



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 359 345**

(51) Int. Cl.:

H01M 8/10 (2006.01)

H01B 1/12 (2006.01)

C08F 26/00 (2006.01)

C08F 226/00 (2006.01)

C25B 9/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **05077932 .1**

(96) Fecha de presentación : **09.09.2002**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1643581**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **05.04.2006**

(54) Título: **Polímeros hidrófilos y su utilización en celdas electroquímicas.**

(30) Prioridad: **07.09.2001 GB 0121714**
09.01.2002 GB 0200422
09.01.2002 GB 0200421

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.05.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.05.2011

(73) Titular/es: **ITM POWER (RESEARCH) LIMITED**
22 Atlas Way
Sheffield South, Yorkshire S4 7QQ, GB

(72) Inventor/es: **Highgate, Donald James**

(74) Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a polímeros hidrófilos que son eléctricamente conductores y a su utilización en electrolizadores y celdas electroquímicas, por ejemplo, celdas de combustible.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En una celda electrolítica, el aporte de energía eléctrica da como resultado una transformación química neta. Una característica común de las celdas electrolíticas convencionales es que se requiere un aporte sustancial de energía eléctrica para llevar a cabo la reacción electrolítica a una velocidad suficiente. Este gasto de energía eléctrica reduce la eficacia de la celda.

Las celdas electroquímicas, y en particular las celdas de combustible, pueden estar en forma de un conjunto de electrodo de membranas (MEA). Los MEA de celdas de combustible de electrolitos poliméricos sólidos tienen típicamente una estructura de múltiples capas que comprende (i) una Membrana de Intercambio Protónico (PEM), (ii) un electrodo colector de la corriente, y (iii) una capa de electrocatalizador a cada lado. Una PEM funciona en virtud de los sitios catiónicos embebidos que contiene, que permiten la transmisión de aniones. Igualmente, un electrolito polimérico sólido puede contener sitios aniónicos fijos, el cual es capaz de transmitir preferentemente cationes. De este modo, las referencias a PEM más abajo no son exclusivas.

Una estructura como se describe anteriormente se monta a partir de elementos discretos, y se une en un MEA mediante el uso de calor y de presión, antes de montarla entre colectores de gas, cerrándose herméticamente toda la estructura frente a la fuga (y el paso) del gas, para formar una única celda. El procedimiento es complejo y, junto con el coste inherente de la PEM y del papel carbón recubierto con el catalizador usado habitualmente como los apartados (ii) y (iii), representa los costes principales de producción de una celda de combustible.

Una limitación del rendimiento de las celdas de combustible de PEM es la gestión del agua, a fin de que la membrana de PEM permanezca hidratada adecuadamente mientras se usa. La conversión de hidrógeno y de oxígeno en electricidad produce agua como producto, que aparece en el electrodo de oxígeno. Si la membrana ha de seguir operativa, la membrana debe tener una permeabilidad suficiente al agua para redistribuir el agua que se obtiene como producto, y evitar el secado local de la membrana. El secado conduce a un sobrecalentamiento y a un fallo catastrófico (posiblemente incluso paso de hidrógeno/oxígeno, con el potencial de fallo explosivo).

Los dispositivos de PEM funcionan en virtud sólo de las propiedades obtenidas en la membrana. En uso como un electrolizador, la adición de agua y la electricidad producen oxígeno e hidrógeno; en uso como una celda de combustible, se utilizan hidrógeno y oxígeno (o aire), y se produce electricidad.

Los materiales de PEM que existen, por ejemplo Nafion, consisten en un polímero fluorado no reticulado (esencialmente PTFE), con cadenas laterales colgantes que contienen un sitio iónicamente activo (normalmente SO_3). La hidrofiliya se proporciona mediante los sitios de SO_3 . Estos materiales se deben de mantener hidratados con agua adicional (suministrada vía un gas de combustible hidratado), a fin de que funcionen. Están disponibles como láminas delgadas, de 10 a 30 μm de grosor, para el montaje en celdas (voltaje 1 V), y de este modo en apilamientos de celdas (típicamente 100 unidades).

Un apilamiento se puede producir a partir de MEA individuales. Puesto que cada MEA se ha de producir separadamente, y la construcción del apilamiento se ha de hacer en serie, la producción de un apilamiento es laboriosa.

Se conocen polímeros hidrófilos, capaces de poseer un elevado contenido de agua. El nivel de contenido de agua determina sus propiedades. Sus propiedades eléctricas se definen por las propiedades de la disolución hidratante. Por ejemplo, ciertos materiales hidrófilos, tales como HEMA (metacrilato de 2-hidroxietilo) y MMA-VP (metacrilato de metilo-vinilpirrolidona), son bien conocidos en el campo biomédico como materiales para lentes de contacto, pero no poseen propiedades eléctricas intrínsecas. De este modo, si se hidrata en agua desionizada-destilada (DD), el polímero resultante es una buena resistencia eléctrica pero, si se hidrata en una disolución ácida o alcalina, el material es un buen conductor hasta que la disolución eléctricamente activa se elimina por lavado cuando el polímero hidratado vuelve a un sistema no conductor.

El documento US-A-4.036.788 describe hidrogeles aniónicos obtenidos mediante copolimerización de un monómero N-vinílico heterocíclico, un monómero que contiene ácido sulfónico, y un agente de reticulación. La polimerización se puede realizar en presencia de un disolvente soluble en agua, en el que los monómeros son solubles; el polímero se obtiene en forma de un organogel a partir del cual se elimina el disolvente no acuoso mediante destilación, evaporación o lavado con agua. La inmersión en agua provoca el hinchamiento, para dar un

material blando, flexible, que se puede usar para recuperar materiales básicos o catiónicos a partir de un medio acuoso, o para la liberación controlada de tales materiales.

El documento WO-A-01/49824 describe un polímero que se puede obtener polimerizando un monómero libre de grupos sulfo, un monómero que contiene grupos sulfo y, opcionalmente un agente de reticulación. Los polímeros son útiles para el tratamiento y crecimiento de celdas, y para dispositivos médicos y prótesis. Tienen una elevada relación de expansión.

Los elementos de esta memoria se han publicado antes de su fecha de prioridad. Véase, por ejemplo, Delegate Manual of the Fifth Grove Fuel Cell Symposium, 22-25 de septiembre de 1997. Estos elementos no proporcionan suficiente información para el experto normal para llevar a cabo la invención descrita a continuación.

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención se basa, al menos en parte, en el descubrimiento de que los materiales de membranas de intercambio iónico (IEM), en particular los materiales de PEM (pero incluyendo materiales catiónicos, como se describe anteriormente), se pueden producir basándose en polímeros hidrófilos (es decir, polímeros inherentemente capaces de absorber y transmitir agua a través de su estructura molecular) según la reivindicación 1. Tales materiales, modificados para que incluyan restos de ácido sulfónico u otros restos fuertemente iónicos, se pueden obtener mediante polimerización en masa a partir de un monómero inicial o de un sistema prepolimérico mediante polimerización por radiación o térmica. La polimerización se debe realizar en presencia de agua y de otro líquido, de forma que el sistema sea homogéneo.

Según un primer aspecto de la presente invención, un polímero hidrófilo que se extiende parcialmente según la reivindicación 1, capaz de hidratarse con agua, se puede obtener por copolimerización de monómeros que comprenden: un monómero que incluye un grupo fuertemente iónico; un disolvente, por ejemplo un líquido polar. El polímero resultante está preferiblemente reticulado. Un polímero o un material de IEM de la invención que no esté hidratado con agua se puede hidratar (que para el fin de esta memoria incluye cualquier grado de hidratación, incluyendo la máxima hidratación) en uso, por ejemplo en una celda de combustible en la que se produce agua.

La presente invención se refiere asimismo a material de IEM hidrófilo que comprende una matriz de un polímero hidrófilo, y, retenida en la matriz, una molécula que incluye un grupo fuertemente iónico. Una molécula iónicamente activa se puede retener en la matriz mediante impedimento estérico y/o enlace químico. El polímero puede estar reticulado.

La introducción controlada de sitios eléctricamente activos da como resultado materiales que son tanto autohidratantes como eléctricamente conductores en agua pura. Tales materiales se pueden usar como membranas electroquímicas, y también tienen propiedades que los hacen adecuados para uso en biosensores y en dispositivos electroópticos.

La capacidad para producir materiales de IEM, mediante polimerización *in situ*, permite una ruta de una etapa para la producción de apilamientos. Además, es posible producir un sistema de electrodo de polímero de material compuesto, en el que un separador polimérico interpenetra y extiende la superficie específica activa del electrodo o del sistema catalítico del electrodo.

Según un segundo aspecto de la presente invención, un MEA para una reacción electroquímica comprende electrodos y una IEM, por ejemplo, una PEM, en la que el conjunto contiene un canal definido para la transmisión de un componente de reacción líquido o gaseoso hacia un electrodo y/o desde el mismo. El conjunto puede comprender asimismo un catalizador para la reacción, que preferentemente esté en contacto con el canal.

Si cada uno de dos o más agentes reaccionantes es un líquido o un gas, se pueden proporcionar canales adicionales. Cada canal puede estar total o parcialmente dentro de la membrana. Por ejemplo, puede estar definido por la membrana y una matriz circundante o un material soporte.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Las Figuras 1A y 1B ilustran etapas en procedimientos conocidos y nuevos, respectivamente, para preparar MEA de material compuesto.

Las Figuras 2A-2D, respectivamente, ilustran productos de la invención que tienen parámetros del sistema controlables.

Las Figuras 3-5 ilustran esquemáticamente formas de realización del segundo aspecto de la invención.

La Figura 6 es una gráfica de la conductancia e IEC como funciones de la composición polimérica.

La Figura 7 es una gráfica de IEC y de la absorción de agua como funciones de la densidad de reticulación.

La Figura 8 es una sección transversal de un producto que materializa la invención.

Las Figuras 9 y 10 son gráficas del voltaje de la celda frente a la corriente para productos que materializan la invención.

La Figura 11 muestra el comportamiento de la polarización de un cMEA que materializa la invención, y que funciona como una celda de combustible.

La Figura 12 es una gráfica del voltaje frente al transcurso del tiempo para un cMEA que materializa la invención y que funciona como una celda de combustible a una corriente constante de 10 mA.

DESCRIPCIÓN DE LAS FORMAS DE REALIZACIÓN PREFERIDAS

Los copolímeros hidrófilos se pueden formar mediante la polimerización en disolución de una mezcla monomérica que comprende típicamente:

- (a) un comonomero hidrófobo/estructural, tal como MMA, AN (acrilonitrilo), poliamida o TRIS, y
- (b) un comonomero hidrófilo pero no necesariamente eléctricamente activo, tal como VP, HEMA, etc.

La presencia de los monómeros tanto hidrófilo como hidrófobo permite el control de las propiedades eléctricas separadamente de las propiedades hidráulicas, como puede ser apropiado para los requisitos separados de una membrana y de la interfase membrana/catalizador/electrodo. Las cantidades relativas de estos monómeros permite una capacidad de hinchamiento controlada, y permite que el producto sea rígido, o sólido y elástico.

Los materiales reticulados se pueden formar usando irradiación γ o irradiación térmica. Por ejemplo, se puede usar radiación ionizante, por ejemplo radiación gamma de 90 MeV a partir de una fuente de Cobalto 60, en cuyo caso no es necesario añadir ningún agente de reticulación. No obstante, es posible controlar las propiedades del material final mediante la adición de:

- (c) un agente de reticulación química, tal como metacrilato de alilo o dimetacrilato de etilenglicol, y
- (d) un iniciador químico, tal como AIBN (azoisobutironitrilo) o azobisciclohexanocarbonitrilo.

Si el material se va a iniciar y reticular térmicamente, entonces los componentes (c) y (d) anteriores se hacen esenciales para el procedimiento.

La presente invención se refiere a la conversión de tales materiales hidrófilos en sistemas eléctricamente activos, catiónicos o aniónicos, mediante adición de:

- (e) una molécula eléctricamente activa retenida dentro de la matriz del polímero hidrófilo; o
- (f) un comonomero eléctricamente activo.

El comonomero eléctricamente activo se puede basar en un ácido, por ejemplo un ácido sulfónico (SO_3), un ácido fosfórico o fosfónico, o en una base o álcali, por ejemplo un compuesto que proporciona iones OH tal como KOH, NaOH o hidróxido amónico, o cloruro de vinilbenciltrimetilamonio. El monómero preferido es ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AMPS), ácido estirenosulfónico (SA), ácido vinilsulfónico (VA) o SOMA. También es posible que el componente (a) o (b) se pueda modificar de forma que también funcionen como componente (f).

Una molécula (e) eléctricamente activa se puede retener en la matriz mediante impedimento estérico, una alternativa a, o además de, un enlace químico. La adición de un líquido de hinchamiento (por ejemplo, alcohol etílico) al polímero hidrófilo puede provocar un hinchamiento superior a con agua. Las moléculas iónicamente activas disueltas en el líquido de hinchamiento se intercambiarán por agua mediante difusión y el polímero se contraerá, atrapando de ese modo a las moléculas en la matriz. Tal efecto se observa con un copolímero de MMVA-VP 50:50 y moléculas iónicas disueltas en alcohol etílico.

Se pueden introducir en la matriz, usando este método, uno o más tipos de moléculas iónicamente activas. La activación subsiguiente del material mediante irradiación con rayos gamma puede provocar una reacción entre las moléculas introducidas, para formar una molécula más grande que las atrapadas mediante impedimento estérico, y/o una reacción de unión de una molécula introducida con la matriz polimérica.

En un electrolito polimérico sólido como se usa en cualquier forma de sistema de PEM, la conducción iónica (C_i) debe ser mucho superior a la conducción electrónica (C_e). Es deseable una relación de C_e/C_i menor que 0,1 para un funcionamiento con éxito.

Un producto de la invención se puede producir mediante polimerización de los monómeros y agua u otro líquido en el que el componente (f) es soluble y con el que son miscibles los otros componentes. La implicación del agua no está totalmente comprendida, pero, como una disolución ácida o alcalina, aparentemente actúa como un comonomero y media la introducción de los restos ácido o alcalino en la estructura polimérica reticulada. Después de la polimerización, se puede eliminar parte o toda el agua, pero la rehidratación no da necesariamente el producto obtenido antes de secar.

Las consideraciones que se deben dar a los materiales incluyen su hidrofilia, para el control de la permeabilidad del agua y de gases independiente de las propiedades eléctricas, y su reticulación, para la estabilidad; el uso de ácido sulfónico, ácido fosfórico, etc.; el uso de cadena lateral alcalina para celdas de combustible alcalinas; y el uso de agua o alcohol para portar el resto eléctricamente activo al polímero, actuando (inesperadamente) la disolución polar como un comonomero. Como el polímero, se prefiere AN-VP más AMPS, pero otras combinaciones de monómeros adecuadas incluyen MMA-VP; MMA-HEMA; perm con AMPS < VSA < SSA < TSA etc.

A fin de producir un polímero consistente, homogéneo e isotrópico, los componentes individuales deberían ser solubles entre sí, o mutuamente miscibles. A título de ejemplo, los restos que contienen ácido sulfónico generalmente no son solubles en otros comonomeros preferidos. Se ha encontrado que una ruta eficaz para introducir el componente de ácido sulfónico en la mezcla monomérica final es disolver el ácido en agua (o alcohol u otro líquido polar adecuado), e incorporar la disolución en la mezcla monomérica. El contenido de SO_3 final (y por lo tanto las propiedades eléctricas) dependen, entre otros, de la solubilidad del resto de ácido sulfónico en agua, de la capacidad de los otros comonomeros para ser miscibles con una fracción volumétrica dada de disolución ácida, y de la estabilidad de la mezcla resultante y de su capacidad para polimerizarla.

Se ha encontrado que los sistemas de AN-VP son miscibles con fracciones volumétricas significativas de ácido acuoso. Una disolución acuosa que contiene hasta 50% de la mezcla monomérica final se puede usar eficazmente como comonomero.

Cuando se expone a radiación gamma, la mezcla monomérica se puede hacer viscosa, y después formar una masa reticulada sólida pero elástica, por ejemplo a dosis totales de 0,1 a 3,0 Mrad.

Como una alternativa a la polimerización de los monómeros directamente hasta el polímero deseado, primero se puede formar un prepolímero, por ejemplo (i) mediante irradiación con rayos gamma, usando una dosis total baja (típicamente < 0,05 Mrad, y una velocidad de dosis de ~0,01 Mrad/hora), o (ii) mediante irradiación con rayos UV en presencia de un iniciador de UV adecuado, por ejemplo 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona. El prepolímero (que es relativamente fácil de manipular) se puede convertir entonces en una forma reticulada sólida final mediante el uso subsiguiente de (iv) irradiación gamma adicional, por ejemplo hasta una dosis total de 1,0 a 3,0 Mrad, o (v) polimerización térmica en presencia de un iniciador adecuado, por ejemplo AIBN o azobisciclohexanocarbonitrilo.

Los materiales finales típicamente ya están parcialmente prehidratados, conteniendo una cantidad significativa de agua como comonomero inicial, y de este modo la expansión hasta la hidratación completa no da como resultado el grado adicional de expansión normalmente asociado con los materiales de IEM. Esto reduce significativamente el esfuerzo de la hidratación y la deslaminación consiguiente entre la IEM y las estructuras de catalizador/electrodo que normalmente están asociados con MEA a base de Nafion.

Algunas consideraciones que se deben hacer al método de polimerización incluyen:

- (a) el efecto de la temperatura sobre la polimerización, por ejemplo usando iniciadores químicos para evitar la espumación, y/o usando irradiación gamma cuando la refrigeración del monómero permite el control de la reología y la solubilidad de cualquier material adyacente;
- (b) el uso de una etapa, que usa radiación térmica, UV o gamma, o el uso de dos etapas vía un prepolímero que usa reacción térmica/térmica; gamma/gamma; térmica/gamma; gamma/térmica o UV, etc.; y
- (c) el control reológico de las propiedades de la mezcla monomérica o del prepolímero para potenciar el proceso de llenado, y el control de la humectación/penetración del catalizador o del papel de electrodo cuando se use.

Las consideraciones que se deben hacer a la conversión/producción de un apilamiento de membrana/MEA/celda incluyen:

- (a) el uso de radiación gamma, en una etapa a partir de monómeros;

- (b) el uso de iniciadores térmicos, en una etapa a partir de monómeros, para evitar burbujas;
- (c) el uso de dos etapas, vía un prepolímero, para el control de la reología o para propiedades de interfase especiales.

Se puede usar un “proceso de cera perdida” (que incluye el uso de hielo), por ejemplo para evitar la inundación de los colectores. Se pueden usar polímeros que recuperan la forma para el colector o el MEA. Se pueden proporcionar revestimientos que se pelan, sobre la malla del electrodo, para definir la “membrana”.

Es deseable que el polímero usado en esta invención deba mostrar valores máximos de conductancia y de IEC a cualquier absorción dada de agua. La absorción de agua en el equilibrio determina la expansión del volumen en la hidratación, y de este modo determina las propiedades mecánicas y la probabilidad de que cualquier MEA de material compuesto resultante fracasará por deslaminación en la hidratación, o en un cambio de la hidratación.

Otra propiedad deseable del polímero es que la absorción de agua, las propiedades eléctricas y las propiedades mecánicas/hidráulicas se puedan controlar independientemente. Los materiales preferidos permiten que se varíen de forma controlable los valores de IEC y de conducción, por ejemplo en un factor de 2, mientras que se controla simultáneamente la absorción de agua en un intervalo de 3 (desde 30% hasta 85% por fracción de peso húmedo).

Un ejemplo de un procedimiento adecuado para la selección del monómero principal comprende formular muestras usando (AN o MMA o PA) + VP + (cada uno de AMPS, VS, SA, y SOMA) en cada una de dos concentraciones de ácido sulfúrico. Estas muestras se prepararon usando metacrilato de alilo como agente de reticulación, y se polimerizaron mediante irradiación con rayos gamma. Se examinaron para determinar la conductancia en agua DD, las propiedades mecánicas, y la absorción de agua. Mediante este procedimiento, el espectro inicial de las posibles formulaciones (24 en total) se redujo a los sistemas más preferidos, basados en AN + VP + AMPS, que se usarán más abajo sólo con fines ilustrativos. Las razones principales para la selección de AN + VP + AMPS fueron, en primer lugar, que el sistema demostró valores de conductancia eléctrica mayores que cualquier otra combinación de monómeros, probablemente debido a los excelentes límites de miscibilidad para los monómeros y las disoluciones a base de agua del o de los ácidos sulfónicos, y en segundo lugar debido a las propiedades mecánicas. En todos los casos, las propiedades mecánicas (resistencia a la tracción y resistencia al desgarro) son funciones de la absorción de agua del polímero en el equilibrio (aumentando la elasticidad y disminuyendo la resistencia a la tracción cuando aumenta la absorción de agua), pero se encontró que el uso de AN proporciona la mayor resistencia a la tracción y al desgarro como función del contenido de agua.

Como es de esperar, se encontró que las propiedades eléctricas, cuando se hidrata en agua DD, eran directamente dependientes de la concentración de los sitios de SO_3 en el polímero. En la práctica, los restos de ácido sulfúrico no fueron solubles en los monómeros principales, y se introdujeron en el sistema disolviendo el material en agua y añadiendo ésta a la mezcla de AN + VP. El límite máximo de la concentración de SO_3 se estableció por lo tanto mediante los límites de miscibilidad de agua + SO_3 + monómero antes de que se produjera la separación o deposición de los componentes. Un límite satisfactorio se pudo lograr cuando se usa AN.

Se encontró que la absorción de agua en el equilibrio (en agua DD) depende de tres parámetros: (a) la concentración de la entidad hidrófila principal VP; (b) la concentración de SO_3 que actuó como una entidad hidrófila adicional y aditiva con el VP; y (c) la concentración de agente de reticulación metacrilato de alilo (AMA). La absorción de agua en el equilibrio aumentó con el aumento de la concentración de VP, con el aumento de la concentración de SO_3 , y con la disminución de la concentración del agente de reticulación.

Las consideraciones que se pueden hacer para mejorar las interfases electrodo/catalizador/membrana incluyen:

- (a) la inclusión de catalizador durante la polimerización (catalizador integral);
- (b) la inclusión de fibra de carbono durante la polimerización (electrodo integral);
- (c) la inclusión de catalizador/electrodo de material compuesto, en la membrana;
- (d) el uso de superficies extendidas, lo que puede permitir la optimización de la superficie del catalizador/electrodo/ionómero diferentemente en cada lado de una celda de combustible o de un electrolizador.

Como se indicó anteriormente, la presente invención permite la producción de estructuras de material compuesto (que comprenden electrodo-catalizador-membrana-catalizador-electrodo) mediante un procedimiento de una etapa. Esto representa apartarse significativamente de cualquier ruta de producción existente. Si se usa un electrodo-catalizador de papel de carbón existente, el monómero o el sistema de prepolímero puede penetrar en él y

reducir la transmisión gaseosa a la capa de catalizador; a fin de reducir cualquier efecto secundario, el material a base de papel debe ser tan fino como sea posible, por ejemplo papel de carbón ETEK TPGH-030, que contiene 0,35 mg/cm² de platino.

La producción de una única unidad de una celda de combustible de material compuesto comprende preferiblemente la construcción, como un “molde”, del conjunto del sistema de dos electrodos revestidos con el catalizador, dejando un espacio para la membrana, y la introducción de la “membrana” como un polímero/prepolímero, después de lo cual un único procedimiento de irradiación completa el procedimiento de producción. Esto se muestra en forma de diagrama en la Figura 1B, que muestra, en orden, una cavidad 11 entre los electrodos con catalizador como paredes 12; el llenado de la cavidad con líquido monomérico hidrófilo 13 y su irradiación; y la “membrana” 14 polimerizada resultante, que forma una celda integral, en una etapa. Esto se debe de comparar con el procedimiento convencional, mostrado en la Fig. 1A, que comprende, en orden, la aplicación separada de catalizador a los electrodos 15 y al material de PEM 16; el montaje y el alineamiento de los materiales; y el sellado, calentamiento y compresión para obtener el contacto del catalizador con el electrodo.

Debido a que los materiales se polimerizan en disolución (o prepolímero), ofrecen un número de rutas de producción alternativas. Para una membrana acabada, incluyen:

- (a) usar un refuerzo de fibra (1D o 2D), para controlar la expansión 1D o 2D en la hidratación final;
- (b) someter a esfuerzo previo no reforzado pero biaxial, para controlar la expansión y evitar la deslaminación cuando se monta en contacto con las estructuras de catalizador/electrodo;
- (c) incorporar un catalizador y/o una fibra de carbono en las capas de la superficie, para formar una interfase gaseosa químicamente activa y eléctricamente conductora, un MEA efectivamente acabado pero que no depende de las estructuras de catalizador/electrodo convencionales; y
- (d) moldear la superficie del polímero frente a una superficie “con textura”, para producir una superficie reaccionante de polímero/catalizador de superficie específica extendida y posiblemente de comportamiento mejorado.

Se debe hacer referencia a la Fig. 2: la Fig. 2A muestra un polímero simple 21 de la invención; las Figs. 2B y 2C muestran el polímero con el catalizador 22 distribuido, en un único lado y en los dos lados; y la Fig. 2D muestra adicionalmente un electrodo 23. El electrodo puede estar impregnado total o parcialmente con el material hidrófilo.

Para un MEA acabado que usa papel de electrodo con catalizador convencional, las rutas incluyen:

- (a) un procedimiento de una etapa a partir de monómeros que usa irradiación gamma, como se muestra en la Figura 1;
- (b) un procedimiento de una etapa a partir de monómeros que usa iniciadores térmicos; y
- (c) una etapa de prepolímero para el control de la reología o de propiedades de interfase especiales.

Para un MEA de material compuesto, en el que la membrana se forma *in situ* en el espacio entre (y de este modo en contacto con) los elementos del catalizador y del electrodo, las rutas de una etapa incluyen:

- (a) la polimerización de un monómero o prepolímero líquido;
- (b) la polimerización de un monómero o prepolímero en disolución en un soporte adecuado;
- (c) un procedimiento de polimerización en disolución;
- (d) moldear un polímero líquido en disolución, con extracción del disolvente para depositar el polímero;
- (e) la introducción de un polímero adecuado como un polvo, comprimiéndose o sinterizándose el polvo; y
- (f) la introducción de un polímero adecuado en su estado fundido, solidificando el material cuando el MEA vuelve a su temperatura de funcionamiento normal.

Estos procedimientos para producir un MEA no están limitados a sistemas paralelos planos. Un material de membrana de material compuesto formado mediante el método (e) se puede impregnar con un material que proporciona o mejora las propiedades de transporte iónico y/o hidráulicas. El impregnante puede ser eficaz según se introduce, o después de que se haya polimerizado, reticulado o gelificado con el material de membrana. Un MEA de material compuesto también se puede fabricar combinando dos “medias” celdas de un solo lado, en el grosor de la membrana. Esto se puede lograr usando un procedimiento de polimerización adicional.

Para un apilamiento de múltiples celdas acabado, las rutas de producción incluyen cualquiera de los métodos (a) a (g) para un MEA de material compuesto, y también:

- (a) un procedimiento de una etapa a partir de monómeros que usa irradiación gamma, según se muestra en la Figura 1;
- (b) un procedimiento de una etapa a partir de monómeros que usa iniciadores térmicos; y
- (c) un procedimiento de dos etapas vía prepolímeros, para el control de la reología o de propiedades de interfaz especiales.

Nuevamente, el procedimiento no está limitado a sistemas paralelos planos.

Al preparar un apilamiento de múltiples celdas, puede ser deseable evitar que los monómeros inunden la estructura colectora de gas (lo que evitaría que el apilamiento de celdas funcionase). Como una alternativa al uso de un material de bloqueo convencional, se puede usar un material hidrófilo sometido a un esfuerzo previo, para bloquear los pasos colectores, un material que se recuperará hasta una forma que se puede retirar (polvo sinterizado o cambio de forma). Como alternativa, se podría usar un material de recuperación "inteligente" metálico o plástico, para construir el propio colector. La celda se puede obtener y rellenar con monómero, y se puede polimerizar para formar la membrana, después de lo cual el material del colector se activa para regenerar los pasos gaseosos.

Una membrana de un dispositivo de MEA puede comprender una matriz de un polímero hidrófilo que es eléctricamente inactivo, pero que contiene una especie fuertemente iónica retenida en la matriz; esto confiere una actividad eléctrica global al material de membrana.

A título ilustrativo, un MEA de material compuesto se puede formar entre dos placas de PTFE suaves, manteniéndose la separación entre los electrodos mediante el uso de una intercapa de poliéster porosa en forma tejida o no tejida, escogida para ser inerte con respecto a los monómeros usados. La mezcla monomérica se introduce entonces en el espacio (en una atmósfera de nitrógeno), rellenando el material separador, y la celda se comprime para definir el grosor de la estructura. El molde se coloca en un exceso de monómero y se irradia, por ejemplo mediante un procedimiento de dos etapas (tasa baja de dosis, y después tasa elevada de dosis hasta la terminación).

La capa de poliéster mantiene la separación de los dos electrodos de papel durante el llenado y la polimerización. Además, debido a que los materiales hidrófilos normales se expanden isotrópicamente en la hidratación, la introducción de tal refuerzo es extremadamente eficaz controlando la expansión del área de la membrana polimérica hidrófila en la hidratación. De este modo, aunque el material se expande, el efecto es el de aumentar el grosor de la membrana reforzada, en lugar de su área. Esto es eficaz evitando la deslaminación del sistema de material compuesto durante la hidratación, antes de sujetarlo y contenerlo entre las placas del aparato de ensayo de la celda de combustible.

Esta ruta de producción proporciona una estructura de electrodo-membrana-electrodo de material compuesto, interpenetrada con el material de membrana, que, cuando se expande más allá del área de los electrodos, forma un cierre hermético a gas eficaz cuando se sujeta entre los colectores de un aparato de ensayo de celdas de combustible.

Se pueden formar burbujas en el material compuesto (normalmente con el reforzamiento del poliéster. Este problema se puede minimizar sometiendo a ultrasonidos el molde después de llenarlo, y usando el procedimiento de polimerización de dos etapas, que sirve para minimizar la elevación de temperatura durante la polimerización. Los MEA se pueden hidratar completamente y ensayar antes de la instalación en una celda de combustible, usando nitrógeno para asegurarse de que no hay ninguna posibilidad de paso de gas.

En el segundo aspecto de la invención, la presencia de pasos de transmisión en el conjunto permite que un componente de reacción entre en un contacto más eficaz con el electrodo o electrodos, y también con cualquier catalizador. Los pasos se pueden crear mediante inserciones de "material inteligente" o "de cera perdida" moldeadas en la membrana, y tienen una sección transversal preferiblemente circular. El conjunto también puede comprender estructuras colectoras discretas que definen sus límites físicos, y se puede incrustar un paso tanto en la membrana como en los límites físicos del conjunto. El electrodo y cualquier material catalítico se pueden revestir en los pasos reaccionantes después de su formación, o se pueden colar en una superficie del paso durante un procedimiento de "cera perdida" o de "material inteligente".

Se puede usar un material flexible, por ejemplo un material plástico, para definir el borde del MEA, y para proporcionar una separación eléctrica y/o gaseosa. Se puede usar un tejido de carbón como electrodo, y el tejido se puede impregnar con una capa de catalizador. En una celda de combustible, en la que los agentes reaccionantes son hidrógeno y oxígeno, el catalizador es típicamente platino. De forma similar, un electrolizador para la electrolisis

de agua generalmente comprende un electrodo de platino. Cuando un electrodo se autosoporta o se soporta mediante una estructura de "cera perdida", entonces se pueden moldear múltiples celdas, puesto que la propia membrana forma la estructura dentro de la cual se forman las celdas.

El material de membrana comprende preferiblemente un polímero que incluye un grupo fuertemente iónico, tal como se describe anteriormente.

En las Figuras 3 a 5 se muestran formas de realización de la presente invención que contienen un canal. Las características comunes para cada una de estas formas de realización son un electrodo 32 (típicamente de fibra de carbono, impregnada con una capa de catalizador), y una membrana 36 de intercambio iónico moldeada.

La Figura 3 representa un conjunto en el que se usa un material plástico flexible 31 (por ejemplo polietileno) para definir el borde del conjunto, definiéndose la separación mediante un saliente 34 de un límite en un rebaje 35 correspondiente, en el límite opuesto. Los agentes reaccionantes se transmiten separadamente a través de los canales 33a y 33b; un agente reaccionante es alimentado a través de los canales 33a, el otro a través de los canales 33b. El escalonamiento de los pares de canales 33a y 33b da como resultado un aumento de la superficie específica del electrodo en comparación con la de los conjuntos de electrodos planos convencionales.

La Figura 4 muestra un conjunto en el que el agente reaccionante es oxígeno en una atmósfera 41. En este caso, uno de los miembros de unión mostrados en la Figura 3 se ha sustituido por un material 42 permeable a gases, para potenciar la transmisión de oxígeno a la interfaz de reacción. El otro agente reaccionante se transmite a través de los canales 43.

La Figura 5 muestra electrodos 32 soportados mediante una estructura de "cera perdida". Los agentes reaccionantes se alimentan a través de canales 33a y 33b como en la Figura 3. En este ejemplo, se moldean en la membrana cuatro celdas individuales, definiendo las regiones de las membranas entre celdas individuales tres celdas adicionales. Si el conjunto es una celda de combustible, entonces la corriente de salida procedente de la conexión 51 de la celda es equivalente a la de siete celdas individuales.

Los siguientes Ejemplos ilustran la invención.

Las abreviaturas y materiales usados en este documento son:

monómeros hidrófobos:

metacrilato de metilo (MMA)
acrilonitrilo (AN)
metacriloxipropiltris(trimetilo)ilano (TRIS)
metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo (TRIF)

monómeros hidrófilos:

ácido metacrílico (MA)
metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA)
acrilato de etilo (EA)
1-vinil-2-pirrolidinona (VP)
éster 2-metílico del ácido propenoico (PAM)
ftalato de monometacrililoiloxietilo (EMP)
metacrilato de sulfatoetilo amónico (SEM)

restos $-\text{SO}_3\text{H}$:

ácido toluenosulfónico (TSA)
ácido 1-metil-1-bencimidazol-2-sulfónico
sal sódica del ácido isetiónico
sal sódica del ácido 1-hexanosulfónico
ácido hidroxilen-O-sulfónico

monómeros que contienen sitios de ácido sulfónico para la copolimerización

ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AMPSA)
ácido vinilsulfónico (VSA)
ácido estirenosulfónico (SSA)
metacrilato de 2-sulfoetilo (SOMA)
sal sódica del metacrilato de 3-sulfopropilo (SPM)

EJEMPLO 1**Materiales**

El monómero de mezcla acrilonitrilo-vinilpirrolidona (AN-VP; 1:1) se adquirió purificado, y se usó tal cual se compró.

El metacrilato de metilo (MA) (99% Aldrich) se destiló antes del uso.

La 1-vinil-2-pirrolidinona (VP) (99% Aldrich) se congeló y se usó al descongelar.

El agente de reticulación usado fue metacrilato de alilo (AMA) (98% Acros).

El ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AM) (99%), el ácido vinilsulfónico (sal sódica, disolución al 25% en peso en agua) (VSA), y la sal sódica hidratada del ácido 4-estirenosulfónico (SSA) se adquirieron en Aldrich.

El metacrilato de sulfopropilo sódico se sintetizó según el documento US-A-1.299.155.

Formulaciones

Se prepararon ocho disoluciones diferentes de diversas composiciones de AM, AMA y AN-VP en agua desionizada (DDW), según se muestra en la Tabla 1.

TABLA 1

Muestra	Peso de los componentes (g) y %								
	AM	%	DDW	%	AMA	%	AN-VP	%	Total
OR	30	14,15	30	14,15	2	10,94	150	70,8	212
1-1,5AOR	3	18,6	3	18,6	0,13	0,82	10	62	16,13
2-1,5A6X	3	17,86	3	17,86	0,8	4,75	10	59,5	16,8
3-1,5A8X	3	17,58	3	17,58	1,06	6,24	10	58,6	17,06
4-1,5A10X	3	17,31	3	17,31	1,33	7,67	10	57,7	17,33
5-2aOR	4	22,06	4	22,06	0,13	0,73	10	55,2	18,13
6-2A4X	4	21,58	4	21,58	0,53	2,87	10	54	18,53
7-2A8X	4	20,98	4	20,98	1,06	5,58	10	52,5	19,06
8-2A10X	4	20,69	4	20,69	1,33	6,88	10	51,7	19,33

Preparación de monómeros para polimerización mediante radiación

Los diversos ácidos sulfónicos se disolvieron en agua destilada antes de añadirlos a AN-VP (1:1). Después se añadió AMA a la mezcla, y se agitó. Las disoluciones se introdujeron en celdas de aluminio forradas con PTFE y selladas herméticamente, o en un recipiente con planchas de plástico.

Los monómeros se introdujeron en la celda con la plancha inferior plana sobre la superficie, y se introdujeron desde la parte superior hasta que el monómero alcanzó la parte superior. Después se colocó la plancha de la parte superior sobre la plancha inferior rellena, y se usaron abrazaderas G para asegurar a las dos planchas juntas. Las planchas se colocaron entonces boca arriba en un baño ultrasónico para eliminar las burbujas en el sistema, durante 30 minutos, antes de la exposición a radiación gamma, en posición vertical hacia arriba. Un MEA se fabricó *in situ* colocando una pieza de material no tejido saturado con monómero entre dos electrodos entre dos planchas, antes de la irradiación.

Detalles de la irradiación

La irradiación de una sola etapa se realizó durante 20 horas, a una tasa de dosificación de 0,125 Mrad/h, hasta una dosis total de 2,50 Mrad.

También se usó la irradiación en dos etapas. Cuando la fórmula fue OR, la irradiación inicial duró 29 horas a 0,01 Mrad/h (= 0,29 Mrad), seguido de una segunda dosis, durante 80 horas, a 0,03 Mrad/h (= 2,40 Mrad). Cuando la fórmula fue 1,5 OR, la primera dosis duró 20 horas a 0,01 Mrad/h (= 0,25 Mrad), y la segunda dosis duró 6,83 horas a 0,03 Mrad/h (= 1,7075 Mrad).

Durante esta irradiación, puesto que la muestra estaba tan próxima a la fuente, el recipiente se hizo girar 180° aproximadamente a mitad de camino. Esta irradiación fue ligeramente inferior a la que normalmente se dio a

muestras previas, a aproximadamente 2,5 Mrad.

Absorción de agua

Se sumergieron secciones de la membrana en agua desionizada durante 24 h a temperatura ambiente, se secaron con papel secante para eliminar el agua de la superficie, y se pesaron. Las membranas se secaron entonces en un horno de vacío a 60°C hasta un peso constante. La absorción de agua se puede determinar usando $[(M_h - M_d)/M_h] \times 100\%$, en la que M_h y M_d son las masas de la membrana hidratada y seca, respectivamente.

Medida de la capacidad de intercambio iónico

Las muestras de la membrana se hidrataron en disolución de HCl (0,1 M) (50 ml) a temperatura ambiente durante 24 h. Las muestras se secaron entonces con una tela, y se colocaron en NaOH (0,1 M) (50 ml), y se permitió el intercambio durante 24 h. Después se valoraron tres alícuotas (10 ml) de esta disolución de NaOH frente a HCl (0,1 M). Como indicador, se usó fenolftaleína. Las muestras se secaron entonces nuevamente con una tela, y se volvieron a colocar en HCl (0,1 M) (50 ml) toda la noche antes de que las muestras se colocaran en un horno de vacío a 110°C durante 8 horas y se enfriaran en un secador.

La IEC se calculó según lo siguiente:

$$\text{Molaridad de NaOH después del intercambio} = [(\text{Molaridad de HCl}) \times \text{valoración media}] \div 10$$

$$\text{Cambio en la molaridad (X)} = (\text{Molaridad de NaOH antes del intercambio}) - (\text{Molaridad de NaOH después del intercambio})$$

$$100 \text{ ml contienen (X) moles de Na}^+$$

$$50 \text{ ml contienen (X/1000) } \times 50 \text{ moles de Na}^+ = Y$$

$$Y \text{ moles de iones de Na}^+ \text{ se intercambiaron con Z gramos de membrana seca}$$

$$\frac{Y}{Z} = \text{moles de Na}^+ \text{ por gramo} = \frac{Y}{Z \times 1000} \text{ A miliequivalentes por gramo de membrana seca}$$

Medidas de resistencia en diferentes condiciones y conductividad

La resistencia de la membrana hidratada se midió en una celda a temperatura ambiente usando un óhmmetro modelo PM 6303 RCL de Phillips. Las muestras se secaron con una tela, después se revistieron con una capa fina de gel de electrodo y se colocaron entre los electrodos secos que también se revistieron con una capa fina de gel de electrodo. Su conductividad se calculó entonces a partir de su grosor y su área (1 cm x 1 cm).

También se midió la resistencia de las muestras hidratadas (discos de 1,8 cm de diámetro; 2,54 cm²), usando un analizador de impedancia Solarton SI 1260.

Se han ensayado los materiales que abarca la invención para determinar:

- (a) la absorción de agua en el equilibrio mediante medios gravimétricos, y midiendo la relación de expansión lineal de muestras de tamaño seco conocido;
- (b) la permeabilidad a gases usando una sonda de oxígeno coaxial diseñada para uso con membranas biomédicas (ISO 9913 Parte 1). Aunque es un método bien consolidado para materiales hidrófilos convencionales, los materiales que contienen ácido sulfónico hacen difícil la obtención de medidas exactas. Sin embargo, se establecieron valores de transmisión de gases dentro del 15% de los valores para materiales hidrófilos convencionales de absorción de agua comparable, y se consideraron razonables a la vista de las dificultades de la medida;
- (c) la conductividad térmica, medida en el estado completamente hidratado usando el aparato para medir la conductividad térmica transitoria rápida, descrito en ERA Report 5231 (1969) por G. Mole. Se encontró que los valores de la conductividad eran función de la absorción del agua, aumentando desde 0,45 W/m.K para un material con una absorción del agua del 55% (equivalente a 78% de la conductividad del agua) hasta 0,58 W/m.K para un material de una absorción de agua del 85% (equivalente a 95% de la conductividad de agua pura);
- (d) la capacidad de intercambio iónico, que se lleva a cabo en (i) muestras de material obtenidas como bloques e irradiadas en paralelo con los materiales de membrana, y (ii) muestras de material de membrana tomadas

a partir del material “sobrante” más allá del propio MEA (véase más abajo). Las muestras del material se hidrataron en disolución de HCl (0,1 M) durante 24 horas. Las muestras se colocaron entonces en NaOH (0,1 M) durante otras 24 horas para el intercambio, y la disolución de NaOH resultante se valoró frente a HCl;

- (e) la estabilidad térmica, usando análisis termogravimétrico (TGA) y lavado en la hidratación. Se encontró que los materiales eran notablemente estables al calentarlos, cuando se comparan con Nafion: perdiendo el copolímero de AN-VP-AMPS sólo 4% de su masa a 150°C (comparable con Nafion), mientras que retiene un notable 42% incluso a 800°C (el residuo para Nafion 0 a temperaturas por encima de 500°C).

A fin de evaluar los valores de conductancia y de IEC, se irradió una muestra adicional de la mezcla monomérica usada en el MEA, durante la producción del MEA. Se encontró que los materiales de AN-VP-AMPS tienen valores de IEC en el intervalo comprendido entre 2 y 3, dependiendo de la ruta de fabricación precisa, que corresponden a un peso equivalente en el intervalo comprendido entre 300 y 400. Esto no es desfavorable frente a Nafion, para el cual la IEC fue 0,91 y el peso equivalente 1100.

Los MEA se hidrataron completamente en agua DD, y se instalaron en la celda usando la periferia de la propia membrana como el cierre hermético a presión. De este modo, la instalación de los MEA fue inusualmente simple, y se disponía de un voltaje de circuito abierto (OCV) estable a los 30 segundos de aplicar los gases de trabajo. El procedimiento de ensayo implicó ajustar la corriente (vía una carga electrónica) y medir el voltaje de la celda resultante. El OCV se volvió a medir al final de cada secuencia de ensayo para asegurarse de que el MEA no había sufrido serios problemas de deslaminación o degradación durante el ensayo.

En resumen, los materiales se han formulado usando vinil-SA, estireno-SA, y de forma muy importante 2-acrilamido-2-metil-1-propano-SA, y se ha encontrado que las conductividades son comparables o mejores que Nafion, como se muestra en la Figura 6. Además, el uso de agentes de reticulación permite controlar la absorción final de agua de forma separada de las propiedades eléctricas, como se muestra en la Figura 7.

Debido a que la relación de expansión y a que las propiedades mecánicas e hidráulicas dependen fuertemente de la absorción de agua en la hidratación, el control de los parámetros expuestos anteriormente demostró ser muy eficaz a la hora de determinar y controlar de forma reproducible las propiedades de los materiales resultantes. Esto se muestra en la Figura 7, en la que los valores de IEC para un intervalo de formulaciones de polímero a base de AN + VP + AMPS se representan como funciones del contenido de agua en el equilibrio y de la cantidad de AMA usada. Está claro que es posible proporcionar un material que tiene un valor dado de IEC a lo largo de un amplio intervalo de absorción de agua (y por tanto de relación de expansión, propiedades mecánicas y permeabilidad al agua), si así se requiere mediante cualquier aplicación específica.

La Figura 8 es una foto de SEM de una sección transversal a través del borde de un MEA de material compuesto en estado seco, que muestra el refuerzo 81, dos papeles de electrodo 82, el catalizador 83 y el material de membrana 84 que se extiende más allá del área del electrodo para proporcionar un cierre hermético a gases integral.

Los resultados mostrados en la Figura 9 (usando un separador no tejido) y en la Figura 10 (usando un separador tejido) demuestran claramente que los MEA de material compuesto obtenidos mediante el procedimiento de producción de una sola etapa funcionaban eficazmente como sistemas de PEM. La línea discontinua en cada caso muestra el resultado de un MEA construido convencionalmente pero que usa una membrana de AN-VP-AMPS, es decir comprimiendo simplemente una membrana sencilla entre papeles de electrodo. La línea continua es la característica medida para el mismo material de membrana construido como un MEA integrado. El comportamiento mejorado es una indicación clara del excelente contacto producido entre el material de PEM y el catalizador. Se encontró que el OCV recupera su valor original después de un ciclo repetido (mientras se hidrata completamente), indicando que el procedimiento ha tenido éxito evitando la deslaminación del polímero a partir de la capa de catalizador y del material de electrodo de papel de carbón. Se observó un aumento de la resistencia de la membrana que acompaña al secado, aunque esto fue reversible al rehidratar.

EJEMPLO 2

Materiales

Acrilonitrilo (destilado)	75 g (35,38%)
Vinilpirrolidona	75 g (35,38%)
Ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico	30 g (14,15%)
Agua (grado HPLC)	30 g (14,15%)
Metacrilato de alilo	2 g (0,94%)

Mezclamiento

1. Se mezclaron el acrilonitrilo y la vinilpirrolidona, y se almacenaron en un recipiente cerrado herméticamente.

2. El ácido se añadió lentamente al agua. La mezcla requiere una agitación continua para asegurar la disolución total del ácido. Este procedimiento puede tomar veinte minutos.

3. La mezcla que resulta de la Etapa 2 se añade lentamente a la mezcla que resulta de la Etapa 1. Es importante que la mezcla de acrilonitrilo-vinilpirrolidona se enfríe en un baño de agua fría durante este proceso, puesto que se puede generar algo de calor con la adición inicial de la mezcla de ácido-agua. También es importante agitar continuamente la mezcla durante este proceso, para evitar una exotermia repentina.

4. El metacrilato de alilo se añade a la mezcla que resulta de la Etapa 3, y se agita bien.

La mezcla final se puede almacenar en un congelador durante un período de hasta tres semanas sin ningún efecto observable en su capacidad para polimerizarse.

Montaje

Para cada cMEA, se colocaron dos piezas de tamaño apropiado de electrodo de papel carbón en los lados opuestos de una lámina de poliéster no tejida delgada. Las piezas de papel carbón se deben solapar completamente, y tienen su superficie platinada hacia la lámina de poliéster. El papel desempeñado por la lámina de poliéster es doble. En primer lugar, evita que los electrodos de papel de carbón hagan contacto entre sí y se produzca un cortocircuito; en segundo lugar, controla el comportamiento del hinchamiento del cMEA resultante en la hidratación. Se usa una lámina de polietileno delgada como una división en ambos lados, permitiendo que se fabriquen, al mismo tiempo, múltiples cMEA. Los cMEA individuales o múltiples se colocan en una bolsa de polietileno que se puede cerrar herméticamente.

La mezcla de monómero se introduce en la bolsa desde una jeringuilla acoplada a un tubo de polietileno delgado, cuyo extremo está situado en el fondo de la bolsa. Antes del llenado, todo el conjunto se evacua y se inunda con nitrógeno para eliminar el oxígeno atmosférico del sistema. La introducción de la mezcla monomérica directamente en el fondo de la bolsa ayuda a eliminar las burbujas. El tubo de llenado se retira, y la bolsa se deja reposar durante cinco minutos, para permitir que la mezcla monomérica penetre en el material separador. Finalmente, cualquier burbuja de aire se trata apretando suavemente la bolsa y limpiándolas fuera del líquido. En este momento, la bolsa se cierra herméticamente.

Se aplica presión externa a la bolsa vía dos planchas rígidas de polietileno que se sujetan firmemente juntas. Esto aprieta al conjunto junto, asegurando de que los electrodos de papel carbón se mantengan en posición, y de que los cMEA resultantes sean tan delgados como sea posible y que tengan un grosor uniforme. Cualquier mezcla monomérica en exceso que por presión salga de los cMEA forma un depósito en la parte superior de la bolsa que está bajo cierta presión positiva.

Polimerización

El conjunto se somete a un tratamiento de irradiación γ de dos etapas, como se esquematiza en la Tabla 2.

TABLA 2

Etapa	Duración (h)	Tasa de dosis (Mrad/h)	Dosis (Mrad)
A	29	0,01	0,29
B	80	0,03	2,40
		Dosis total:	2,69

El conjunto se coloca horizontalmente, conteniendo la "parte superior" de la bolsa el monómero de exceso situado lo más alejado de la fuente. La distancia del centro del conjunto hasta la fuente de rayos γ se determina mediante la tasa de dosificación. Cuando la tasa de dosificación aumenta, el conjunto se mueve más próximo hacia la fuente, pero la orientación no cambia.

La polimerización es un proceso exotérmico, que efectúa una reducción de volumen de alrededor de 4%. La tasa de dosificación baja inicial se optimiza para polimerizar la mezcla monomérica lentamente sin sobrecalentamiento. La segunda dosis más elevada asegura la polimerización completa.

Las partes de los cMEA más próximas a la fuente de rayos γ se someterán a una tasa de dosificación más elevada que el monómero en exceso. Se pretende que la polimerización se iniciará en un extremo de esta manera, de forma que la mezcla de monómero en exceso puede actuar como un depósito compensador para compensar la disminución de volumen asociada con este proceso. Se cree que este método reduce la probabilidad de formación de espacios huecos en los cMEA durante la polimerización.

La polimerización también se puede iniciar térmicamente. Esto requiere la adición de un iniciador adecuado (tal como AIBN) a la mezcla monomérica. La cantidad de iniciador requerida es típicamente 2% del peso de la mezcla de AN-VP (es decir, 3 g para las cantidades enumeradas anteriormente).

Tal mezcla se polimerizará durante un número de días a temperatura ambiente. El aumento de la temperatura del sistema puede reducir este tiempo. La iniciación de la polimerización en el centro del conjunto puede reducir la probabilidad de la creación de espacios huecos en áreas claves debido a la contracción de volumen en la polimerización. Esto se puede lograr mediante la aplicación de una fuente de calor puntual en el centro de la parte superior del conjunto.

Separación de hidratación de cMEA

La bolsa de polietileno se abre mediante corte, y se retira el conjunto de los cMEA. Los cMEA se pueden despegar fácilmente de las divisiones de polietileno. Sin embargo, la mezcla monomérica puede haber rezumado alrededor de los bordes de las divisiones, y se puede haber polimerizado, uniéndolos entre sí. En este caso, el corte de esta región lejos de los bordes hace la separación mucho más fácil. Se debe tener cuidado de no doblar los cMEA al retirarlos, puesto que los electrodos de papel carbón son bastante frágiles.

Una vez separados, los cMEA se pueden colocar en bolsas de polietileno cerrables herméticamente separadas, con algo de agua desionizada. Las bolsas deben ser suficientemente grandes para permitir la expansión de los cMEA durante la hidratación.

El material separador de poliéster restringe la expansión lateral del cMEA durante la hidratación, provocando que la mayoría del aumento de volumen pueda ser ocupado por un aumento del grosor. Esto tiene el beneficio de reducir el esfuerzo en la interfaz de papel carbón-membrana, minimizando cualquier probabilidad de deslaminación.

Ensayo de un cMEA como una celda de combustible

Un cMEA se puede evaluar como una celda de combustible en un sistema adecuado para un único MEA. Los componentes fundamentales de tal sistema usados en este caso son:

1. dos colectores de grafito, cuya área es superior a la del cMEA. Ambos colectores tienen canales para gases realizados a máquina en un lado, siendo el área que cubren igual al área del papel carbón en el cMEA. Con un MEA sujeto por abrazaderas entre los colectores, el conjunto se denomina como una celda de combustible.

2. Una tubería apropiada que acopla el hidrógeno y el oxígeno de presión controlable a los canales de gas de los colectores respectivos.

3. Un voltímetro en paralelo con la celda de combustible.

4. Una carga electrónica en paralelo con la celda de combustible que es capaz de extraer una corriente definida por el usuario.

Es importante que el cMEA esté situado de forma apropiada entre los colectores, de forma que los canales de gas en ambos colectores solapen al papel carbón. Los colectores se sujetan mediante abrazaderas vía un perno en cada esquina. La membrana que se extiende más allá del papel carbón forma un cierre hermético a gas con los colectores, ya que el cMEA tiene un grosor uniforme (a diferencia de los MEA convencionales que requieren un mecanismo o mecanismos de cierre hermético adicionales).

Cuando se suministra el hidrógeno y el oxígeno a los lados opuestos del cMEA, se observa un voltaje. Activando la carga electrónica, se puede extraer una corriente creciente a partir de la celda de combustible, y se puede representar gráficamente frente al voltaje de la celda para determinar las características de polarización del cMEA. Los resultados se muestran en la Fig. 11. La Fig. 12 muestra otros resultados adicionales.

Ensayo de un cMEA como un electrolizador

Con el cMEA sujeto entre los dos colectores como se hizo para el ensayo como una celda de combustible, se hizo pasar nitrógeno a través de los canales de gas para eliminar cualquier hidrógeno y oxígeno residuales. Los

tubos capilares se acoplaron a los puertos de entrada y de salida de gas en ambos colectores, y se introdujo agua para inundar los canales de gas. Al aplicar un voltaje (2,5 V) a lo largo de los colectores, se observó un burbujeo de gas a través de los tubos capilares desde los canales de gas de ambos colectores. Se observó que parecía que se generaba más gas desde el colector acoplado al lado negativo del suministro de energía. Esto es consistente con la evolución de hidrógeno en el electrodo negativo y de oxígeno en el electrodo positivo debido a la estequiometría.

Se recogió una muestra del gas generado en el electrodo negativo con una jeringuilla, y se hizo pasar a través de un tubo de Dräger diseñado para la identificación de hidrógeno. El resultado fue positivo, demostrando que el cMEA puede funcionar como un electrolizador para generar hidrógeno y oxígeno cuando se somete a un voltaje.

El cMEA se devolvió entonces al conjunto de ensayo de la celda de combustible, y se hizo funcionar durante otras 15 horas. La evaluación sugirió que el funcionamiento de un cMEA como una celda de combustible se puede potenciar mediante un pretratamiento como un electrolizador.

EJEMPLO 3

Se repitió el procedimiento ejemplificado anteriormente, pero usando fluoruro de vinilbenciltrimetilamonio (BV) en lugar de AMPSA, introduciendo de ese modo sitios catiónicos.

Este material se ha ensayado y se ha encontrado que tiene una conductividad significativamente superior a Nafion (un incremento de 30%) cuando se mide en el mismo aparato de ensayo en las mismas condiciones.

Los componentes del material se muestran en la Tabla 3.

TABLA 3

AN (g)	VP (g)	X (g)	BV (g)	AMPSA (g)	Agua (g)	Z(g)
18,75	18,75	0,5	7,5	0	7,5	0,75

REIVINDICACIONES

1. Polímero hidrófilo que se puede obtener mediante copolimerización de monómeros hidrófobos e hidrófilos que dan un polímero hidrófilo en la polimerización, en el que la copolimerización se lleva a cabo en la presencia de agua y un monómero que incluye un grupo fuertemente iónico, de tal manera que el sistema de copolimerización es homogéneo, y en el que el monómero hidrófobo se selecciona de entre metacrilato de metilo, acrilonitrilo, metacriloxipropiltris(trimetilo)ilano y metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo, y el monómero hidrófilo se selecciona de entre ácido metacrílico, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de etilo, 1-vinil-2-pirrolidinona, ácido propenoico, éster 2-metílico del ácido propenoico, ftalato de monometacrilatoiloxietilo y metacrilato de sulfatoetilo amónico.

2. Polímero según la reivindicación 1, que presenta unos sitios catiónicos.

3. Polímero según la reivindicación 1 ó 2, que presenta unos sitios aniónicos.

4. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el monómero hidrófobo es acrilonitrilo.

5. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el monómero hidrófilo es vinilpirrolidona.

6. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero está reticulado.

7. Polímero según la reivindicación 6, en el que los monómeros incluyen un agente de reticulación separado.

8. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la polimerización comprende la irradiación con rayos γ o la iniciación térmica.

Fig.1A.

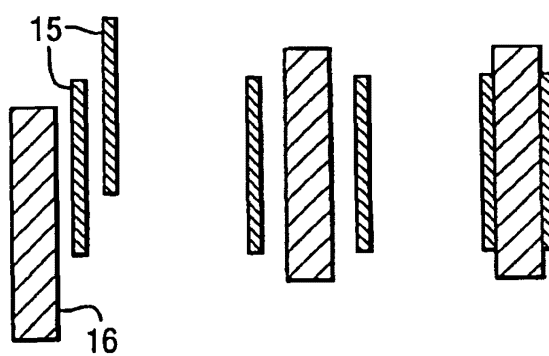


Fig.1B.

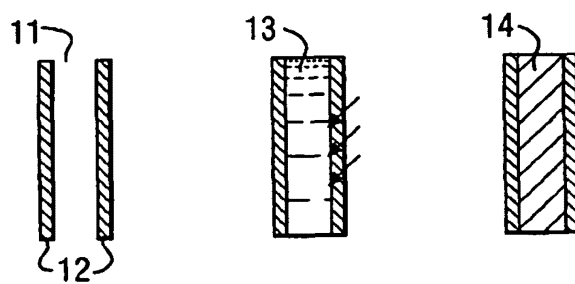


Fig.2D.

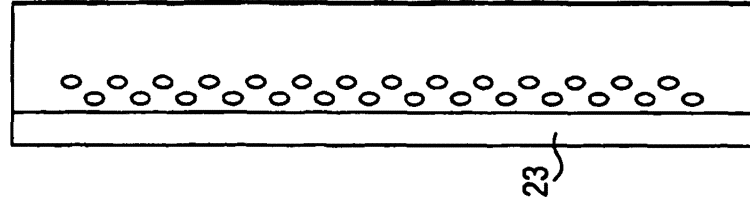


Fig.2C.

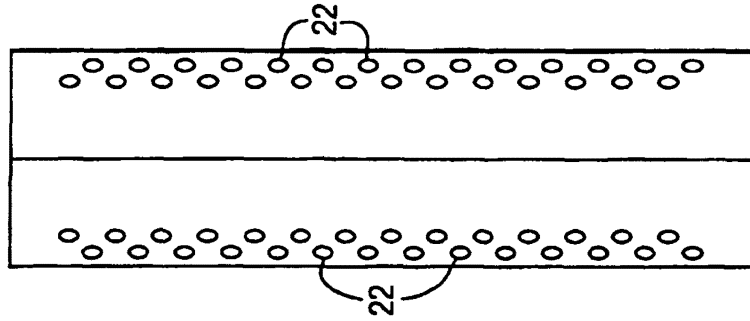


Fig.2B.

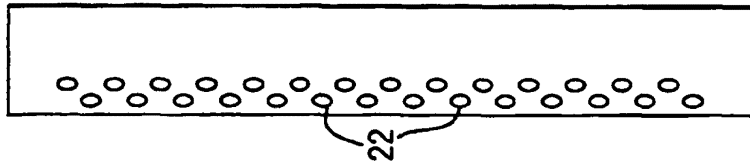


Fig.2A.

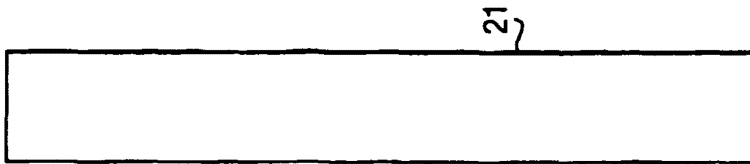


Fig.3.

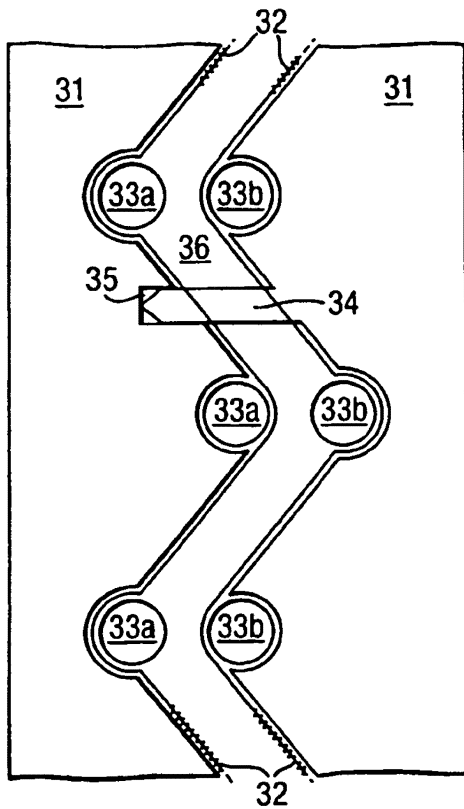


Fig.4.

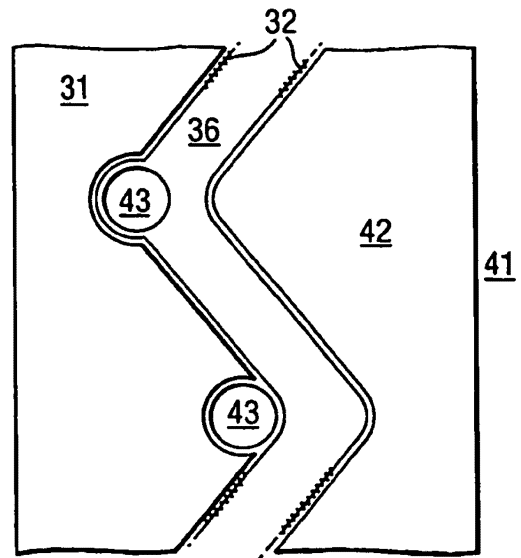


Fig.5.

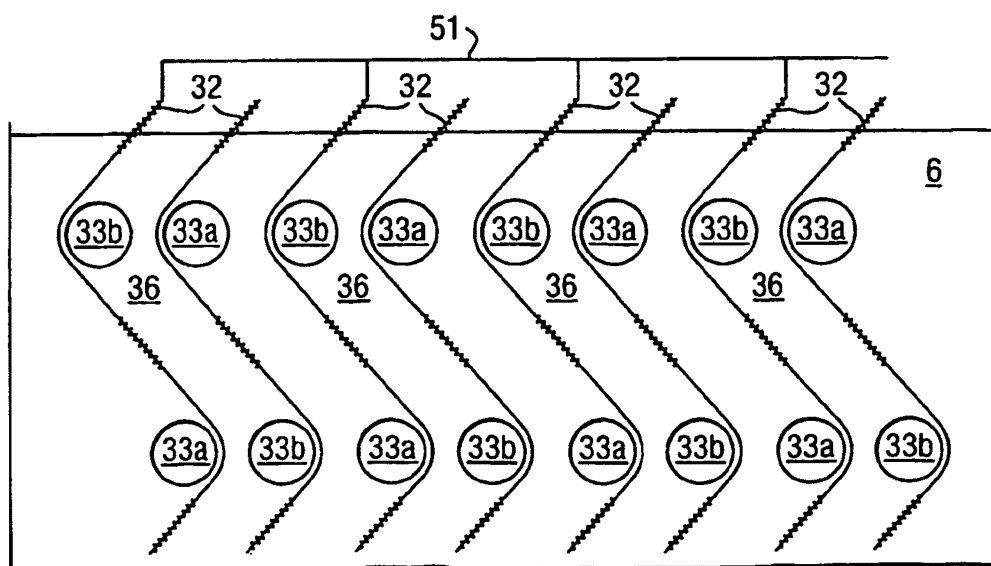


Fig.6.

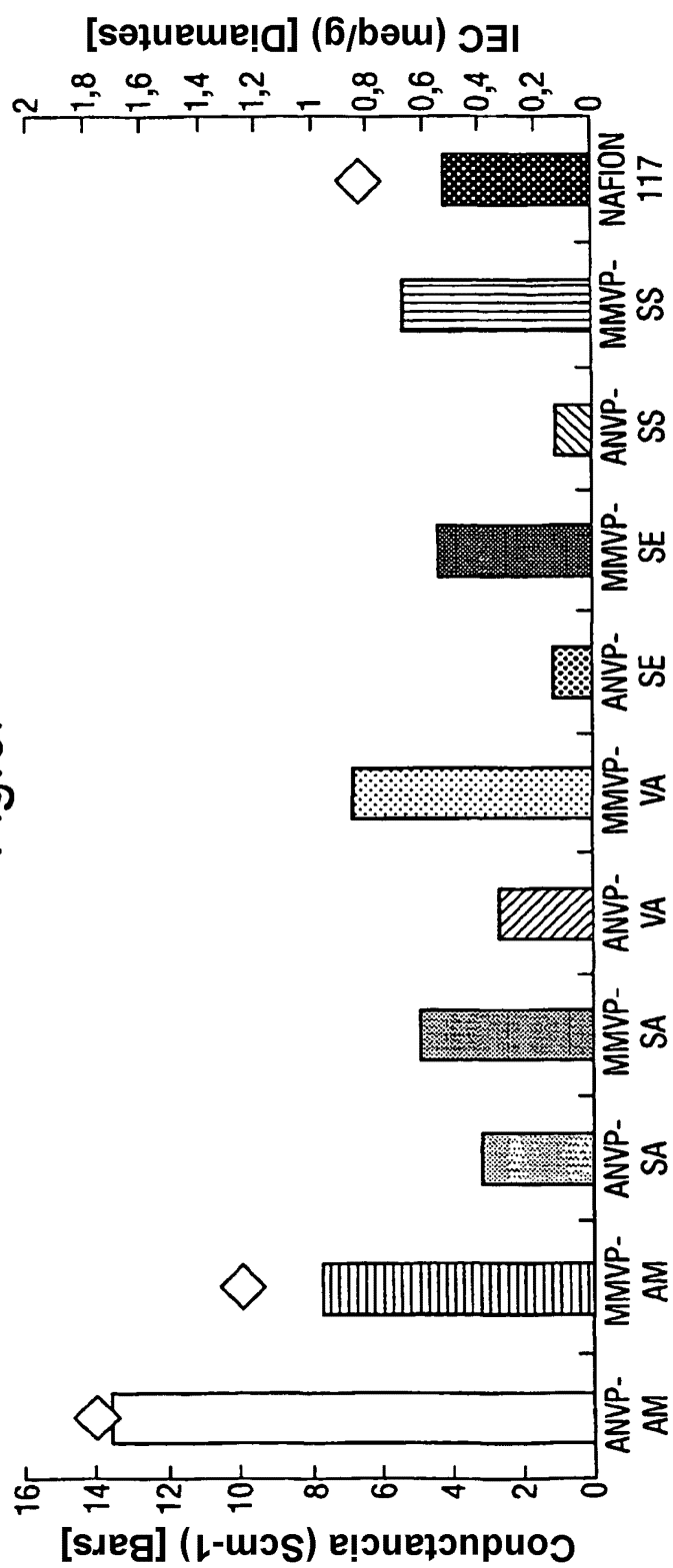


Fig.7.

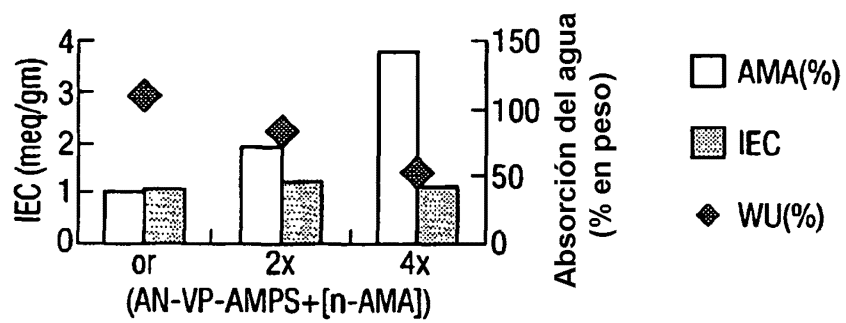


Fig.8.

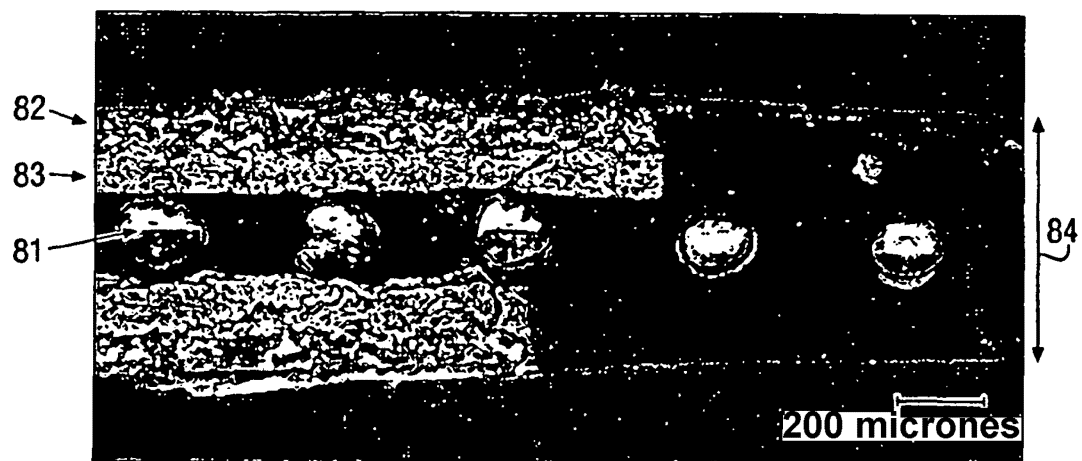


Fig.9.

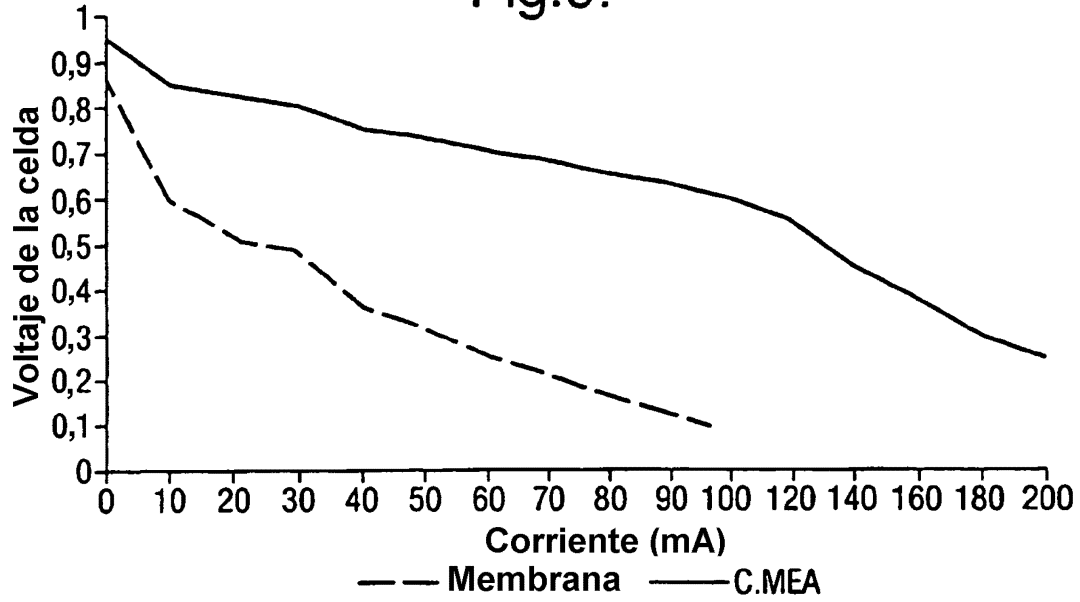


Fig.10.

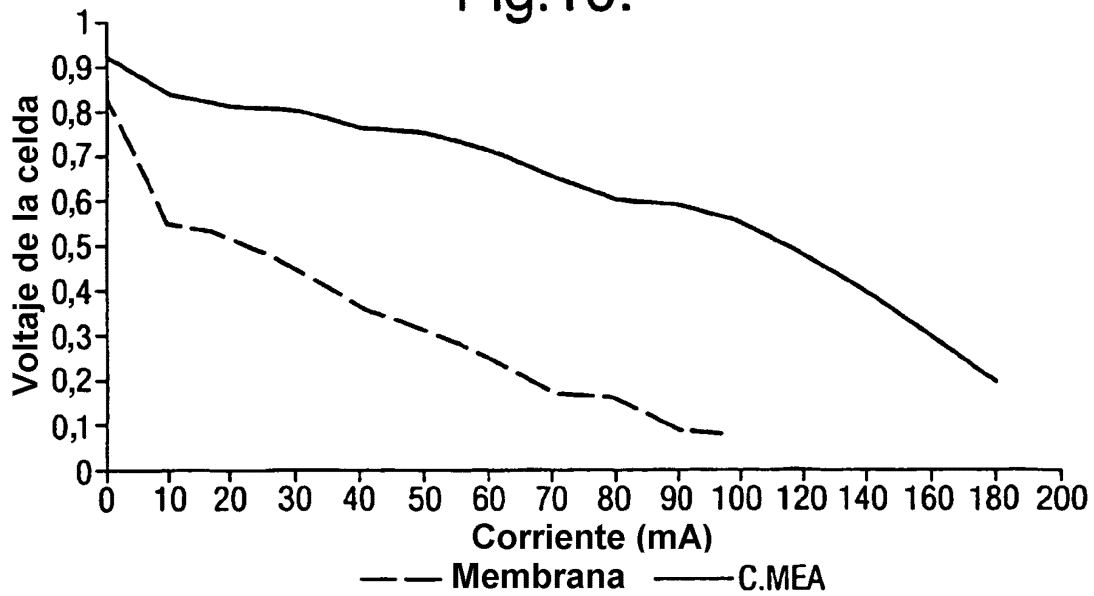


Fig.11.

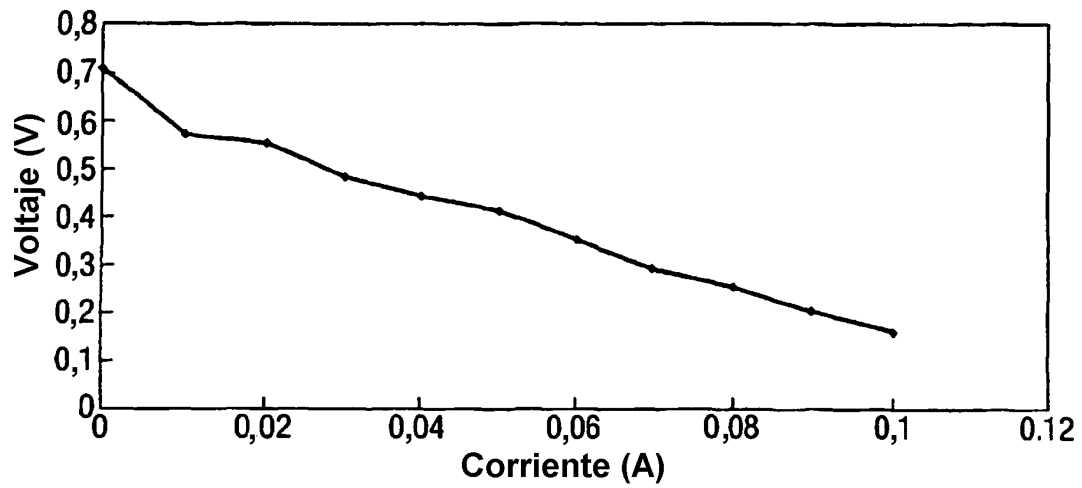


Fig.12.

