

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 442**

51 Int. Cl.:

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 69/14 (2006.01)

C09C 3/04 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

C09C 1/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2005 E 05747057 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015 EP 1745110**

54 Título: **Procedimiento de preparación de partículas de arcilla conductoras de protones y material compuesto que comprende tales partículas**

30 Prioridad:

15.04.2004 FR 0403939

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.11.2015

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET
AUX ENERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
BATIMENT "LE PONANT D" 25, RUE LEBLANC
75015 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**GALIANO, HERVÉ;
CARAVANIER-CAILLON, MAGALY;
BEBIN, PHILIPPE;
HOURQUEBIE, PATRICK;
BERGAYA, FAÏZA;
PONCIN-EPAILLARD, FABIENNE y
LAFLECHE, FABRICE**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 551 442 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

5 Procedimiento de preparación de partículas de arcilla conductoras de protones y material compuesto que comprende tales partículas

Campo técnico

10 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de partículas conductoras de protones mediante injerto de compuestos orgánicos ácidos en la superficie de partículas de arcillas.

La presente invención también se refiere a las partículas obtenidas mediante este procedimiento.

15 Estas partículas tienen la particularidad de presentar una capacidad de intercambio iónico particularmente elevada asociada con muy buenas propiedades de retención de agua.

20 Por ello, estas partículas encuentran aplicación en la elaboración de materiales conductores protónicos, en particular de materiales destinados a participar en la constitución de membranas conductoras de protones para pilas de combustible, tales como las pilas que funcionan con H_2 /aire o con H_2/O_2 (conocidas con la abreviatura PEMFC que significa "Proton Exchange Membrane Fuel Cell" (pila de combustible de membrana de intercambio protónico)) o que funcionan con metanol/aire (conocidas con la abreviatura DMFC que significa "Direct Methanol Fuel Cell" (pila de combustible de metanol directo)).

25 Así, el campo técnico de la invención puede definirse, de manera general, como el de las partículas conductoras de protones y los materiales que las contienen.

Más precisamente, la invención se sitúa en el campo de las partículas conductoras de protones usadas en la constitución de membranas para pilas de combustible que funcionan a bajas temperaturas.

30

Estado de la técnica anterior

35 Una pila de combustible es un generador electroquímico, que convierte la energía química de una reacción de oxidación de un combustible en presencia de un comburente en energía eléctrica.

Generalmente, una pila de combustible comprende una pluralidad de células electroquímicas montadas en serie, comprendiendo cada célula dos electrodos de polaridad opuesta separados por una membrana de intercambio de protones que sirve de electrolito sólido.

40 La membrana garantiza el paso hacia el cátodo de los protones formados durante la oxidación del combustible en el ánodo.

45 Las membranas que estructuran el núcleo de la pila y deben, por consiguiente, presentar buenos rendimientos en cuanto a la conducción protónica, así como una pequeña permeabilidad a los gases reactantes (H_2 /aire o H_2/O_2 para las pilas PEMFC y metanol/aire para las pilas DMFC). Las propiedades de los materiales que constituyen las membranas son esencialmente estabilidad térmica, resistencia a la hidrólisis y a la oxidación así como una determinada flexibilidad mecánica.

50 Membranas usadas comúnmente y que cumplen con estas exigencias son membranas obtenidas a partir de polímeros constituidos por una cadena principal lineal perfluorada y por cadenas laterales que portan grupos ácido sulfónico. Entre las más conocidas, pueden citarse las membranas comercializadas con la denominación NAFION® de la empresa Dupont de Nemours o con la denominación DOW®, FLEMION® o Aciplex de las empresas Dow Chemicals y Asahi Glass. Estas membranas presentan buenos rendimientos electroquímicos y una vida útil interesante pero, no obstante, insuficiente para las aplicaciones PEMFC. Además, su coste (más de 500 euros/m²) sigue siendo prohibitivo para la comercialización. Para las aplicaciones DMFC, presentan una permeabilidad al metanol elevada, lo que también limita su uso con este tipo de combustible. Finalmente, estas membranas presentan una importante sensibilidad a temperaturas superiores a 80°C, lo que las excluye de un uso en pilas que funcionan a temperaturas elevadas, concretamente entre 80°C y 150°C.

60 Por otro lado, se sabe que la eficacia conductora de una membrana protónica está fuertemente relacionada con la presencia de agua y, por tanto, con la capacidad de retención de agua de la membrana. Ahora bien, a temperaturas próximas a 100°C, y aún más por encima de ello, el agua se evacua rápidamente de la membrana, provocando así la reducción de la conductividad y aumentando la permeabilidad al combustible. A estas temperaturas, esta disminución de los rendimientos puede estar acompañada por una degradación de la membrana. Para resolver los problemas de desecación de las membranas en las pilas de combustible a alta temperatura, concretamente al menos igual a 100°C, se requiere el mantenimiento de una humedad relativa máxima del orden del 80% al 100%,

65

pero difícilmente puede realizarse mediante una fuente externa de hidratación.

Con el fin de aumentar la retención de agua en las membranas de pilas de combustible a alta temperatura, determinados autores se han orientado al desarrollo de membranas más complejas que comprenden partículas minerales además de una matriz de polímero orgánico conductor. Estas membranas se designan concretamente mediante la terminología "membranas híbridas inorgánicas-orgánicas".

Las primeras membranas híbridas se desarrollaron desde finales de los años 90.

Así, Malhotra *et al.*, en J. Electrochem. Soc., 1997, 144 [1] describen membranas resistentes a temperaturas que llegan hasta 110°C, que comprenden un polímero del tipo Nafion® impregnado con una disolución dopante de heteropoliácidos minerales.

También se estudiaron otras membranas híbridas basadas en polímeros no sulfonados, como los polibencimidazoles (Staiti *et al.*, J. Power Sources, 2000, 90, 231 [2]), las poliariletersulfonas (Baradie *et al.*, Macromol. Symp., 1999, 138, 85 [3]), los copolímeros de estireno/etileno/buteno/estireno (Hirate *et al.*, J.Sol-Gel Sci. And Techn., 2000, 17, 61 [4]) que incorporan cada uno heteropoliácidos conductores de tipo tungstofosfórico.

No obstante, estas membranas híbridas tienen el inconveniente de necesitar una tasa de carga de heteropoliácidos que puede alcanzar el 70% para aproximarse a los rendimientos de las membranas Nafion®.

Con el fin de evitar los inconvenientes relacionados con el uso de partículas del tipo heteropoliácidos descritas anteriormente, determinados autores reemplazaron este tipo de partículas por partículas de arcilla.

Las partículas de arcilla, cuando se incorporan en membranas basadas en polímero orgánico conductor, resultan ser particularmente interesantes por los siguientes motivos:

- confieren a las membranas excelentes propiedades de retención de agua;
- resultan ser particularmente estables a altas temperaturas;
- presentan buenas propiedades de percolación para pequeñas tasas de carga.

No obstante, los autores, que desarrollaron estas membranas cargadas con partículas de arcilla, constataron que el aporte de partículas de arcilla no mejoraba de manera significativa la conductividad protónica de la membrana.

Por tanto, existe una verdadera necesidad de partículas conductoras adecuadas para incorporarse en membranas de pila de combustible, y que permitan garantizar a la vez una retención de agua elevada incluso a alta temperatura con el fin de evitar la desecación de las membranas y garantizar también una mejora de la conductividad protónica de las membranas en las que se incorporan.

El documento US 6071335 muestra un procedimiento de preparación de partículas de arcilla que se activan sometiendo las partículas a un plasma de gas. Después las partículas de arcilla reaccionan con una molécula orgánica, formando un enlace covalente, para que la superficie de la arcilla contenga un grupo reactivo.

El documento WO 02/092673 describe una membrana de polímero que contiene el 20-60% en peso de las partículas. Estas partículas son preferiblemente partículas de arcilla, y preferiblemente partículas protonadas. El polímero que forma la matriz puede ser conductor de protones y no conductor de protones, y también ser fluorado, aromático, heterocíclico, etc. El material compuesto puede formarse a partir de una mezcla fundida o por medio de un disolvente que se evapora después del mezclado. Las membranas se usan para pilas de combustible. Las partículas de arcilla pueden funcionalizarse con muchos grupos diferentes, que pueden estar presentes en el interior o en la superficie de las partículas de arcilla, por ejemplo -PO₃H₂, -CO₂H o -SO₃H.

Exposición de la invención

Los inventores pusieron a punto un procedimiento de preparación de partículas de arcilla conductoras de protones que da lugar a la obtención de partículas que presentan las ventajas enunciadas anteriormente.

Por tanto, la invención se refiere, según un primer objeto, a un procedimiento de preparación de partículas de arcilla conductoras de protones, que comprende sucesivamente las siguientes etapas:

- a) una etapa de activación de un polvo de arcilla en la que se somete dicho polvo a un plasma de gas;
- b) una etapa de injerto en la que se pone en contacto el polvo activado obtenido tras la etapa a) con una disolución que comprende al menos un compuesto que comprende al menos un grupo elegido de -PO₃H₂, -CO₂H, -SO₃H y sus sales y que comprende al menos un grupo adecuado para injertarse en la superficie de dicho polvo.

Se precisa que, por injerto, se entiende, en el sentido de la invención, una inmovilización del o de los compuestos que portan al menos un grupo elegido de $-PO_3H_2$, $-CO_2H$, $-SO_3H$ en las partículas de arcilla por medio de un enlace químico covalente, gracias a la presencia en estos compuestos de al menos un grupo adecuado para injertarse químicamente en la superficie de estas partículas.

Como variante, el procedimiento de la invención puede comprender sucesivamente las siguientes etapas:

a') una etapa de activación de un polvo de arcilla en la que se somete dicho polvo a un plasma de gas;

b') una etapa de injerto en la que se pone en contacto el polvo activado obtenido tras la etapa a') con una disolución que comprende un primer compuesto que comprende al menos un grupo adecuado para injertarse en la superficie de dicho polvo y que comprende al menos un grupo reactivo adecuado para reaccionar con un segundo compuesto que comprende al menos un grupo elegido de $-PO_3H_2$, $-CO_2H$, $-SO_3H$ y sus sales;

c') una etapa de puesta en contacto del polvo injertado obtenido tras la etapa b') con el segundo compuesto, de manera que se forme un enlace covalente entre dicho primer compuesto y dicho segundo compuesto.

Así, los inventores modificaron el estado de superficie de un polvo de arcilla sometándolo a un plasma de gas, haciendo así posible el injerto de compuestos en la superficie de la arcilla, compuestos injertados que confieren a esta arcilla una conductividad protónica gracias a la presencia de grupos $-PO_3H_2$, $-CO_2H$, o $-SO_3H$.

Arcillas particularmente apropiadas para la invención son arcillas que pertenecen a la familia de las esmectitas. Las arcillas de tipo esmectita pueden ser o bien sintéticas, como laponita (comercializada por Laporte Industries, R.U.), o bien naturales como montmorillonita, beidellita, saponita o hectorita.

Más precisamente, las arcillas de tipo esmectita son filosilicatos 2:1, di y/o trioctaédricos compuestos por láminas que comprenden una capa octaédrica en la que el centro de los octaedros está ocupado por aluminio y, eventualmente, magnesio, estando dicha capa octaédrica rodeada por dos capas de tetraedros, en las que el centro de cada uno de los tetraedros está ocupado por está ocupado por silicio. Estas láminas se apilan en paralelo para formar partículas de las que los diferentes conjuntos dan lugar a la formación de agregados cuyo tamaño máximo es del orden de 2 micrómetros. En el interior de las láminas, tienen lugar sustituciones isomórficas por iones de valencia inferior que dan lugar así a un déficit de cargas en la superficie de las láminas, déficit que se compensa mediante cationes que van a alojarse en el espacio interlamina. En presencia de disolventes polares, tales como agua, los cationes mencionados anteriormente tienen la capacidad de hospedar en su esfera de coordinación moléculas de disolventes, conllevando así un alejamiento de las láminas. Este fenómeno hace que las arcillas de tipo esmectita se designen comúnmente mediante la denominación de arcillas expansivas, gracias a su elevada capacidad de retención de disolventes polares, tales como agua.

Arcillas particularmente ventajosas en el contexto de esta invención también pueden ser arcillas de tipo esmectita denominadas "con pilares" (también denominadas arcillas con puentes). Estas arcillas resultan de la intercalación entre sus láminas de policationes metálicos simples o mixtos que forman pilares metálicos entre dichas láminas.

Tales arcillas se obtienen generalmente mediante la puesta en contacto de una suspensión de arcilla de tipo esmectita con una disolución de hidróxido metálico (por ejemplo, de hidróxido de aluminio o de hidróxido de hierro) seguido por un tratamiento de calcinación, por ejemplo, a una temperatura que oscila entre 300 y 500°C.

Estas arcillas con pilares resultan ser particularmente ventajosas por los siguientes motivos:

- no experimentan modificaciones de su porosidad durante una exposición a temperatura elevada;
- muestran una superficie específica, que puede llegar hasta diez veces la de las arcillas sin puentes;
- se caracterizan por una porosidad variable que puede oscilar entre microporos y macroporos pasando por mesoporos; y
- ofrecen un número de sitios de injerto más importante que el de las arcillas sin puentes.

Tal como se mencionó anteriormente, el procedimiento según la invención comprende, en un primer momento, una etapa que consiste en someter un polvo de arcilla tal como se definió anteriormente a un plasma de gas, tal como un plasma de CO_2 , He o de mezcla de He/ CO_2 .

Se precisa que, por plasma de gas, se entiende un gas cuyos átomos o moléculas se han ionizado.

Esta etapa se pone en práctica, de manera clásica, en un reactor de plasma, inyectándose el gas en un recinto a vacío, a una presión que puede oscilar entre algunos milibares y varios bares, por ejemplo, una presión igual a 0,1

mbar. Cuando se alcanza el vacío deseado, se establece una descarga eléctrica entre dos electrodos colocados en el recinto, pudiendo variar la frecuencia entre algunos hercios y varios millares de hercios, por ejemplo, pudiendo ser igual a 13,56 MHz. La duración de esta etapa puede variar entre algunos segundos y varias decenas de minutos según el grado de activación buscado, entendiéndose además que cuanto más elevadas sean la duración del tratamiento y la potencia de las descargas eléctricas, más podrá hospedar el polvo de arcilla una proporción importante de moléculas injertadas.

Se precisa que, durante la etapa de activación, el polvo de arcilla se somete ventajosamente a una agitación con ultrasonidos, de manera que se evite la formación de aglomerados.

Después de la etapa de activación, el polvo de arcilla se pone en contacto, según el primer objeto, con una disolución que comprende al menos un compuesto que comprende al menos un grupo elegido de $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ y sus sales y que comprende al menos un grupo adecuado para injertarse en la superficie de dicho polvo, pudiendo ser ventajosamente un grupo de este tipo adecuado para injertarse un grupo etilénico (es decir, un grupo que comprende un doble enlace carbono-carbono).

Por sales se entiende, en lo anterior y a continuación, compuestos tales como los definidos anteriormente cuyos protones ácidos de los grupos $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$ y $-\text{CO}_2\text{H}$ se reemplazan por cationes, tales como cationes de metales alcalinos (por ejemplo, Na, K).

Compuestos adecuados pueden ser monómeros vinílicos, es decir, monómeros que comprenden al menos un grupo etilénico (es decir, que comprenden un doble enlace carbono-carbono). Estos monómeros resultan ser particularmente interesantes debido a la presencia de este grupo etilénico, que es un excelente grupo adecuado para injertarse en la superficie de las partículas de arcilla activada.

Entre los monómeros vinílicos susceptibles de usarse, pueden citarse ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido vinilacético y sus sales.

Entre los monómeros vinílicos susceptibles de usarse, pueden citarse incluso monómeros estirénicos tales como ácido 4-vinilbenzoico o ácido 3-vinilbenzoico, ácido 4-vinilbencenosulfónico o ácido 3-vinilbencenosulfónico, ácido 4-vinilbencenofosfónico o ácido 3-vinilbencenofosfónico.

Los monómeros vinílicos susceptibles de usarse pueden ser también monómeros fluorados, es decir, monómeros de los que uno o varios átomos de hidrogeno se sustituyen por átomos de flúor.

Durante la etapa de injerto, puede suceder que los compuestos monoméricos que no hayan reaccionado se polimericen entre sí o permanezcan en disolución. Con el fin de eliminar cualquier traza de polímero(s) eventual(es) o de monómeros que no hayan reaccionado con las partículas de arcilla, el procedimiento según la invención puede comprender, además, una etapa de lavado correspondiente a un lavado de la arcilla injertada mediante un disolvente del o de los monómeros usados para el injerto del eventual polímero o de los eventuales polímeros correspondientes.

Además de las ventajas ya enunciadas, el procedimiento de fabricación de partículas conductoras de protones presenta también las de ser sencillo y rápido de poner en práctica, necesitar sólo equipos usados comúnmente en el laboratorio y a nivel industrial, y conducir a la obtención de partículas en forma de un polvo de arcilla que, además de las propiedades muy elevadas de retención de agua, presentan una excelente conductividad protónica.

Por tanto, la invención también tiene como objeto partículas susceptibles de obtenerse mediante el procedimiento tal como se describió anteriormente.

Tales partículas se presentan en forma de un polvo de arcilla injertada mediante restos de compuestos que comprenden al menos un grupo elegido de $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ y sus sales.

Estos restos de compuestos pueden ser ventajosamente restos de monómeros vinílicos, preferiblemente estirénicos, tales como los definidos anteriormente.

Además de las excelentes cualidades de retención de agua, dichas partículas presentan excelentes propiedades de conducción protónica, y por tanto, de movilidad iónica.

Estas partículas pueden usarse por tanto para la separación o la recuperación de metales en disolución.

Las partículas de la invención pueden encontrar también aplicación en el diseño de materiales compuestos conductores, tales como membranas conductoras, concretamente membranas conductoras de protones destinadas a usarse en pilas de combustible.

Por tanto, la invención también tiene como objeto un material compuesto conductor de protones que comprende una

matriz de polímero en cuyo seno se dispersan partículas tales como las definidas anteriormente.

Según una primera alternativa, la matriz de polímero puede ser una matriz de polímero no conductor de protones.

5 Tales polímeros pueden ser polímeros fluorados tales como politetrafluoroetileno (PTFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), copolímero de tetrafluoroetileno/etileno (ETFE) y sus derivados. Los polímeros fluorados tienen concretamente la ventaja de presentar una buena resistencia mecánica así como una buena resistencia química.

10 Tales polímeros pueden ser también polímeros aromáticos o heterocíclicos. Se precisa que, por polímeros aromáticos o heterocíclicos, se entiende un polímero cuya cadena principal comprende un encadenamiento de motivos aromáticos (por ejemplo, fenileno) o heterocíclicos (por ejemplo, bencimidazol). Entre estos polímeros, pueden citarse las polisulfonas, las poliariletercetonas, las poliimididas, los polibencimidazoles, los poli(óxidos de fenileno), los policarbonatos. Tales polímeros tienen la particularidad de conferir al material compuesto, en el que se integran, una rigidez y unas resistencias química y térmica elevadas, sin necesitar la incorporación en el material compuesto de aporte de refuerzo o de carga.

Según una segunda alternativa, la matriz de polímero puede ser una matriz de polímero conductor de protones.

20 Tales polímeros pueden ser polímeros perfluorados sulfonados. Se precisa que, por polímeros perfluorados sulfonados, se entiende de los polímeros que comprenden una cadena principal lineal perfluorada y cadenas laterales que portan grupos ácido sulfónico. Tales polímeros están disponibles concretamente en el mercado con la marca registrada NAFION® de la empresa Dupont de Nemours, o ACIPLEX-S® de la empresa Asahi Chemical.

25 Polímeros conductores de protones pueden ser también polímeros aromáticos o heterocíclicos que portan funciones ácidas elegidas de $-SO_3H$, $-PO_3H_2$ y $-CO_2H$. Tales polímeros pueden ser polisulfonas, poliariletercetonas, poliimididas, polibencimidazoles, poli(óxidos de fenileno), policarbonatos.

30 El material compuesto según la invención se presenta ventajosamente en forma de una película, que presenta por ejemplo un grosor de 50 a 150 μm .

La invención se refiere también a procedimientos de preparación de un material compuesto conductor de protones tal como se definió anteriormente.

35 Para preparar un material conductor de protones de la invención, pueden preverse dos alternativas, según la invención.

Según una primera alternativa, el procedimiento comprende sucesivamente las siguientes etapas:

40 - mezclar, en ausencia de disolvente, uno o varios polímeros constitutivos de la matriz con partículas tales como las definidas anteriormente;

- formar a partir de la mezcla obtenida el material compuesto por vía fundida.

45 Como variante, el procedimiento puede comprender sucesivamente las siguientes etapas:

- fundir, en ausencia de disolvente, uno o varios polímeros constitutivos de la matriz;

- incorporar, en el polímero o la mezcla de polímeros fundidos, partículas tales como las definidas anteriormente.

50 Según la primera alternativa, el tratamiento térmico comprende generalmente una etapa de calentamiento de la mezcla obtenida después de la primera etapa a una temperatura que puede oscilar entre 100°C y 300°C, de manera que se obtiene una mezcla fundida y una etapa simultánea o consecutiva de conformación de la mezcla, con el fin de obtener el material compuesto deseado, pudiendo esta conformación consistir en un calandrado.

55 Entre los tratamientos térmicos por vía fundida apropiados, puede citarse la extrusión.

Según una segunda alternativa, el procedimiento comprende sucesivamente las siguientes etapas:

60 - una etapa de mezclado de una disolución que comprende partículas tales como las definidas anteriormente y uno o varios disolventes con uno o varios polímeros constitutivos de la matriz;

- una etapa de formación, a partir de la mezcla obtenida, de un material compuesto mediante evaporación del o de los disolventes.

65 Según esta segunda alternativa, la disolución puede colarse sobre un soporte, por ejemplo, de vidrio, de alúmina o incluso de polietileno, después el material en forma de película se forma mediante evaporación del o de los

disolventes. Tras este procedimiento, se obtiene un material en forma de película depositado sobre el soporte. La película obtenida puede desolidarizarse fácilmente del soporte, para dar una película conductora protónica autoportada.

5 Se precisa que los disolventes susceptibles de usarse en el contexto de este procedimiento pueden elegirse de los disolventes polares apróticos tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, tetrahidrofurano, dimetilsiloxano, o incluso disolventes clorados como cloroformo, pero también disolventes tales como los alcoholes, los éteres, la acetona.

10 Debido a sus propiedades mecánicas, estos materiales pueden ponerse en práctica eficazmente y conducir a películas delgadas suficientemente resistentes como para usarse como membranas para pila de combustible.

Así, la invención tiene como objeto una membrana para pila de combustible que comprende un material compuesto conductor protónico tal como se definió anteriormente.

15 Estas membranas se presentan ventajosamente en forma de películas delgadas, que tienen, por ejemplo, un grosor de 20 a 200 micrómetros.

20 Estas membranas presentan ventajosamente una suficiente impermeabilidad a los gases reactantes (tales como H₂ y O₂) y son estables, preferiblemente, hasta una temperatura de al menos 150°C.

Preferiblemente, el material compuesto constitutivo de la membrana comprende del 1 al 20% en peso de partículas de arcilla tales como las definidas anteriormente, cuando la matriz de polímero comprende uno o varios polímeros conductores de protones.

25 Preferiblemente, el material compuesto constitutivo de la membrana comprende del 5 al 50% en peso de partículas de arcilla tales como las definidas anteriormente, cuando la matriz polímero comprende uno o varios polímeros no conductores de protones.

30 Se precisa que los % anteriores se expresan con relación al peso total del material compuesto.

Las membranas de la invención se preparan mediante procedimientos idénticos a los definidos anteriormente para el material compuesto conductor protónico.

35 Las membranas tales como las definidas anteriormente pueden incorporarse ventajosamente en dispositivos de pila de combustible.

Así, la invención también se refiere a un dispositivo que comprende al menos un conjunto electrodo-membrana-electrodo, en el que la membrana es tal como se definió anteriormente.

40 El dispositivo de pila de combustible comprende generalmente varios conjuntos electrodo-membrana-electrodo.

45 Para preparar un conjunto de este tipo, la membrana puede colocarse entre dos electrodos, por ejemplo de papel tisú o papel de carbón impregnado con un catalizador. El conjunto formado por la membrana dispuesta entre los dos electrodos se prensa a continuación a una temperatura adecuada con el fin de obtener una buena adhesión electrodo-membrana.

50 El conjunto electrodo-membrana-electrodo se coloca a continuación entre dos placas que garantizan la conducción eléctrica y la alimentación de reactivos a los electrodos. Estas placas se designan comúnmente mediante el término de placas bipolares.

La invención va a describirse ahora a la luz de los ejemplos facilitados a continuación a título ilustrativo y no limitativo.

55 **Breve descripción de los dibujos**

60 La única figura es un gráfica que representa la tasa de hidratación θ (en %) en función del tiempo t (en min) a 75°C de una membrana de NAFION® sin partículas (curva cuyos puntos se representan mediante cuadrados) y de una membrana de NAFION® reconstituida y que comprende partículas según la invención (ensayo n.º 14) (curva cuyos puntos se representan mediante rombos).

Exposición detallada de modos de realización particulares

EJEMPLO 1

65 Este ejemplo ilustra la preparación de partículas de arcilla de tipo laponita injertada al 7%.

Por "injertada al 7%" se entiende una arcilla que se ha sometido el tratamiento descrito en la invención de manera que comprende el 7% en masa de azufre procedente del injerto de compuestos que comprenden funciones $-SO_3H$.

5 El protocolo de preparación es el siguiente.

Se coloca una laponita tipo RD (2 g) en una copela, introducida a su vez en el recinto de un reactor de plasma, sometiéndose el conjunto a una agitación con ultrasonidos. Se establece un vacío primario seguido por la introducción de helio en el recinto a una presión de 0,1 mbar. Se establece una descarga eléctrica entre dos
10 electrodos colocados en el recinto a una frecuencia de 13,56 MHz. Tras este tratamiento, se obtiene una arcilla modificada mediante tratamiento con plasma.

Se disuelven 4 g de ácido estireno-para-sulfónico (o ácido 4-vinilbencenosulfónico) en dimetilformamida (DMF). Entonces se pone la arcilla modificada anteriormente en contacto con la disolución de ácido estireno-para-sulfónico en DMF y se lleva a reflujo durante una noche.
15

A continuación se lava la arcilla injertada con DMF con el fin de eliminar cualquier traza eventual de homopolímero sulfonado, que se formará durante el injerto.

20 La arcilla así obtenida presenta una proporción másica de azufre del 7% (medido mediante análisis elemental), lo que corresponde a una capacidad de intercambio iónico (CII) de 1,8 meq/g.

EJEMPLO 2

25 Este ejemplo ilustra la preparación de una arcilla de tipo laponita con pilares injertada al 9%.

Las arcillas de tipo laponita de partida son laponitas RD con puentes con Al/Fe (50%/50%) y con Al, es decir, arcillas en las que se incorporan policaciones de aluminio, o una mezcla de policaciones de aluminio y de hierro, entre las láminas de las arcillas, que presentan una superficie específica de 350 m²/g y un volumen mesoporoso de
30 aproximadamente 0,3 cm³/g.

El modo operativo puesto en práctica en este ejemplo es el mismo que el del ejemplo 1.

Conduce a arcillas de tipo laponita con puentes que presentan una tasa del 9% en azufre (obtenida mediante análisis elemental) correspondiente a una capacidad de intercambio iónico (CII) de 3 (± 0,2) meq/g.
35

EJEMPLO 3

40 Este ejemplo ilustra la preparación de membranas de composiciones diferentes mediante colada-evaporación.

El protocolo general de preparación es el siguiente.

En un primer momento, se pone la arcilla modificada en dispersión en un disolvente orgánico apropiado (en este caso, DMF). La masa de disolvente representa aproximadamente el 80% en peso de la masa de polímero que va a usarse para constituir la matriz. Después de agitación vigorosa de la disolución que comprende la arcilla y DMF, por medio de un agitador magnético, se añade progresivamente el polímero destinado a constituir la matriz. Se mantiene la disolución obtenida con agitación durante al menos 48 horas hasta una completa disolución del polímero. A continuación, se somete la disolución resultante a un baño con ultrasonidos durante varios minutos. Si aparecen burbujas de aire en disolución, se procede a una desgasificación de la misma.
45
50

En un segundo momento, se deposita la mezcla viscosa sobre una placa de vidrio por medio de una "Hand-Coater" (recubridora manual) situada bajo una campana de flujo laminar. El aplicador elegido para la colada depende de la viscosidad de la disolución que es función de su composición, y en particular de la tasa másica de arcilla que contiene. De manera clásica, el entrehierro del aplicador usado varía entre 750 μm y 1250 μm. Se garantiza una evaporación lenta del disolvente colocando la placa de vidrio sobre una placa termostalizada cuya temperatura se fija en 30°C. El tiempo de secado dura aproximadamente de 6 a 7 horas.
55

Ha de observarse que la arcilla injertada se almacena, antes de su uso, en el seno de una estufa termostalizada. En lo que se refiere al polímero, el mismo puede presentarse en forma de un polvo fino como es el caso para el polímero fluorado poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) usado en los ensayos 1 a 8 o bien en forma de una disolución viscosa como para el NAFION® que se disuelve en una mezcla de alcoholes usada en los ensayos 9 a 15.
60

Se prepararon diferentes membranas según la técnica descrita anteriormente. La naturaleza de la arcilla y del polímero, así como las proporciones de estos elementos para cada una de las membranas, figuran en la tabla 1 que agrupa las membranas cuya matriz es de PVDF y en la tabla 2 que agrupa las membranas cuya matriz es de NAFION®.
65

TABLA 1

Ensayo	% de PVDF	ARCILLA	
		%	Descripción
1	100	0	/
2	75	25	sin puentes y no injertada
3	75	25	con puentes de Al e injertada al 9% (ejemplo 2)
4	75	25	con puentes de Al/Fe e injertada al 9% (ejemplo 2)
5	75	25	sin puentes e injertada al 7% (ejemplo 1)
6	70	30	
7	60	40	
8	50	50	

TABLA 2

Ensayo	% de NAFION®	ARCILLA SIN PUENTES	
		%	descripción
9	100	0	/
10	90	10	no injertada
11	98	2	injertada al 7% (ejemplo 1)
12	97	3	
13	95	5	
14	90	10	
15	85	15	

5

EJEMPLO 4

Este ejemplo ilustra la preparación de membranas de composiciones diferentes mediante extrusión de película.

10 Más precisamente, en este ejemplo, se prepararon mediante extrusión mezclas que comprendían el polímero PVDF y la arcilla con pilares injertada (ejemplo 2) o no injertada. Las mezclas están compuestas por PVDF comercializado por Solvay y por diferentes tasas máxicas de arcillas con pilares de Al injertadas al 9% (indicando el contenido del 9% que las arcillas comprenden después de la modificación el 9% de azufre) (ejemplo 2) y no injertadas. Antes de su introducción en la extrusora, se calientan los diferentes constituyentes de la mezcla en estufa a 80°C durante 24 horas.

15

Se introduce PVDF en la extrusora mediante un dosificador ponderal de caudal constante de 350 g/h. Se introduce la arcilla con pilares por medio de un dosificador ponderal cuyo caudal se modula de modo que se obtienen diferentes composiciones que contienen del 20 al 40% en peso de arcilla.

20

La extrusora usada en el contexto de este ejemplo es una extrusora de dos husillos corrotatorios. Está equipada con husillos interpenetrantes y por una vaina y permite obtener distribuciones estrechas del tiempo de permanencia. El equilibrio de las presiones permite pares, velocidades de cizallamiento y caudales importantes. La zona de alimentación comprende dos husillos de transporte que evitan una congestión de la misma y la formación de un tapón a nivel de la tolva de alimentación. Se introduce PVDF al comienzo de la zona de alimentación, mientras que se introduce la arcilla aguas abajo del punto de alimentación del polímero.

25

A la salida de la extrusora, se obtienen mezclas homogéneas.

30

Después de la extrusión, se conforman las mezclas obtenidas con ayuda de una hilera plana de entrehierro de 200 µm y de un sistema de estirado, en forma de películas delgadas con un espesor de 100 µm.

Las composiciones de las diferentes membranas preparadas según el protocolo expuesto anteriormente se agrupan en la tabla 3 a continuación.

35

TABLA 3

Ensayo	% de PVDF	ARCILLA	
		%	Descripción
16	100	/	/
17	80	20	con puentes Al y no injertada
18	60	40	
19	80	20	con puentes Al e injertada al 9% (Ejemplo 2)
20	60	40	

EJEMPLO 5

- 5 Este ejemplo pretende ilustrar las propiedades electroquímicas de las membranas obtenidas mediante colada-
evaporación (ejemplo 3) y extrusión (ejemplo 4) de la invención.

Antes de medir estas propiedades, se sometieron las membranas basadas en PVDF y NAFION® a una etapa de
regeneración de las funciones sulfónicas (SO₃H). Esta etapa consiste en sumergir sucesivamente las membranas en
10 una disolución de H₂O₂ (al 35%) durante 1 hora, después en una disolución de H₂SO₄ (0,5 M) durante 1 hora
seguido por un aclarado en agua a ebullición durante 1 hora. A continuación se almacenan las membranas en un
baño de agua desionizada durante al menos 20 minutos. El grosor de las películas obtenidas varía entre 80 y 18 µm.

15 Las membranas se caracterizan en este ejemplo en cuanto a la conductividad protónica, la tasa de hidratación y la
capacidad de intercambio iónico teórica (CII calculada).

La conductividad protónica σ , expresada en S.cm⁻¹, se mide con ayuda de un impedancímetro conectado a una
célula de electrodos de platino que se sumergen en un baño de agua desionizada a temperatura ambiente. Se
garantiza el contacto electrodo-membrana mediante un resorte situado en el extremo de uno de los electrodos. El
20 analizador de frecuencia usado es un Solartron 1255 asociado a una interfaz electroquímica Novocontrol (NBS).

Se determina la tasa de hidratación usando un desecador infrarrojo. Se pesa la membrana embebida de agua y se
anota la masa húmeda m_h correspondiente. Por medio del desecador infrarrojo, la membrana experimenta un ciclo de
secado (15 minutos a 140°C) y entonces se determina su masa seca m_s . Entonces puede calcularse la tasa de
25 hidratación G, expresada en porcentaje másico, de la membrana según la ecuación:

$$G = ((m_h - m_s) / m_s) * 100$$

Se calculan las capacidades de intercambio iónico teóricas (CII) según el principio de que la CII de la membrana
compuesta respeta una ley de aditividad en la que cada uno de sus componentes que portan funciones sulfónicas
30 aporta su contribución a la CII global de la membrana en proporción a su porcentaje másico, tal como se expresa en
la siguiente ecuación.

$$35 \quad CII_{teórica} = (\%_{polímero} * CII_{polímero}) + (\%_{arcilla} * CII_{arcilla})$$

El análisis elemental de los polímeros y de las arcillas usados en la invención permite determinar el porcentaje
másico del elemento azufre y, por tanto, la CII relacionada con las funciones sulfónicas correspondientes.

40 Los resultados figuran en la tabla 4 a continuación.

TABLA 4

Ensayo	CII teórica (meq.g ⁻¹)	Tasa de hidratación (%)	σ (en S.cm ⁻¹)
Nafion®	0,91	31	2,18,10 ⁻²
9	0,91	40	1,82,10 ⁻²
10	0,77	87	1,41,10 ⁻²
11	0,93	44	2,19,10 ⁻²
12	0,94	52	2,04,10 ⁻²
13	0,96	51	1,78,10 ⁻²
14	1,02	80	4,44,10 ⁻²

15	1,07	71	$3,57,10^{-2}$
1	0	7	10^{-7}
2	0	20	$8,13,10^{-6}$
3	0,70	23	$1,02,10^{-5}$
4	0,70	24	$9,59,10^{-6}$
5	0,50	35	$1,49,10^{-5}$
6	0,60	38	$2,57,10^{-5}$
7	0,80	65	$2,00,10^{-4}$
8	1,00	120	$7,05,10^{-5}$
16	0	7	$<10^{-7}$
17	0	47	$<10^{-7}$
18	0	90	$<10^{-7}$
19	0,60	42	$5,10^{-5}$
20	1,20	82	$8,10^{-4}$

La adición de partículas según la invención a Nafion® (ensayos 11 a 15) permite mantener una CII teórica del material que es al menos equivalente a la de Nafion® inicial (ensayo 9). Para una misma tasa de carga añadida a una matriz de Nafion®, la incorporación de arcilla injertada en una matriz en Nafion® permite obtener valores de conducción superiores a los de la matriz sola pero también al de una matriz que incorporase una cantidad de arcilla no injertada (ensayo 10). En el caso de matrices que no presentan conducción protónica propia, como por ejemplo las matrices basadas en PVDF (ensayos 1 a 8), la adición de arcilla injertada permite acceder a propiedades de conducción protónica, que no posee el copolímero en estado inerte. Se observa además que se logra un máximo de conductividad para una proporción de partículas del 40% en masa (ensayo n.º 7).

Además, cualquiera que sea la matriz de polímero usada, la adición de partículas permite además una hidratación óptima de la membrana. En efecto, la adición de arcilla injertada mejora sistemáticamente la tasa de hidratación de la matriz usada, ya sea conductora protónica (Nafion® con los ensayos 11 a 15) o no (PVDF con los ensayos 3 a 8 y 17 a 20).

Los resultados obtenidos con las membranas extruidas (ensayos n.º 16 a 20) están perfectamente de acuerdo con las conclusiones extraídas en el caso de las membranas realizadas mediante colada-evaporación. Comparando los ensayos n.º 4 y 19, puede observarse que para unas tasas de partículas próximas (el 25% y el 20% respectivamente), la puesta en práctica mediante extrusión permite acceder a conductividades ligeramente superiores a las medidas en el caso de las membranas realizadas mediante colada-evaporación. Este resultado puede atribuirse a una mejor accesibilidad de las partículas en la membrana extruida, debido a una mejor dispersión de las partículas de arcilla mediante la puesta en práctica del procedimiento de extrusión.

Así puede concluirse que:

- la adición de partículas permite una mejor hidratación de las membranas de manera comparativa con las membranas no cargadas. Este resultado es particularmente importante en el caso de las membranas perfluoradas sulfonadas teniendo en cuenta defectos de hidratación que presenta NAFION® a temperaturas superiores a 80°C;

- la presencia de partículas en las membranas, tales como membranas de NAFION®, permite mantener las propiedades de conducción de NAFION® teniendo en cuenta una CII en la membrana híbrida equivalente a la de NAFION® no cargado;

- las partículas confieren una conductividad protónica a membranas basadas en polímeros no conductores, tales como membranas basadas en PVDF.

El ejemplo expuesto a continuación permite demostrar que las nanopartículas de la invención permiten mejorar la conductividad protónica así como la hidratación de las membranas en las que se incorporan.

40 EJEMPLO 6

Este ejemplo pretende poner de manifiesto las propiedades de retención de agua de las membranas de la invención. La membrana sometida a prueba en este ejemplo es la del ensayo 14 (véase el ejemplo 3, tabla 2).

Se realizan las mediciones de cinética de deshidratación de las membranas por medio de una estufa cuya temperatura se fija en 75°C. Las membranas se activan previamente siguiendo el protocolo descrito en el ejemplo 5. A continuación se almacenan las membranas durante 24 horas en un baño de agua desionizada a temperatura ambiente con el fin de alcanzar un estado de hidratación máxima y estable. A tiempo t_0 , se colocan las membranas embebidas en la estufa a 75°C, después, a intervalos regulares, se halla la masa de las muestras. La evolución de la tasa de hidratación de la membrana en función del tiempo permite evaluar la cinética de desorción de agua a temperatura elevada en las membranas. A modo de ejemplo, las cinéticas de desorción a 75°C, obtenidas en el caso de las membranas basadas en NAFION® se notifican en la única figura adjunta.

Se observa en esta figura que la capacidad de retención de agua a 75°C es mucho más importante para las membranas que comprenden partículas según la invención que en el caso de NAFION® sin carga.

Así, las membranas que comprenden partículas según la invención muestran una buena capacidad de retención de agua a alta temperatura gracias a la adición de partículas según la invención. En efecto, a 75°C, hace falta aproximadamente 4 veces más tiempo para que la membrana que comprende partículas pierda su agua de hidratación que para NAFION® solo.

Así puede observarse que las membranas NAFION® que incorporan partículas según la invención presentan una ventaja importante con relación a las membranas NAFION® sin partículas, en el sentido de que ofrecen una tasa de hidratación y una capacidad de retención de agua más importantes. Puede concluirse a partir de ello que las membranas basadas en una matriz perfluorada con partículas de la invención tienen una capacidad de gestión de agua netamente menos problemática que en el caso de las membranas NAFION® sin partículas.

Referencias citadas

[1] J. Electrochem. Soc., 1997, 144;

[2] J. Power Sources, 2 000, 90, 231;

[3] Macromol. Symp., 19 99, 138, 85;

[4] J. Sol-Gel Sci. And Techn., 2000, 17, 61.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de partículas de arcilla conductoras de protones, que comprende sucesivamente las siguientes etapas:
- 5 una etapa de activación de un polvo de arcilla en la que se somete dicho polvo a un plasma de gas;
- una etapa de injerto en la que se pone en contacto el polvo activado obtenido tras la etapa a) con una disolución que comprende al menos un compuesto que comprende al menos un grupo elegido de $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ y sus sales y que comprende al menos un grupo adecuado para injertarse en la superficie de dicho polvo, mediante lo cual dicho compuesto se inmoviliza en la superficie de dicho polvo por medio de un enlace químico covalente.
- 10 2. Procedimiento de preparación de partículas según la reivindicación 1, en el que la arcilla es una arcilla de tipo esmectita.
- 15 3. Procedimiento de preparación de partículas según la reivindicación 2, en el que la arcilla de tipo esmectita es sintética o natural.
- 20 4. Procedimiento de preparación de partículas según la reivindicación 3, en el que la arcilla de tipo esmectita sintética es una laponita.
5. Procedimiento de preparación de partículas según la reivindicación 3, en el que la arcilla de tipo esmectita natural se elige del grupo constituido por montmorillonita, beidellita, saponita, hectorita.
- 25 6. Procedimiento de preparación de partículas según la reivindicación 1, en el que la arcilla es una arcilla de tipo esmectita con pilares.
7. Procedimiento de preparación de partículas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el plasma de gas es un plasma de CO_2 , de helio o de una mezcla de CO_2/He .
- 30 8. Procedimiento de preparación de partículas según la reivindicación 1, en el que el compuesto es un monómero vinílico.
9. Procedimiento de preparación de partículas según la reivindicación 8, en el que el monómero vinílico se elige de ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido vinilacético.
- 35 10. Procedimiento de preparación de partículas según la reivindicación 8, en el que el monómero vinílico es un monómero estirénico.
- 40 11. Procedimiento de preparación de partículas según la reivindicación 10, en el que el monómero estirénico se elige de
- ácido 4-vinilbenzoico,
- 45 ácido 3-vinilbenzoico,
- ácido 4-vinilbencenosulfónico,
- ácido 3-vinilbencenosulfónico,
- 50 ácido 4-vinilbencenosulfónico,
- ácido 3-vinilbencenosulfónico.
- 55 12. Procedimiento de preparación de partículas según la reivindicación 8, en el que el monómero vinílico es un monómero fluorado.
13. Partículas de arcilla conductoras de protones susceptibles obtenerse mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
- 60 14. Material compuesto conductor de protones que comprende una matriz de polímero en cuyo seno se dispersan partículas según la reivindicación 13.
15. Material compuesto conductor según la reivindicación 14, en el que la matriz es un polímero no conductor de protones.
- 65

16. Material compuesto según la reivindicación 14, en el que el polímero no conductor de protones es un polímero fluorado.
- 5 17. Material compuesto según la reivindicación 16, en el que el polímero fluorado se elige de politetrafluoroetileno (PTFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), copolímero de tetrafluoroetileno/etileno (ETFE).
18. Material compuesto según la reivindicación 15, en el que el polímero no conductor de protones es un polímero aromático o heterocíclico.
- 10 19. Material compuesto según la reivindicación 18, en el que el polímero aromático o heterocíclico se elige de las polisulfonas, las poliariletercetonas, las poliimididas, los polibencimidazoles, los poli(óxidos de fenileno), los policarbonatos.
- 15 20. Material compuesto según la reivindicación 14, en el que la matriz es un polímero conductor de protones.
21. Material compuesto según la reivindicación 20, en el que el polímero conductor de protones es un polímero perfluorado sulfonado.
- 20 22. Material compuesto según la reivindicación 20, en el que el polímero conductor de protones es un polímero aromático o heterocíclico que porta funciones ácidas elegidas de $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{CO}_2\text{H}$ y $-\text{SO}_3\text{H}$.
23. Procedimiento de preparación de un material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 22, que comprende sucesivamente las siguientes etapas:
- 25 mezclar, en ausencia de disolvente, uno o varios polímeros constitutivos de la matriz con partículas según la reivindicación 13;
- formar a partir de la mezcla obtenida el material compuesto por vía fundida.
- 30 24. Procedimiento de preparación de un material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 22, que comprende sucesivamente las siguientes etapas:
- 35 una etapa de mezclado de una disolución que comprende partículas según la reivindicación 13 y uno o varios disolventes con uno o varios polímeros constitutivos de la matriz;
- una etapa de formación, a partir de la mezcla obtenida, de un material compuesto mediante evaporación del o de los disolventes.
- 40 25. Membrana de pila de combustible que comprende un material compuesto conductor según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 22.
- 45 26. Membrana de pila de combustible según la reivindicación 25, en la que el material compuesto de la membrana comprende del 1 al 20% en peso de partículas de arcilla conductoras de protones, cuando la matriz de polímero comprende uno o varios polímeros conductores de protones.
- 50 27. Membrana de pila de combustible según la reivindicación 25, en la que el material compuesto de la membrana comprende del 5 al 50% en peso de partículas de arcilla conductoras de protones, cuando la matriz de polímero comprende uno o varios polímeros no conductores de protones.
28. Membrana de pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 27, que se presenta en forma de una película con un espesor que oscila entre 20 y 200 micrómetros.
29. Dispositivo de pila de combustible que comprende al menos un conjunto electrodo-membrana-electrodo, en el que la membrana es según una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 28.

