

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 150**

51 Int. Cl.:
H01M 8/10 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09290096 .8**
96 Fecha de presentación: **11.02.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2096700**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.09.2009**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE UNA MEMBRANA POLIMÉRICA DE CONDUCCIÓN IÓNICA PARA PILA DE COMBUSTIBLE.**

30 Prioridad:
29.02.2008 FR 0801137

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.12.2011

73 Titular/es:
**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES
BATIMENT D "LE PONANT" 25, RUE LEBLANC
75015 PARIS, FR**

72 Inventor/es:
**Capron, Philippe;
Delmas, Jérôme;
Martinent, Audrey y
Rougeaux, Isabelle**

74 Agente: **Pons Ariño, Ángel**

ES 2 371 150 T3

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

Procedimiento de fabricación de una membrana polimérica de conducción iónica para pila de combustible.

- 5 La invención se relaciona con un procedimiento de fabricación de una membrana polimérica de conducción iónica para pila de combustible y un núcleo de pila de combustible que comprende una membrana obtenida por este procedimiento. Se relaciona igualmente con una pila de combustible que comprende una tal membrana y/o un tal núcleo de pila.
- 10 El núcleo de una pila de combustible está generalmente constituido de una membrana conductora. La oxidación del combustible tiene lugar en el ánodo, en la interfaz entre el electrodo y la membrana. Esta reacción necesita un catalizador que está constituido de un metal o de una aleación de metal noble o no noble. La reducción del carburante tiene lugar en el cátodo en la interfaz entre el electrodo y la membrana. Esta reacción necesita igualmente un catalizador, que está constituido de un metal noble o no, incluso de un complejo metálico.
- La naturaleza de los metales que constituyen este núcleo de pila depende principalmente de la naturaleza del combustible y el carburante utilizado pero igualmente del tipo de conducción de la membrana.
- La membrana puede conducir los cationes o los aniones.
- 15 En el caso de los cationes, es generalmente el protón el que transita del ánodo hacia el cátodo, como para las pilas de tipo de membrana con intercambio de protón, PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), y de tipo metanol, DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*).
- En el caso de los aniónicos, es el ión hidroxonio el que transita del cátodo hacia el ánodo. Este tipo de pila se denomina corrientemente pila de combustible alcalina sólida, SAFC, (*Solid Alkaline Fuel Cell*).
- 20 La membrana posee grupos iónicos de carga opuesta a la del ión transportador. En efecto, en el caso del transportador de protón, la membrana posee funciones ácido de tipo sulfónico, carboxílico o fosfónico. En el caso del transporte de los iones OH⁻, la membrana posee funciones de tipo amonio cuaternario.
- 25 El procedimiento más difundido para fabricar un núcleo de pila en una arquitectura de pila consiste en utilizar un ensamblaje electrodo-membrana-electrodo por pegado en caliente de una membrana y de dos electrodos previamente formados. Esta técnica se utiliza corrientemente para realizar un apilamiento de núcleo de pila con placas bipolares para formar un apilamiento (*stack*).
- 30 Otro procedimiento consiste en yuxtaponer núcleos de pilas en un sustrato con el fin de formar una arquitectura plana. Una de las funciones tecnológicas que permite obtener una tal arquitectura consiste en crear *in situ* los diferentes elementos de núcleo de pila por depósitos de diferentes materiales. El catalizador anódico se deposita en el sustrato en vía húmeda (pulverización de una "tinta" que contiene el catalizador, solvente o de un ligante) o una vía seca (depósito por vaporización de plasma o depósito químico por vaporización). La membrana es formada a continuación a partir de una solución de ionómero (mezcla de un polímero conductor iónico y de un solvente). El cátodo es realizado a continuación de la misma manera que el ánodo.
- 35 La utilización de una solución de ionómero es relativamente fácil y permite obtener membranas de muy buena calidad. Sin embargo, en el caso de arquitectura compleja o de sustrato sensible o solvente, es muy difícil obtener una película que se conforme perfectamente con la superficie del sustrato.
- 40 Con el fin de paliar estas dificultades, han sido desarrollados nuevos procedimientos principalmente en vía seca, es decir, sin utilización de solvente. Estos nuevos procedimientos se basan en el principio de depósito por tecnología bajo vacío. Estas tecnologías consisten en generar una membrana en la superficie del sustrato o del electrodo a partir de un precursor generalmente gaseoso en un recinto bajo vacío. La membrana así obtenida presenta un espesor uniforme, cualquiera que sea la geometría del sustrato.
- Así, la patente US 6010798 describe la obtención de una membrana conductora protónica por tecnología bajo vacío de tipo depósito químico en fase de vapor asistida por plasma o PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*).
- 45 Esta tecnología consiste en colocar en un recinto bajo vacío el sustrato sobre el cual debe realizarse la membrana. Se establece a continuación un vacío primario o secundario y se inyectan diferentes precursores químicos. Los precursores están constituidos de cadenas alifáticas o fluorocarbonadas, o monómeros sulfonados o no. La función iónica se aporta ya sea gracias a la utilización de un monómero que porta un grupo iónico, ya sea utilizando un gas de tipo SO₂ o SO₃ o trifluorometano sulfónico o incluso ácidos fosfónicos.
- 50 El plasma aplicado a la mezcla permite el aporte de la energía para generar reacciones químicas que permiten obtener una red que algunos llaman impropiamente un sistema polimérico.

Sin embargo, este procedimiento, si bien permite efectivamente obtener un depósito uniforme que se conforma en la superficie del sustrato, tiene grandes inconvenientes.

- 5 En efecto, la energía aportada por el plasma genera una fuerte reticulación del depósito. Ahora bien, la membrana, puede ser conductora protónica, debe poder inflarse en presencia de agua. Este inflamiento es natural y está ligado a la afinidad entre las funciones iónicas y el agua. La conducción de la membrana necesita, de una parte, la presencia de agua, y de otra parte, la presencia de funciones iónicas. Una reticulación importante de la membrana limita este inflamiento y genera por consiguiente una conductividad baja. Finalmente, la energía aportada por el plasma degrada las moléculas orgánicas y más particularmente las uniones S-O. Por consiguiente, es muy difícil controlar de manera precisa y reproductiva el contenido de funciones sulfónicas en estos depósitos.
- 10 La solicitud de patente francesa FR-A-2894077 divulga un procedimiento de fabricación de una pila de combustible en capas delgadas, en el cual, igualmente, el depósito de la membrana se efectúa por un procedimiento de depósito químico en fase de vapor asistido por plasma. Este procedimiento comprende las etapas sucesivas de depósito, en un sustrato difusor de gas, de un primer electrodo de carbono poroso que comprende igualmente un catalizador, luego una membrana realizada en un material conductor iónico, y de un segundo electrodo de carbono poroso que comprende igualmente un catalizador.
- 15 Además, la solicitud de patente alemana DE 19911413 divulga un procedimiento de fabricación de capas finas de membranas de intercambio catiónico que contienen un grupo ácido sulfónico, implicando este procedimiento una primera etapa de deposición por plasma a partir de monómeros orgánicos que tienen un punto de ebullición inferior o igual a 300°C, seguida de una segunda etapa de tratamiento de la membrana obtenida con una solución acuosa de hidrogenosulfito y eventualmente un ácido diluido.
- 20 Otro procedimiento de preparación de películas finas de intercambio catiónico de tipo perfluorosulfonato por polimerización activada por plasma de ácido tríflico y de hexafluoropropileno, así como su utilización como membrana de pila de combustible es divulgada por Extended Abstracts, Electrochemical Society, vol. 93/01, 1 enero 1993, página 48.
- 25 La revista Journal Of The Electrochemical Society, vol.138, no. 11, 1 noviembre 1991, pages 3190-31 divulga igualmente películas finas de intercambio catiónico obtenidas por polimerización activada por plasma de 1,3-butadieno y de bencenosulfonato de metilo.
- 30 La patente US 4225647 describe un procedimiento bajo vacío que no utiliza plasma. Esta patente no describe la fabricación de una membrana de conducción iónica para pila de combustible sino un procedimiento de deposición de poliparaxileno en un objeto. La técnica descrita en esta patente se parece a la polimerización por depósito en fase de vapor o VDP (*Vapor Deposition Polymerization*) y consiste en sublimar un monómero que a continuación es activado térmicamente a temperaturas superiores a 500°C para generar una polimerización durante la condensación del monómero en el sustrato.
- 35 Por esta técnica, la estructura química es bien controlada y el polímero formado es no reticulado. En este documento, la función iónica es incorporada por postratamiento de la película, es decir en una segunda etapa y no *in situ*.
- 40 El poliparaxileno que contiene núcleos aromáticos, de hecho hace posible introducir funciones sulfónicas por tratamiento de la película con una solución de ácido concentrado. Este tratamiento induce sin embargo, de una parte, cortes de cadenas de polímero y, de otra parte, una sulfonación difícilmente controlable. Las propiedades de la membrana son por consiguiente muy heterogéneas.
- 45 Este documento evoca la posibilidad de utilizar monómeros previamente funcionalizados, en este caso por ácidos. Sin embargo, esta funcionalización no resiste temperaturas elevadas necesarias en la activación de los monómeros para asegurar su polimerización. De otra parte, estos monómeros funcionalizados no son sublimables pues se degradan antes de la sublimación. En efecto, la existencia en fuertes interacciones moleculares de tipo iónico y de tipo enlace de hidrógeno limitan la capacidad de evaporación de estas moléculas.
- La invención se dirige a paliar los inconvenientes de los procedimientos de la técnica anterior proponiendo un procedimiento que no utilice solvente y que permita obtener una membrana conductora de iones, no reticulada, que se adhiera perfectamente a la forma de sustrato de geometría compleja (3D) y que posea buenas propiedades de conducción iónica.
- 50 Para este efecto, la invención propone un procedimiento en el cual se utilizan uno o varios monómeros polimerizables y sublimables o evaporables bajo vacío, al menos dos monómeros que portan ya una función precursora de la función de conducción iónica.

Para este efecto, la invención propone un procedimiento de fabricación de una membrana polimérica de conducción iónica para pilas de combustible caracterizada porque comprende una etapa de depósito químico por vaporización por plasma de al menos dos monómeros polimerizables idénticos o diferentes, cada uno comprendiendo:

- al menos un grupo polimerizable, y

- 5 - al menos un grupo precursor de la función de conducción iónica escogido del grupo formado por un éster de fosfonilo, éster de acilo, éster de sulfonilo, halogenuro de carbonilo, halogenuro de tionilo.

En un primer modo de realización, al menos dos monómeros son idénticos y portan un grupo polimerizable por polimerización mediante radicales.

En este caso, preferiblemente, el dicho agrupamiento polimerizable es un grupo glicidilo o etilénico.

- 10 En un segundo modo de realización, los dichos al menos dos monómeros son diferentes el uno del otro, al menos uno de los monómeros porta dos grupos polimerizables que son diferentes de los dos grupos polimerizables del otro monómero, siendo polimerizable por policondensación con estos dos grupos polimerizables del otro monómero.

En este caso, preferiblemente, los grupos polimerizables se escogen entre un grupo ácido, un grupo anhídrido, un grupo alcohol, un grupo halogenuro, un grupo urea, y un grupo amina.

- 15 En todos los modos de realización de la invención, cada monómero está constituido de una cadena aromática o alifática que porta el dicho al menos un grupo polimerizable y el dicho al menos un grupo precursor de la función de conducción iónica.

La invención propone igualmente un núcleo de pila de combustible que comprende una membrana obtenida por el procedimiento de la invención.

- 20 Propone también una pila de combustible que comprende una membrana obtenida por el procedimiento de la invención así como una pila de combustible que comprende un núcleo de pila según la invención.

La invención será mejor comprendida, y otras características y ventajas de la misma aparecerán más claramente con la lectura de la descripción explicativa que sigue.

- 25 La membrana de conducción iónica para pilas de combustible de la invención se fabrica a partir de monómeros que portan una función polimerizable. Los monómeros pueden todos tener funciones polimerizables idénticas en cuyo caso la función polimerizable es una función polimerizable por polimerización mediante radicales. Preferiblemente, esta función polimerizable es de tipo glicidilo o etilénico.

Pueden igualmente tener funciones polimerizables diferentes. En este caso, la polimerización se hace por policondensación de funciones polimerizables de uno con las funciones polimerizables del otro. Las funciones polimerizables en este caso son preferiblemente funciones ácido, anhídrido, alcohol, amina, halogenuro o urea.

- 30

Por polimerización de estos monómeros, se obtiene una membrana polimérica.

Pero para obtener una membrana polimérica de conducción iónica, la invención utiliza monómeros que, además de la función polimerizable, son funcionalizados con funciones éster de sulfonilo de fórmula SO_3R , funciones éster de acilo de fórmula $COOR$, o funciones éster de fosfonilo de fórmula $PO(OR)_2$, o funciones halogenuro de carbonilo de fórmula COX , o funciones halogenuro de tionilo de fórmula SOX'_2 y no, como en la técnica anterior, funcionalizado con funciones ácidas.

- 35

En las fórmulas que preceden, R puede ser una cadena aromática polifática así como un derivado de ésta, y X' representa un halogenuro, tal como cloro.

Estas funciones de tipo éster o halogenuro descritas anteriormente no presentan fuertes interacciones moleculares y son por consiguiente sublimables o evaporables. Una vez obtenido el polímero, las funciones de tipo éster o halogenuro descritas anteriormente son convertidas en su forma ácida por hidrólisis en agua en una solución ácida básica. El polímero obtenido se convierte entonces en conductor iónico.

- 40

Así, los monómeros útiles en la invención tienen una de las siguientes fórmulas:

1)

- 45 Fórmula I: Z-A-Y en la cual:

- Z es una función polimerizable por polimerización mediante radicales de tipo glicidilo o etilénico,

- Y es un precursor de la función iónica tal como se describió anteriormente, y
- A es una cadena alifática o aromática o un derivado de una tal cadena.

Ventajosamente, el precursor de la función iónica será de tipo SO_3 SIR'_3 con R' siendo un grupo alifático o aromático. En efecto, este tipo de precursor es muy fácilmente hidrolizable por simple contacto con el agua.

- 5 El monómero de fórmula I puede evaporarse solo en un recinto de plasma o con otros monómeros funcionalizados o no. Puede agregarse un iniciador de polimerización mediante radicales puede tal como azobisisobutilonitrilo (AIBN), peróxido de benzoilo, peróxido de ter-butilo y más generalmente un peróxido orgánico.

2)

Fórmula II:



10

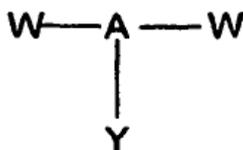
en la cual:

- A es una cadena aromática o alifática o un derivado de una tal cadena,
 - Z' es una funcionalidad polimerizable por policondensación tal como ácido, anhídrido, alcohol, amina, halogenuro o función urea, y
- 15 - Y es un precursor de la función iónica tal como se describe anteriormente.

En el caso de la utilización de un tal monómero de fórmula II es necesario utilizar al mismo tiempo un monómero de la fórmula III siguiente:

3)

Fórmula III:



20

en la cual W es una función química polimerizable diferente de Z', y susceptible de reaccionar con la función polimerizable Z' del polímero de fórmula II por policondensación para formar un polímero.

En este monómero de fórmula III, Y puede ser una funcionalidad idéntica a la funcionalidad Y descrita anteriormente o no estar presente.

- 25 Así, en la invención, la membrana polimérica con conducción iónica es fabricada por evaporación térmica bajo vacío. Los monómeros sólidos o líquidos son colocados en crisoles en un recinto bajo vacío que puede descender a una presión de 10^{-6} bar. El sustrato que se va a revestir, sobre el cual se forma la membrana, se coloca en un portasustrato que se torna caliente o no en función de los monómeros utilizados. El sustrato es en general el electrodo. Puede por lo tanto presentar un apilamiento de capas. El sustrato comprende por ejemplo el catalizador,
- 30 tal como platino. Preferiblemente el sustrato es silicio o carbono ventajosamente poroso. Lo más preferiblemente, el sustrato es en silicio, preferiblemente poroso. Una vez se alcanza el vacío gracias a la utilización de una bomba primaria y de una bomba secundaria de tipo turbomolecular, los crisoles que contienen los monómeros se calientan gracias a una fuente con efecto Joule o una fuente de tipo orgánico u OLED. Los tapones de los sustratos y de las fuentes son cerrados. Una vez alcanzada las temperaturas, los tapones de las fuentes son abiertos con el fin medir
- 35 el flujo de vapor de cada monómero con la ayuda de microbalanzas de cuarzo. Las temperaturas de evaporación de los monómeros se corrigen por medio de las temperaturas de las fuentes y esto con el fin obtener el flujo de vapor adecuado para cada monómero. Se abre a continuación el tapón del sustrato y los monómeros se condensan y polimerizan en el sustrato. Una balanza de cuarzo mide la masa y el espesor del depósito.

- Así pueden ser evaporados o sublimados simultáneamente varios monómeros. El recinto puede igualmente contener elementos suplementarios susceptibles de contribuir en la mejora de la polimerización, en particular la polimerización mediante radicales de los monómeros, tales como una lámpara UV o filamentos calentados a altas temperaturas en el caso de la utilización de un iniciador de polimerización mediante radicales.

- 5 Los polímeros obtenidos pueden ser de tipo poliestireno, poliimida, poliamida, polialcoholfurfurílico, poliacrilato, poliacrilamida, policarbasol, poliurea, poliuretano, poliéster, poliepoxi, polifenilquinoxalina, etc... que contienen al menos una función precursora de la función de conducción iónica.

A continuación, la membrana formada sirve para fabricar un núcleo de pila de combustible. El núcleo de pila sirve él mismo para fabricar una pila de combustible.

- 10 Con el fin de comprender mejor la invención, se va a describir ahora a título de ejemplo puramente ilustrativo y no limitante de un modo de utilización.

Ejemplo

Se coloca 1g de fenilo sulfonato de etileno en un crisol, 1g de estireno en otro crisol y 200 mg de peróxido de tert-butilo en un tercer crisol en el recinto de evaporación térmica bajo vacío.

- 15 El sustrato es un disco un silicio de un diámetro de 10 cm.

Los tapones de las fuentes y de los sustratos están en posición cerrada. El vacío se baja a una presión de 10^{-5} bar con la ayuda de una bomba primaria y de una bomba turbomolecular. Una vez se alcanza el vacío, los crisoles se calientan a una temperatura respectiva de 60°C, 70°C, y 40°C con la ayuda de una fuente de tipo OLED. Una vez alcanzadas las temperaturas, los tapones de las fuentes se abren con el fin de medir el flujo en mol/min de cada uno de los compuestos. Los flujos se ajustan enseguida regulando la temperatura con el fin de obtener un flujo de 0,1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{s}$ de sulfonato de feniletileno, de 0,15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{s}$ de estireno y de 0,01 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{s}$ de peróxido de tert-butilo.

- 20 Los flujos se miden con la ayuda de balanzas de cuarzo y corresponden a lo que se depositó en el sustrato pues un escalonamiento de las balanzas de cuarzo con respecto a la fuente y al sustrato se efectúa previamente mediante medidas de masa.

- 25 Una vez se realizan los reglajes de flujo, el tapón del sustrato es abierto a continuación con el fin de realizar el depósito en el sustrato de silicio. Después de una hora aproximadamente, se obtiene una película de polímero que tiene un espesor del orden de 5 μm . Los tapones de las fuentes son cerrados y la presión es llevada a la presión atmosférica.

- 30 La película es hidrolizada a continuación en una solución de ácido clorhídrico de concentración 1 mol/l durante 4 horas a 60°C.

La conductividad protónica de la membrana es medida a continuación por impedanciometría. La conductividad se evalúa a $8 \cdot 10^{-3}$ s/cm.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de fabricación de una membrana polimérica de conducción iónica de pilas de combustible caracterizada porque comprende una etapa de deposición química por vaporización de plasma de al menos dos monómeros polimerizables idénticos o diferentes, comprendiendo cada uno:
- al menos un grupo polimerizable, y
 - al menos un grupo precursor de la función de conducción iónica escogida en el grupo formado por un éster de fosfonilo, un éster de acilo, un éster de sulfonilo, un halogenuro de carbonilo, o un halogenuro de tionilo.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los dichos al menos dos monómeros son idénticos y portan un grupo polimerizable por polimerización mediante radicales.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el dicho grupo polimerizable es un grupo glicidilo o etilénico.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque los dichos al menos dos monómeros son diferentes el uno del otro, portando al menos uno de los monómeros dos grupos polimerizables que son diferentes de los dos grupos polimerizables del otro monómero, siendo polimerizables por policondensación con estos dos grupos polimerizables del otro monómero.
5. Procedimiento según la reivindicación 4 caracterizado porque los grupos polimerizables se escogen entre un grupo ácido, un grupo anhídrido, un grupo alcohol, un grupo halogenuro, un grupo urea y un grupo amina.
- 20 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque cada monómero está constituido de una cadena aromática o alifática que porta el dicho al menos un grupo polimerizable y el dicho al menos un grupo precursor de la función de conducción iónica.
7. Núcleo de pila de combustible que comprende una membrana obtenida por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
- 25 8. Pila de combustible que comprende una membrana obtenida por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
9. Pila de combustible que comprende un núcleo de pila según la reivindicación 7.