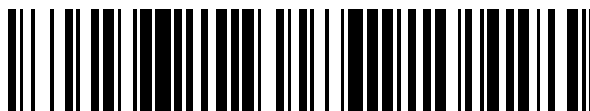


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 398**

51 Int. Cl.:
H01M 8/10 (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05752004 .1**
96 Fecha de presentación: **16.06.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1756901**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.02.2007**

54 Título: **PRODUCCIÓN DE CONJUNTOS DE MEMBRANA-ELECTRODOS Y APILAMIENTOS DE LOS MISMOS.**

30 Prioridad:
16.06.2004 GB 0413515

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.02.2012

73 Titular/es:
ITM POWER (RESEARCH) LIMITED
22 ATLAS WAY
SHEFFIELD SOUTH YORKSHIRE S4 7QQ, GB

72 Inventor/es:
HIGHGATE, Donald James;
LLOYD, Johnathan Anthony;
BOURNE, Simon y
SMITH, Rachel Louise

74 Agente: **Curell Aguilá, Mireya**

ES 2 373 398 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

Producción de conjuntos de membrana-electrodos y apilamientos de los mismos.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de conjuntos de membrana-electrodos (MEA) y apilamientos de los mismos.

10 **Antecedentes de la invención**

15 La producción de pilas electroquímicas como se describe en el documento GB2380055 implica la polimerización de material iónicamente conductor *in situ*, en un espacio o cavidad. Para que la estructura resultante tenga las propiedades eléctricas requeridas, existe comúnmente la necesidad de la presencia de un catalizador en, sobre o

20 En estructuras electroquímicas convencionales (por ejemplo, pilas de combustible y electrolizadores) y en dispositivos fotoelectroquímicos (por ejemplo, pilas fotovoltaicas, de disociación directa y electroquímicas fotoaumentadas), en las que el material iónicamente activo presenta la forma de (i) una membrana termoplástica (tal como Nafion) o (ii) una lejía líquida (ácida o alcalina), el catalizador se introduce usualmente de una de las dos maneras siguientes:

25 (i) El catalizador está previsto en forma de partículas finamente divididas que están separadas o, en caso de un catalizador soportado, sujetas a algún material de matriz (típicamente partículas de carbono o papel carbón cuando el papel carbón puede servir adicionalmente como electrodo). En esta forma, el catalizador se distribuye uniformemente sobre la superficie de la membrana y se le presiona bajo la acción de calor y presión (para el Nafion, típicamente 140°C y 690 kPa) hacia dentro de la superficie de la membrana termoplástica. El objetivo es que el catalizador forme una capa uniforme en íntimo contacto con el ionómero, pero sea accesible a la acción del reaccionante adyacente a la superficie de la membrana, como se muestra en la figura 1.

30 (ii) El catalizador se prepara como una capa sobre una superficie que define la pila electroquímica. Por ejemplo, en el caso de una pila fotovoltaica, la pila es realizada a partir de dos planchas de vidrio revestidas con un electrodo transparente (óxido de estaño) que se reviste además con un catalizador (dióxido de titanio para formar un electrodo y platino para formar el segundo) en forma de una capa insoluble sujeta a la superficie de vidrio/dióxido de estaño. La superficie resultante resulta expuesta entonces a la lejía líquida para completar la pila.

35 Son bien conocidos los problemas asociados al uso de estos sistemas. El polímero sólido Nafion está inevitablemente seco durante la deposición del catalizador debido a la temperatura necesaria para hacer el Nafion blando y deformable, pero el Nafion debe hidratarse a fin de resultar un conductor iónico efectivo. Durante este proceso, el material se hincha y tiende a delaminarse, interrumpiendo precisamente el contacto necesario entre el polímero y el catalizador. Es asimismo bien conocida la utilización de materiales de conducción de líquidos en forma de una lejía, pero el uso de un líquido impone restricciones al diseño y el funcionamiento de la pila.

45 **Sumario de la invención**

La presente invención describe diversas formas en las que el catalizador puede introducirse en el sistema para que sea compatible con el potencial para la producción a bajo coste de altas cantidades de MEA y apilamientos. Son proporcionadas en las reivindicaciones. La presente invención puede evitar problemas del tipo anteriormente descrito.

50 **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 es una representación esquemática de la disposición preferida entre partículas de catalizador e ionómero.

55 La figura 2 es una representación esquemática que muestra la cavidad formada entre material de transferencia revestido de catalizador cargado con monómero líquido. La polimerización *in situ* permite que el material de transferencia se desprenda para revelar el catalizador expuesto sobre/en la superficie de ionómero.

60 La figura 3 es una representación esquemática de una película portadora de polímero que incorpora material de electrodo revestido de catalizador. Dos piezas de este tipo pueden utilizarse como los lados de una cavidad de molde.

65 La figura 4 es una representación esquemática de la postpolimerización de una estructura MEA, entre dos estructuras del tipo mostrado en la figura 3. La película portadora de polímero se ha desprendido para revelar el material de electrodo enterrado dentro del polímero, y las partículas del catalizador quedan expuestas a agentes

reactivos.

Las figuras 5(a), 5(b) y 5(c) son representaciones esquemáticas de (a) el ionómero colado con un perfil de superficie, (b) el ionómero perfilado pretensado y (c) el perfil de superficie del ionómero cargado con fibras de carbono uniaxiales revestidas con catalizador. En la hidratación, el ionómero intentará volver a la forma mostrada en (a), manteniéndose sujeto en la estructura de catalizador/electrodo mientras lo hace. El resultado es una estructura MEA.

La figura 6 es una representación esquemática que hace referencia al Ejemplo 2.

Descripción de las formas de realización preferidas

Esta membrana puede estar realizada en cualquier material adecuado, incluyendo materiales bien conocidos en la técnica, por ejemplo un polímero rígido tal como Nafion. Resulta preferido que el MEA incluya una membrana hidrófila, por ejemplo, como se describe en el documento WO03/023890. Se han descrito anteriormente de este tipo como productos "ITM-SPE". Otras abreviaturas utilizadas en la presente memoria son: VP para vinilpirrolidona, MA para metacrilato, MMA para metilmetacrilato y CVD para deposición de vapor química o controlada.

En general, el material de membrana utilizado en esta invención es un ionómero y/o es hidrófilo. Se hidratará típicamente durante su utilización, permitiendo el paso de iones.

Los copolímeros hidrófilos pueden formarse por la polimerización a partir de una solución de una mezcla de monómeros que comprende típicamente:

(a) un comonomero hidrófobo/estructural tal como MMA (metilmetacrilato), AN (acrilonitrilo), poliamida o TRIS, y

(b) un comonomero hidrófilo, pero no necesariamente activo eléctricamente, tal como VP (vinilpirrolodina) o HEMA (hidroxietilmetacrilato).

La presencia de ambos monómeros hidrófilo e hidrófobo permite el control de las propiedades eléctricas de forma separada de las propiedades hidráulicas, como pueda ser apropiado para los requisitos independientes de una membrana y la interfaz membrana/catalizador/electrodo. Las cantidades relativas de estos monómeros permiten una hinchabilidad controlada y permiten que el producto sea rígido o sólido y elástico.

Los materiales reticulados pueden formarse utilizando γ - irradiación o irradiación térmica. Por ejemplo, puede usarse una radiación ionizante, por ejemplo radiación gamma de 90 MeV de una fuente de cobalto 60, en cuyo caso no necesita añadirse ningún agente reticulante. No obstante, es posible controlar las propiedades del material final por la adición de:

(c) un agente de reticulación químico tal como alilmetacrilato o etileno-glicoldimetacrilato, y

(d) un iniciador químico tal como AIBN (azoisobutironitrilo) o azobisciclohexanocarbonitrilo.

Si el material debe iniciarse y reticularse térmicamente, los componentes (c) y (d) anteriores resultan entonces esenciales para el procedimiento.

Tales materiales hidrófilos pueden convertirse en sistemas eléctricamente activos, catiónicos o aniónicos, por la adición de:

(e) una molécula eléctricamente activa mantenida dentro de la matriz del polímero hidrófilo; o

(f) un comonomero eléctricamente activo.

El componente eléctricamente activo puede basarse en un ácido, por ejemplo un ácido sulfónico (SO_3), ácido fosfórico o fosfónico, o un álcali, por ejemplo un compuesto que proporcione iones OH tal KOH, NaOH o hidróxido de amonio o cloruro de vini-benciltrimetilamonio. El monómero preferido es ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AMPS), ácido estirenosulfónico (SA), ácido vinilsulfónico (VA) o SOMA. Es posible también que el componente (a) o (b) pueda modificarse de modo que funcione también como componente (f).

Una molécula eléctricamente activa (e) puede mantenerse dentro de la matriz por interferencia estérica como alternativa a un enlace químico o además de éste. La adición de un líquido de hinchamiento (por ejemplo, alcohol etílico) al polímero hidrófilo puede provocar mayor hinchamiento que con agua. Las moléculas iónicamente activas disueltas en el líquido de hinchamiento se intercambiarán con agua por difusión y el polímero se contraerá, atrapando así las moléculas dentro de la matriz. Tal efecto se observa con copolímero 50:50 MMVA-VP y moléculas iónicas disueltas en alcohol etílico.

Uno o más tipos de moléculas iónicamente activas pueden introducirse en la matriz utilizando este procedimiento. La activación subsiguiente del material por irradiación gamma puede provocar una reacción entre las moléculas introducidas para formar una molécula mayor que las atrapadas por interferencia estérica, y/o una reacción de fijación de una molécula introducida con la matriz de polímero.

5 En un electrolito de polímero sólido utilizado en cualquier forma de sistema PEM, la conducción iónica (C_i) deberá ser mucho mayor que la conducción electrónica (C_e). Es deseable una relación C_e/C_i de menos de 0,1 para un funcionamiento exitoso.

10 Los polímeros adecuados para uso en la invención pueden producirse por polimerización de los monómeros y agua u otro líquido en el que el componente (f) sea soluble y con el que puedan mezclarse los otros componentes. La implicación del agua no se entiende completamente, pero, como solución ácida o alcalina, actúa aparentemente como un comómero y media en la introducción de entidades de ácido o álcali en la estructura de polímero reticulado. Después de la polimerización, puede retirarse parte o toda el agua, pero la rehidratación no proporciona necesariamente el producto obtenido antes del secado.

15 Deben considerarse en los materiales su hidrofobicidad para el control de la permeabilidad al agua y al gas con independencia de las propiedades eléctricas y su reticulación para la estabilidad; el uso de ácido sulfónico, ácido fosfórico, etc.; el uso de cadenas laterales alcalinas para pilas de combustible alcalinas; y el uso de agua o alcohol para llevar la entidad eléctricamente activa al polímero, actuando (inesperadamente) la solución polar como un comonómero. Como polímero se prefiere AN-VP más AMPS, pero otras combinaciones de monómero adecuadas incluyen MMA-VP y MMA-HEMA.

20 En general, el catalizador puede prepararse de varias maneras:

25 (a) como una lechada de partículas sólidas en un fluido de soporte, como una "tinta", que se aplica a continuación uniformemente o según un patrón predeterminado como un espray o como un líquido por pintura o esparcido por cualquier técnica adecuada, incluyendo un procedimiento de rasqueta o de "chorros de tinta".

30 (b) como un polvo seco, de modo que las partículas puedan distribuirse uniformemente o en un patrón predeterminado sobre una superficie por cualesquier medios adecuados, incluyendo pulverización o fricción para obtener una superficie texturada; o

35 (c) como una solución o agente reactivo que sea capaz de administrarse como un líquido y precipitarse o depositarse químicamente de otra manera sobre la superficie.

Los procedimientos preferidos de la invención incluyen los procedimientos 1 a 7 siguientes. El ITM-SPE es proporcionado únicamente a título ilustrativo, y en su lugar pueden utilizarse otros materiales.

40 **Procedimiento 1**

Se contacta una capa de catalizador formada previamente, por ejemplo a presión, con la superficie de un material iónicamente activo, hidrófilo, reticulado y completamente hidratado (el ITM-SPE). Estos materiales se caracterizan por ser blandos y elásticos cuando se hidratan y en esta forma la superficie es suficientemente blanda y deformable para permitir que las partículas de catalizador se pongan en contacto íntimo por presión solamente. Así, dos electrodos que definen los límites de la pila son revestidos con catalizador por cualquier procedimiento adecuado, el catalizador se seca o se cura para adherirse a los materiales de electrodo y los electrodos son presionados contra la superficie de una membrana de ITM-SPE. Alternativamente, los electrodos revestidos se mantienen separados a una distancia fija y el material ITM-SPE, inicialmente deshidratado o pretensado para reducir su espesor, se introduce en el intersticio. En la hidratación, el ITM-SPE se hincha y hace contacto con los electrodos, impartiendo así la presión interfacial necesaria para mantener un buen contacto.

Alternativamente, la capa de catalizador puede aplicarse a la superficie hidrófila y mantenerse en su sitio por las superficies de electrodo presionadas contra el catalizador.

55 **Procedimiento 2**

En este procedimiento, están comprendidas partículas sólidas de catalizador en la superficie del ITM-SPE durante la polimerización por un procedimiento de transferencia; por ejemplo, se deposita un catalizador sobre un material precursor que se retira después de la polimerización, dejando las partículas de catalizador sobre/en la superficie.

Las partículas de catalizador sólidas se depositan (uniformemente o en un patrón definido) sobre la superficie de un medio de transferencia por cualquier procedimiento adecuado (pintura a partir de una tinta, pulverización, CVD, prensado en seco, laminación, atracción electrostática o precipitación a partir de una solución). El medio de transferencia deberá ser flexible e insoluble en la mezcla de monómeros hidrófila (por ejemplo, película de polietileno de 100 μm). El medio de transferencia revestido se utiliza entonces para definir el límite o la superficie de la pila

electroquímica y la mezcla de monómeros es introducida en el espacio entre dos medios de transferencia revestidos de catalizador de este tipo y polimerizada *in situ*, por ejemplo por irradiación gamma o medios térmicos, como se muestra en la figura 2. Cuando la polimerización está completa (o en cualquier momento intermedio adecuado), el medio de transferencia se despegga, dejando expuesta la superficie de polímero y conteniendo las partículas de catalizador que previamente se adhirieron al medio de transferencia.

Los tipos de material precursor que pueden utilizarse incluyen un plástico u otra hoja, por ejemplo de polietileno, y, preferiblemente, asperizado/texturado por vía mecánica o tratado por descarga en corona. Puede usarse también un papel de liberación de silicona o una lámina o bloqueo precolado de silicona.

En cada caso, el catalizador puede aplicarse, a título de ejemplo, como una pasta utilizando agua o acrilonitrilo con o sin dispersión de PTFE o como una "tinta" realizada con agua y VP, opcionalmente con óxido de polietileno como agente humectante, o prensándolas en forma de una lámina termoplástica calentada a una temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea, de modo que las partículas de catalizador se incrusten parcialmente en la superficie del material de transferencia.

Procedimiento 3

Se depositan partículas de catalizador sólidas (por ejemplo, pintura a partir de una tinta, pulverización, CVD, prensado en seco, laminación, atracción electrostática, electrochapado o precipitación de una solución) sobre la superficie de un material de electrodo adecuado (por ejemplo, fibras de carbono uniaxiales o malla metálica fina), y el conjunto es calentado o pretratado de otra forma para hacer que el catalizador esté activo y permanentemente sujeto al material de electrodo. El electrodo revestido de catalizador puede recalarse, si se desea, antes de la polimerización *in situ* y/o el prensado en forma de una película; esto puede reducir las tensiones internas del sistema durante la hidratación. La superficie catalizada del material del electrodo puede presionarse a continuación contra la superficie de una película termoplástica adecuada (por ejemplo, de polietileno) a una temperatura por encima del punto de transición vítrea de la película, de modo que las partículas de catalizador se impriman parcialmente en la superficie de la película. Este cubrimiento de la superficie del electrodo revestido de catalizador proporciona una barrera para impedir que la mezcla polímera encapsule el electrodo revestido de catalizador; ésta es una etapa opcional en el procedimiento; en algunos casos, tal blindaje puede no ser necesario, por ejemplo cuando un oxidante líquido y un combustible líquido van a utilizarse para aplicaciones de pilas.

La película de polímero que presenta la capa de catalizador y el material de electrodo se utilizan a continuación como la superficie de definición de la pila electroquímica (como se muestra en la figura 3) y el ionómero en forma líquida se introduce en el intersticio resultante. El material ITM-SPE se polimeriza a continuación *in situ* y se desprende la película de polímero, resultando expuestas las partículas de catalizador en la superficie, como se representa en la figura 4. En casos en los que el electrodo revestido de catalizador no se ha prensado en forma de una película, se requiere un molde para determinar el borde de la pila electroquímica. Esto puede proporcionarse por una estructura rígida o una película tal como polietileno. En cada caso, el MEA resultante tiene una nueva estructura en la que el electrodo está alojado dentro del ionómero en vez de resultar expuesto en la superficie como en un sistema convencional. Una ventaja principal de este sistema es que el catalizador puede tratarse térmicamente para maximizar su efectividad debido a que el material de electrodo puede seleccionarse de modo que sea resistente a los pasos de procesamiento necesarios para el catalizador. El uso de un material precursor termoplástico da como resultado que las partículas de catalizador se protejan frente al encapsulamiento por la mezcla de monómeros líquida (inicialmente); esto asegura que haya un excelente contacto con el reaccionante (oxígeno e hidrógeno en el caso de una pila de combustible). En el caso de combustibles líquidos y oxidantes para pilas de combustible, esta protección puede no resultar necesaria.

Procedimiento 4

Se introducen partículas de catalizador sólidas en la superficie de un material ITM-SPE que se ha pregelificado para formar un prepolímero viscoso; el procedimiento de polimerización se completa a continuación. La pregelificación impide que las partículas se revistan completamente con polímero, mientras que el completamiento posterior del procedimiento de polimerización consigue la fijación permanente de las partículas de catalizador a la superficie polímera acabada. Alternativamente, las partículas de catalizador pueden introducirse en un prepolímero y esparcirse en la superficie de una membrana de polímero acabada.

Procedimiento 5

Este procedimiento utiliza las propiedades de recuperación pretensadas de materiales hidrófilos reticulados; es conocido que los materiales hidrófilos pueden pretensarse de modo que, cuando se hidratan, cambian de forma de una manera controlada y predecible. Este procedimiento está disponible también para materiales iónicamente activos, a condición de que estén también reticulados y sean hidrófilos, como es el caso en los sistemas de ITM-SPE preferidos.

Si se moldea un ionómero hidrófilo reticulado con un perfil de superficie, como se muestra únicamente a título de

ejemplo en la figura 5a, y es pretensado hasta la forma representada en la figura 5b, retendrá este segundo perfil hasta que se hidrate.

Las partículas de catalizador sólidas o las partículas de catalizador sujetas a una estructura de electrodo adecuada (por ejemplo, fibras de carbono uniaxiales, como se describe en el Procedimiento 3) e introducidas en el perfil de superficie, como se muestra en la figura 5c, resultarán atrapadas y retenidas de forma segura cuando el material hidrófilo se hidrate y experimente una recuperación a su forma inicial. Si se dimensiona correctamente, el material hidrófilo ejercerá suficiente fuerza sobre las partículas de catalizador para asegurar un buen contacto eléctrico con el acceso a los gases reaccionantes.

Obviamente, este procedimiento puede conseguirse con un intervalo amplio de perfiles de superficie y, efectivamente, no resulta absolutamente necesario proporcionar el electrodo como base para el catalizador debido a que las partículas de catalizador se mantendrán de forma segura en una superficie hidrófila adecuadamente perfilada después de la recuperación de la forma y el electrodo puede sujetarse posteriormente por cualquier medio adecuado, incluyendo simple presión. Además, este procedimiento de recuperación de forma puede utilizarse para mantener en su sitio los electrodos revestidos de catalizador.

Procedimiento 6

En este procedimiento, el catalizador se aplica inicialmente como un líquido, en solución, como una microemulsión o por reacción a partir de precursores gaseosos. Para un catalizador que pueda depositarse a partir de una solución acuosa, éste puede aplicarse a la superficie de ITM-SPE hidratada y depositarse sobre la superficie del ionómero, formándose el electrodo de manera entera con la superficie de ionómero durante la polimerización o aplicándolo a continuación. Puede hacerse contacto aplicando presión.

Alternativamente, la solución de catalizador puede aplicarse a la superficie de un material hidrófilo "simple" (por ejemplo, un material hidrófilo de absorción de 75% de agua realizado en 1 parte de MMA por 4 partes de VP con 0,5% de alil MA como agente reticulante). El catalizador puede depositarse sobre la superficie hidrófila en un estado hidratado o seco y tratarse térmicamente (hasta 140°C si se hidrata a presión). El material hidrófilo puede usarse a continuación (hidratarse o secarse) como material de transferencia en un proceso similar al expuesto en el Procedimiento 2, retirándose después de que el ionómero se polimerice completamente.

Procedimiento 7

En este procedimiento, se suministra una matriz o armazón a un MEA. Este armazón puede ser iónicamente conductor o no iónicamente conductor, eléctricamente conductor o no eléctricamente conductor, hidrófilo o no hidrófilo, o una estructura que incorpora regiones de cualquiera de los anteriores, dependiendo de la aplicación final.

El armazón puede pretensarse (si ha sido formado a partir de un polímero reticulado) para proporcionar la misma expansión que el MEA en la hidratación o puede utilizarse para restringir la expansión si se requiere. Alternativamente, puede extenderse o reconformarse por calor y presión si es un termoplástico con el fin de corresponder con la membrana hidratada o para minimizar el esfuerzo interno de la membrana durante el funcionamiento como pila.

Los materiales adecuados incluyen plásticos conocidos seleccionados por ser conductores no iónicamente y no electrónicamente y que pueden ser penetrados selectivamente por los monómeros para formar interfaces de red interpenetradas; véase, por ejemplo, el documento GB-A-1463301. Así, por ejemplo, el Trogamid CX es casi inmune a la penetración por vinilpirrolidona mientras que el Trogamid T y el Nylon 6 resultan muy penetrados. Estas penetraciones no son perturbadas por los ingredientes iónicos adicionales necesarios para formar un ionómero. Se ha descubierto también que diversos materiales de electrodo, desde mallas metálicas hasta fibras de carbono conductoras, se unirán como un material compuesto con monómeros iónicos polimerizables.

La selección de una mezcla de Trogamid CX 80% y Trogamid T 20% proporciona un nailon en el que, después de un tiempo adecuado (30 minutos), los sistemas de monómero han penetrado a una profundidad de 0,5 mm. Tras la polimerización de esta red interpenetrada, el componente resultante se aísla electrónicamente e iónicamente en la masa de nailon todavía iónicamente conductor en la masa de la membrana. En los 0,5 mm de red interpenetrada hay una gradación de propiedad entre los dos. Esta técnica puede utilizarse para crear uno u otro o ambos límites en una membrana o postes de soporte de una sola pieza con una membrana.

Obviamente, estos procedimientos pueden utilizarse en combinación. Por ejemplo, el Procedimiento 1 puede utilizarse para aumentar y mejorar los resultados del Procedimiento 2 o 3.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención.

Ejemplo 1

El mantenimiento de material de electrodo revestido de catalizador en contacto presionado con una membrana de ITM-SPE es suficiente para conseguir el contacto apropiado para el funcionamiento como pila de combustible. Tales materiales de electrodo pueden ser tela o papel de carbono, comercializados por proveedores, incluyendo Etek. Alternativamente, puede producirse un electrodo revestido de catalizador a través del siguiente procedimiento:

Se prepara una tinta espesa de polvo negro de platino (Sigma Aldrich) con agua de grado HPLC. Ésta se extiende sobre un material de electrodo adecuado (por ejemplo, fibras de carbono grafitado tejidas) por medio de una cuchilla de escalpelo o cepillo. Puede conseguirse una mayor carga de platino frotando a continuación el material de electrodo contra una superficie de vidrio plana que se ha espolvoreado finamente con cantidades pequeñas de polvo negro de platino. La humedad mantenida en la estructura de fibras de carbono tejidas, procedente de la tinta, permite que el catalizador adicional sea recogido y mantenido en la superficie. El material de electrodo puede secarse, por ejemplo calentándolo en un horno de vacío a 40°C durante 20 minutos.

La membrana de ITM-SPE hidratada es emparedada entre dos piezas de electrodo revestido con catalizador, mirando el catalizador hacia la membrana. El conjunto es presionado conjuntamente entre los colectores de gas de la pila de combustible. Se hace muy buen contacto entre la membrana y el catalizador, debido a la capacidad de la membrana para adaptarse fácilmente a baja presión.

Ejemplo 2

Se lava y se desengrasa una lámina de polietileno de 130 mm con metanol y se la corta a un tamaño determinado (aproximadamente 70 x 70 mm). Una zona de un lado de cada lámina de polietileno es revestido con catalizador (negro de platino 52.078-0 de Sigma Aldrich) por un procedimiento que implica proporcionar una tinta de negro de platino con agua (grado HPLC) y una cantidad pequeña de jabón suave (el jabón no tiene que utilizarse si la lámina de polietileno no se ha tratado por descarga en corona).

El negro de platino se coloca en la superficie del polietileno en su forma de polvo seco. Se añaden pequeñas cantidades del agua hasta que se consigue una consistencia de pasta fina. El catalizador se extiende sobre un área apropiada con un cepillo, cuchilla de escalpelo o espátula, con una carga de catalizador que no exceda de 10 mg/cm². Es importante que el revestimiento de catalizador sea de la misma forma y tamaño en ambas láminas de polietileno, ya que éstas tendrán que solaparse posteriormente.

Las películas de polietileno revestidas con catalizador se secan a continuación en un horno de vacío a 40°C durante 20 minutos y se inundan con nitrógeno.

Las láminas de polietileno secadas revestidas con catalizador se colocan en ambos lados de un material separador con unas zonas de catalizador solapadas y enfrentadas (como en la figura 1). El material separador asegura que no haya contacto electrónico entre el catalizador en láminas de polietileno opuestas, mientras que define un espesor para la membrana resultante. Resultan adecuadas 150 mm de tela de poliéster no tejida cortada al tamaño aproximado de las láminas de polietileno son adecuados para este fin.

Este conjunto es colocado en una bolsa de polietileno sellable puesta bajo vacío e inundada con nitrógeno. El líquido ionómero se introduce a continuación en la base de la bolsa y se le permite que infiltre en el material separador no tejido. Cualesquiera burbujas pueden ser retiradas fácilmente barriéndolas suavemente hacia arriba y hacia fuera del líquido. La bolsa se sella a continuación. Se aplica presión externamente al conjunto a través de dos placas de polietileno rígidas que se aseguran ajustadamente una a otra. Debe apreciarse que pueden fabricarse muchas membranas en el mismo conjunto y, por tanto, al mismo tiempo con este procedimiento. El conjunto se cura térmicamente o por radiación gamma.

Las láminas de polietileno se desprenden para revelar una membrana con catalizador sobre ella e incorporando en ambas superficies.

En la hidratación, la membrana se somete a un grado de hinchamiento controlable que da como resultado una estructura blanda y flexible con una capa de catalizador en ambos lados. Las partículas de catalizador están parcialmente incrustadas en la superficie de la membrana y están disponibles para contacto electrónico ya sea directamente con los colectores de gas de la pila de combustible o a través de una capa intermedia de tela de carbono que ayuda a la conducción electrónica a través de la capa de catalizador.

Ejemplo 3

Se preparan electrodos revestidos con catalizador como se describe en el ejemplo 1. Las fibras de carbono grafitado uniaxiales son el material de electrodo preferido en este ejemplo.

El material de electrodo (superficie catalizada hacia abajo) es colocado encima de una lámina de polietileno

(aproximadamente 130 mm de grosor) que se apoya sobre una pieza plana de vidrio. Utilizando una placa plana calentada de temperatura controlable (similar a una plancha doméstica), las fibras de carbono se presionan hacia dentro del polietileno a una temperatura de alrededor de 115°C. Causa el pegado del polietileno a las fibras de carbono y el encapsulado parcial de las partículas de catalizador.

5 Dos estructuras de este tipo son colocadas consecutivamente (el polietileno en la parte más exterior), emparedando una pieza de material separador no tejido, para asegurar que no existe contacto electrónico entre las dos estructuras de fibras de carbono. Todo el conjunto es colocado en una bolsa de polietileno sellable y se añade la mezcla ionómera líquida de la misma manera que se describe en el ejemplo 2.

10 El papel de la lámina de polietileno es impedir que la mezcla monómera líquida encapsule la capa de catalizador. Si esto llegara a suceder, el gas de combustible no podría acceder a la capa de catalizador lo suficientemente rápido para un funcionamiento practicable de la pila de combustible.

15 Después de la polimerización, las láminas de polietileno se desprenden para revelar una membrana que incorpora fibras de carbono en ambas superficies como electrodos de una sola pieza. El catalizador en la superficie de las fibras resulta parcialmente expuesto desde la superficie de la membrana en la que es fácilmente accedido por el gas combustible. El contacto electrónico necesita hacerse sólo con las fibras de carbono en cada lado en donde sobresalen del borde de la membrana/estructura. Esto permite que muchos diseños de pila de combustible nuevos o simplemente para colectores de gas se hagan de materiales poliméricos baratos no conductores de baja densidad.

Ejemplo 4

25 Dos electrodos de malla extendida de acero inoxidable revestidos con catalizados son presionados sobre una lámina de polietileno, como se describe en el Ejemplo 3. Se colocan entonces en paralelo uno a otro, emparedando una pieza de material separador no tejido, para asegurar que no haya ningún contacto electrónico entre las dos estructuras de electrodo. Este conjunto se coloca en un armazón de Nylon 6 (de aproximadamente 0,5 mm de grosor) con una anchura de 20 mm. Todo el conjunto es colocado en un recipiente de polietileno sellable y la mezcla ionómera líquida se añade de la misma manera que se describe en el Ejemplo 3.

30 Después de la polimerización, el recinto de polietileno y la lámina se desprenden para revelar una membrana que incorpora una malla de acero inoxidable en ambas superficies como electrodos de una sola pieza. Cualquier polímero sólido que encapsule la malla puede retirarse cuidadosamente después de la hidratación de la membrana cuando los combustibles u oxidantes gaseosos están destinados a ser utilizados, o, en el caso de combustibles y oxidantes líquidos que encapsulan el electrodo, puede no provocar una reducción significativa en las prestaciones, ya que el líquido puede ser accedido todavía fácilmente por los líquidos combustibles y oxidantes, desplazándose a través del ionómero hidrófilo. El contacto electrónico necesita realizarse solamente con el acero inoxidable en cada lado. Esto permite realizar muchos diseños de pila de combustible nuevos o simplemente para colectores de gas a partir de materiales poliméricos no conductores, de baja densidad y baratos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de un conjunto de membrana-electrodos (MEA) ensamblando sus componentes, que incluyen una membrana, unos electrodos y un catalizador, que comprende depositar partículas de catalizador sólidas sobre la superficie de un medio de transferencia; introducir una mezcla de monómeros en el espacio entre dos medios de transferencia revestidos de catalizador de este tipo; polimerizar la mezcla *in situ*, siendo el catalizador presionado en el material de membrana; y desprender los medios de transferencia.
- 10 2. Procedimiento para la producción de un conjunto de membrana-electrodos (MEA) ensamblando sus componentes, que incluyen una membrana, unos electrodos y un catalizador, que comprende depositar partículas de catalizador sólidas sobre la superficie de un material de electrodo; tratar las partículas para hacer que el catalizador resulte activo y esté sujeto permanentemente al material de electrodo; introducir una mezcla de monómeros en el espacio entre dos materiales de electrodo revestidos de catalizador de este tipo; y polimerizar la mezcla *in situ*, siendo el catalizador presionado en el material de membrana.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la superficie catalizada del material del electrodo es presionada contra la superficie de una película de termoplástico a una temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea de la película, de manera que la partículas de catalizador sean impresas parcialmente en la superficie de la película.
- 20 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador está presente sobre una superficie de por lo menos uno de los electrodos.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el MEA comprende un electrodo dispuesto dentro de la membrana.
- 30 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la formación de la membrana comprende una expansión.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la membrana es hidrófila.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores para la producción de un apilamiento de MEA.

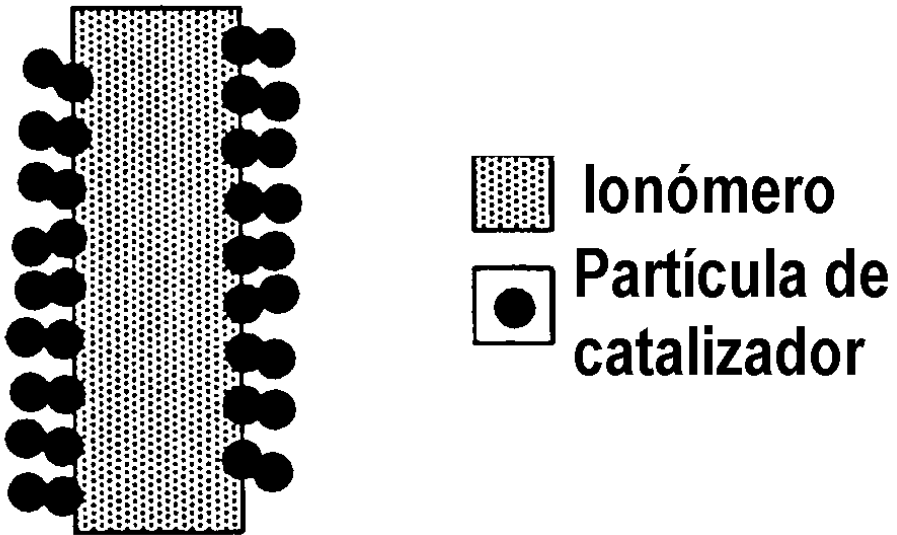


Fig. 1

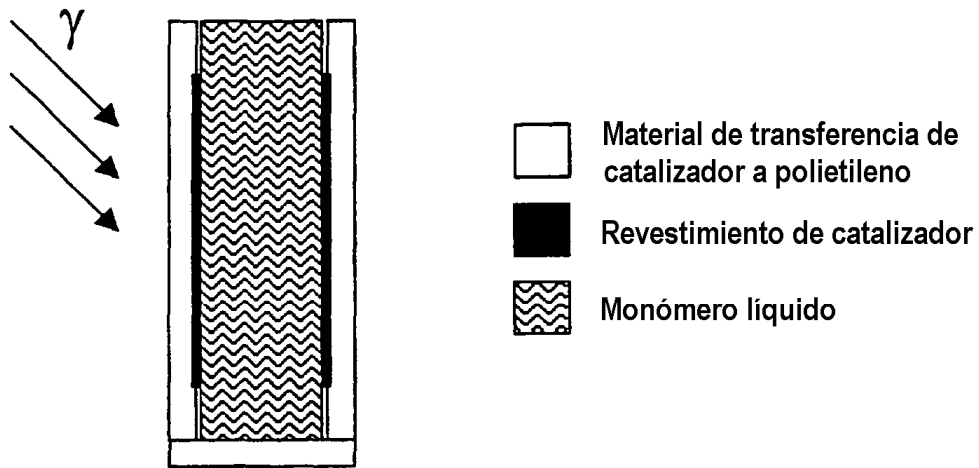


Fig. 2

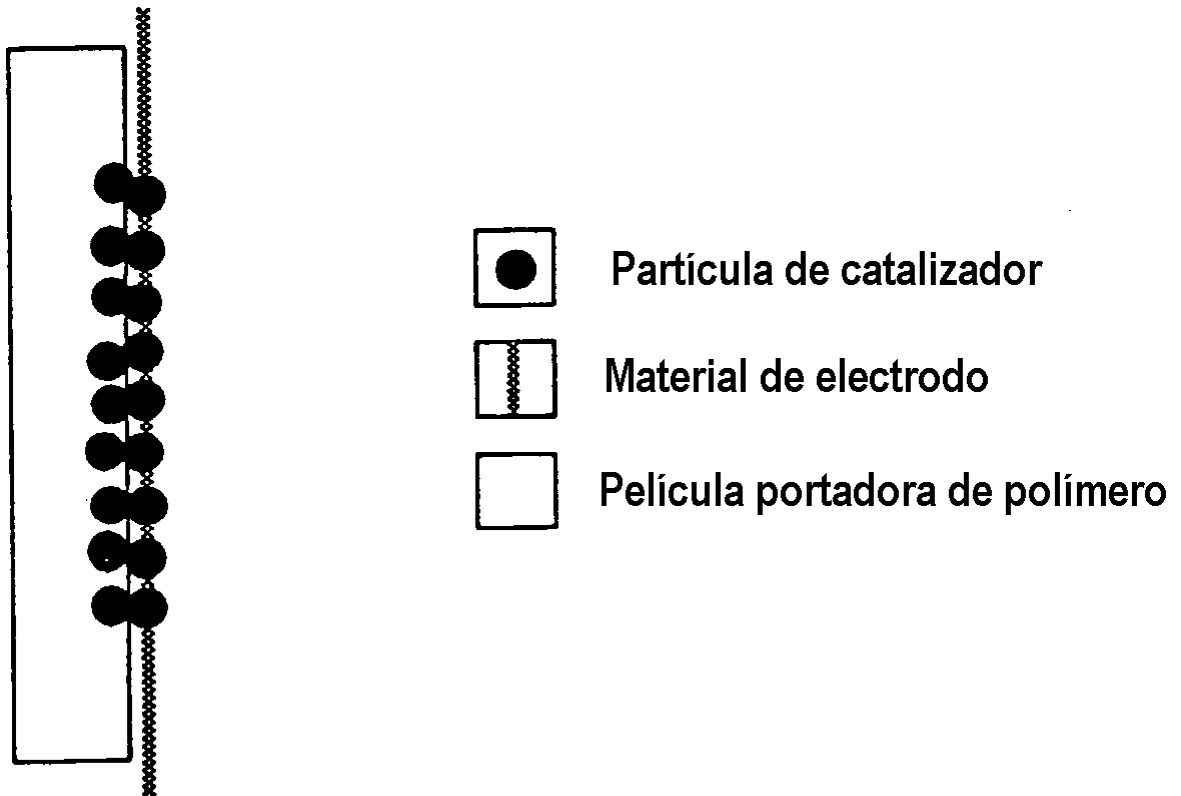


Fig. 3

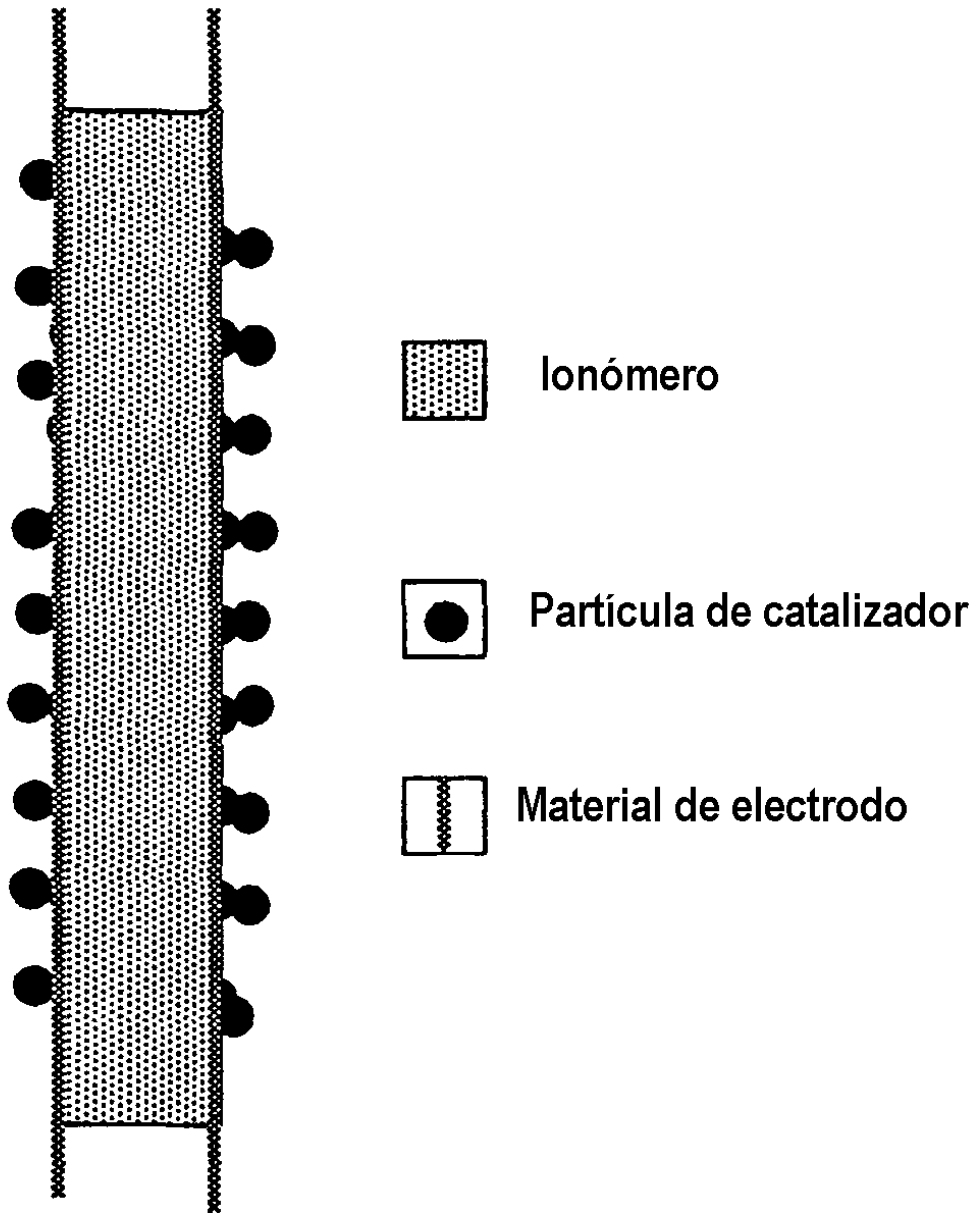
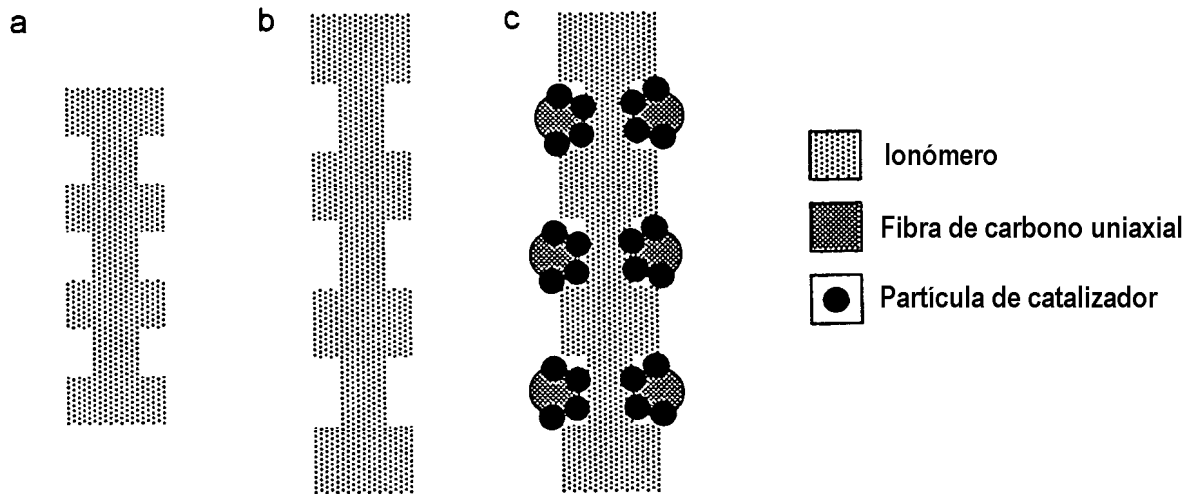


Fig. 4



Figs. 5(a), 5(b) & 5(c)

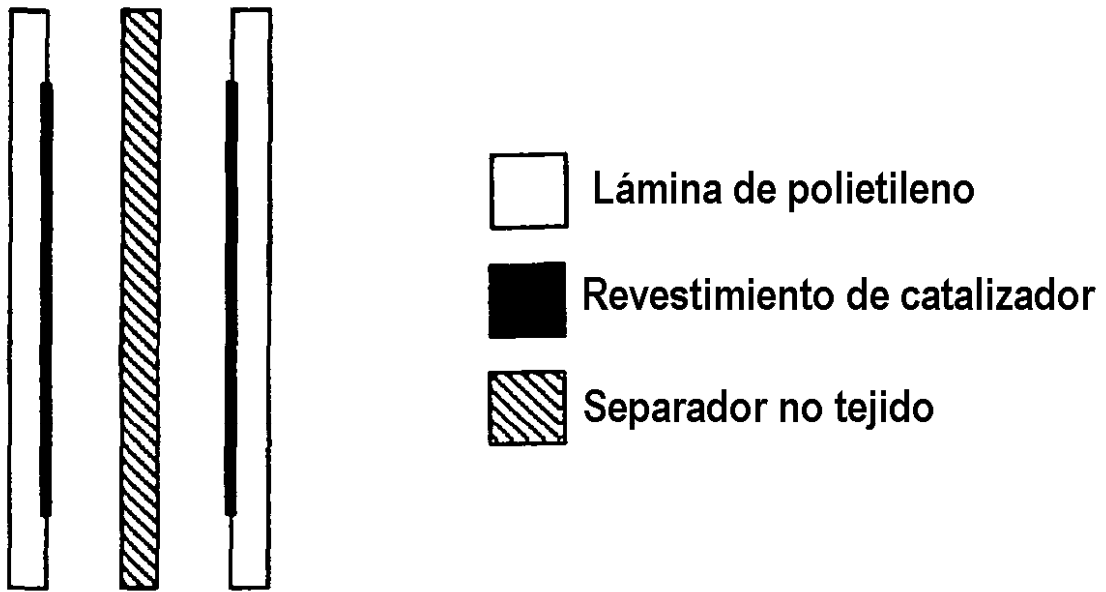


Fig. 6