. برای دستیابی به این اهداف، در این اختراع از سنتز پلی آریلن اتر سولفون‌های سولفونه کاملاً جدید با استفاده از سنتز مستقیم از مونومرهای سولفونه پرداخته شده و پلیمرهای به دست آمده از این فرایند به روش قالب‌گیری محلولی به غشاهایی با ضخامت‌های مناسب تبدیل شدند.

۴- ارائه راه حل:

برای تهیه این پلی آریلن اتر سولفون‌های سولفونه در مرحله اول مونومرهای سولفونه مورد نظر تهیه شدند این مونومرها از واکنش میان بیس- (۴-فلوئوروفنیل سولفون) و اسید سولفوریک دود کننده در دمای بالا تهیه شدند. این مونومرها پس از خالص‌سازی توسط تکنیک‌های اسپکتروسکوپی مورد شناسایی قرار گرفته و ساختار و خلوص آنها تأیید شد. در مرحله بعد مونومرهای سولفونه تهیه شده در مقادیر مختلف با مونومر بیس- (۴-فلوئوروفنیل سولفون) و دی‌ال‌های مختلف از خانواده بیس فنول‌ها طی واکنش پلیمریزاسیون تراکمی کوپلیمریزه شدند. این واکنش در حلال‌های آپروتیک قطبی و در حضور کربنات پتاسیم در محیط بدون آب انجام شد. به این ترتیب پلی آریلن اتر سولفون‌های سولفونه با ساختارهای مختلف و جدید و همچنین با درصد‌های مختلف گروه سولفونیک اسید بر روی زنجیر پلیمری تهیه شد. این پلیمرها پس از طی مراحل شناسایی در آون خلا خشک شده و برای مرحله

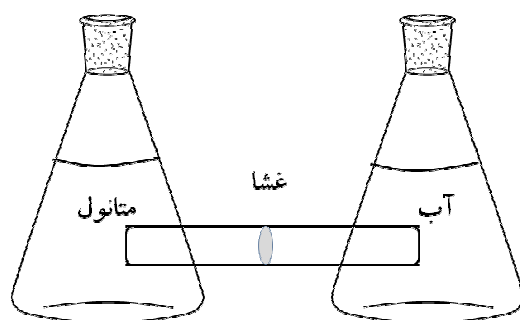
تولید غشا آماده شدند. در این مرحله محلول هایی با غلظت های مشخص از این پلیمرها در حلال N-متیل-۲-پیرولیدین تهیه شد، پس از انحلال کامل پلیمر در حلال، مخلوط به وسیله فیلترهای سر سرنگی صاف شد تا هر گونه جسم خارجی یا پلیمر حل نشده از آن جدا شود. محلول به دست آمده درون ظرف شیشه ای مناسب ریخته شد و پس از حباب گیری، درون آون طی یک برنامه دمایی حلال خود را از دست داد. فیلم های به دست آمده از این مرحله به مدت ۲۴ ساعت در اسید سولفوریک رقیق و سپس آب دیونیزه غوطه ور شده و سپس در آون خلا خشک شده و برای انجام آزمون ها آماده شدند.

در ادامه به بیان جزییات برخی از فرمولاسیون های استفاده شده پرداخته می شود:

فرمولاسیون	دی هالید (gr)	دی هالید سولفون (gr)	ویسکوزیته (dL/gr)	جذب آب (%)
۱	۰/۴۵-۰/۴	۰/۴-۰/۳۵	۰/۹۸	۲۴
۲	۰/۴-۰/۳۵	۰/۳۵-۰/۳	۱/۱	۱۳
۳	۰/۳۵-۰/۳	۰/۳-۰/۲۵	۱/۰۸	۹

۵- مزایا و ویژگی های غشاهای تهیه شده

خواص غشاهای ساخته شده با استفاده از آزمون های جذب آب، تعیین ظرفیت تبادل یونی و تست تعیین استحکام مکانیکی مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین میزان عبور متانول از غشا از سیستمی به شکل زیر استفاده شد. در یکی از محفظه های این سیستم متانول و در محفظه دیگر آب ریخته شد و غشا بین این دو محفظه قرار گرفت:



در فواصل زمانی مشخص از محفظه آب نمونه بردای شد و نمونه ها با استفاده از کروماتوگرافی گازی مورد شناسایی قرار گرفته و میزان متانول موجود در آنها اندازه گیری شد. نتایج به دست آمده نشان داد غشاهای ساخته شده نسبت به نفیون مقادیر بسیار کمی متانول از خود عبور می دهند ضمن اینکه آزمون های جذب آب و تعیین ظرفیت تبادل یونی نیز قابلیت غشاها را برای استفاده در پیل های سوختی متانول مستقیم تایید کرد. داده های تست کشش نیز نشان داد که غشاهای ساخته شده از استحکام مکانیکی مناسبی برخوردارند.

۶- روشهای اجرایی بکارگیری اختراع:

برای استفاده از این پلیمرها در پیل های سوختی متانول مستقیم باید به وسیله دو لایه کاتالیست و دو لایه نفوذ گاز، مجموعه الکترود غشا را ساخت. با قرار دادن تعدادی از این مجموعه ها در کنار هم یک توده پیل سوختی به دست می آید.

۷- کاربرد صنعتی:

غشاهای تهیه شده از این کوپلیمرها قابلیت استفاده به عنوان غشای پیل های سوختی دما بالا را نیز دارند. همچنین می توان از این پلیمرها برای تولید غشاهای مورد استفاده در اسمز معکوس ، ترافیلتراسیون و جدایی گاز نیز استفاده کرد.