

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 118**

51 Int. Cl.:

C08L 71/03 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

H01M 8/08 (2006.01)

H01M 12/06 (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.05.2010 E 10727091 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.02.2016 EP 2427513**

54 Título: **Red interpenetrada de polímeros de intercambio de aniones, su método de fabricación y su uso**

30 Prioridad:

06.05.2009 FR 0953021

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

06.05.2016

73 Titular/es:

ELECTRICITÉ DE FRANCE (50.0%)

22-30 Avenue de Wagram

75008 Paris, FR y

UNIVERSITÉ DE CERGY-PONTOISE (50.0%)

72 Inventor/es:

STEVENS, PHILIPPE;

GHAMOISS, FOUAD;

FICHET, ODILE y

SARRAZIN, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 569 118 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

Red interpenetrada de polímeros de intercambio de aniones, su método de fabricación y su uso

5 **Sector de la técnica**

La presente invención se refiere a un método de fabricación de un material polimérico de intercambio de aniones que tiene una estructura de tipo red interpenetrada de polímeros (RIP) o de tipo red semi-interpenetrada de polímeros (semi-RIP), al material polimérico obtenido con este método y a su uso en dispositivos electroquímicos, por contacto de un electrodo con el aire.

Estado de la técnica

Desde hace varias décadas se han realizado numerosos trabajos para la realización y optimización de electrodos de aire que permiten realizar generadores electroquímicos de tipo metal-aire, conocidos por sus energías másicas elevadas, que pueden alcanzar hasta cientos de Wh/kg.

Los electrodos de aire también se usan en pilas de combustible alcalinas que son particularmente ventajosas con respecto a otros sistemas debido a cinéticas de reacción elevadas a nivel de los electrodos.

Un electrodo de aire permite usar, como agente oxidante para la reacción electroquímica, el aire de la atmósfera, disponible en cantidad ilimitada sin importar dónde y en cualquier momento.

Un electrodo de aire es una estructura sólida porosa en contacto con el electrolito líquido, que por lo general es una solución alcalina. La superficie de contacto entre el electrodo de aire y el electrolito líquido es una superficie de contacto denominada « de triple contacto » donde están presentes de forma simultánea la materia sólida activa del electrodo, el oxidante gaseoso (aire) y el electrolito líquido. Esta superficie de contacto de triple contacto siempre ha planteado numerosas dificultades relacionadas en particular con la degradación progresiva, incluso que no esté funcionando, del electrodo de aire, en particular cuando electrolito líquido es una solución alcalina concentrada, tal como una solución varias veces molar de hidróxido de sodio como de potasio o de litio.

Los inconvenientes de los electrodos de aire en pilas de combustible alcalina se exponen, por ejemplo, en el artículo bibliográfico de G.F. McLean *et al.*, titulado « An assessment of alkaline fuel cell technology », International Journal of Hydrogen Energy 27 (2002), 507 - 526:

- Estos electrodos experimentan una amortiguación progresiva de su estructura porosa hasta su inmersión lo que los hace ineficaces. Esta evolución se acelera durante el funcionamiento de la y la de combustible o del acumulador;
- A largo plazo, el gas carbónico presente en el aire se difunde y se disuelve en la solución alcalina formando el electrolito, en forma de anión carbonato que precipita en presencia de cationes alcalinos (Na, K, Li). De este modo se observa una carbonatación progresiva e inevitable del electrolito;
- Los carbonatos se forman principalmente en la superficie de contacto de líquido/sólido porosos y favorecen el fenómeno de inversión mencionado anteriormente;
- La precipitación de los carbonatos destruye progresivamente la estructura del electrodo de aire y reduce considerablemente las cinéticas de transferencia de cargas en el punto triple lo que acaba haciendo que el electrodo sea ineficaz.

Objeto de la invención

El objetivo de la presente invención fue poner a punto materiales de polímeros catiónicos conductores de aniones, susceptibles de ser intercalados entre el electrodo de aire y el electrolito alcalino líquido o incluso sustituida este último, para reducir básicamente o incluso suprimir la carbonatación del electrolito sólido y la degradación del electrodo de aire que resulta.

Unos materiales de este tipo se deberían poder usar en pilas de combustible alcalinas y los acumuladores de tipo metal-aire, ya sea como electrolito sólido, ya sea como membrana de separación del electrodo de aire del electrolito líquido alcalino.

La Solicitante ha propuesto en la solicitud internacional WO 2006/016068 un material polimérico orgánico reticulado, en particular como electrolito sólido conductor de aniones en pilas de combustible alcalinas. El material polimérico descrito en esta solicitud se obtiene por sustitución nucleófila entre un polímero lineal halogenado, tal como poliepiclorhidrina, y una combinación de al menos una diamina terciaria y al menos una monoamina terciaria o secundaria. La reacción entre las funciones amina terciaria y las funciones cloradas del polímero dieron como resultado la formación de funciones de amonio cuaternario responsable del poder conductor de los aniones del material obtenido. Además, la reacción de las dos funciones amina terciaria del reactivo bifuncional (diamina terciaria) dio como resultado la reticulación del polímero y la formación de una red tridimensional insoluble.

5 Sin embargo, este material conductor aniónico reticulado basado en poliepiclorhidrina con grupos de amonio cuaternario no es estable en las soluciones alcalinas concentradas. Además, no se autosoporta y, para obtenerlo en forma de membrana manipulable de gran tamaño, es necesario sintetizarlo sobre un soporte o en una estructura porosa o fibrosa, por ejemplo, un textil no tejido de polipropileno.

10 La Solicitante, en el contexto de sus investigaciones con el objetivo de obtener materiales orgánicos conductores de aniones mejorados, susceptibles de uso en pilas de combustible o en acumuladores para reducir la degradación de los electrodos de aire, ha descubierto que era posible de superar los inconvenientes descritos anteriormente, mediante la incorporación de un sistema polimérico tal como se describe en el documento WO 2006/016068 en una red de tipo « Red Interpenetrada de Polímeros » (RIP, o IPN del inglés *Interpenetrating Polymer Network*) o de tipo « Red Semi-Interpenetrada de Polímeros » (Semi-RIP).

15 Un Red Interpenetrada de Polímeros (RIP) es un sistema polimérico que comprende al menos dos redes de polímeros donde al menos una se ha sintetizado en presencia de la otra, sin embargo sin estar unidas la una a la otra mediante enlaces covalentes, y que no se pueden separar la una de la otra sin ruptura de enlaces químicos (IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2ª edición, 1997).

20 Una Red Semi-Interpenetrada de Polímeros (semi RIP) se diferencia de una RIP debido a que uno de al menos dos polímeros presentes no forma una red tridimensional, es decir, no está reticulado, pero es un polímero lineal o ramificado. Debido a la ausencia de reticulación del segundo sistema polimérico, este se puede separar del primero por esta acción.

25 Por consiguiente, la presente invención tiene como objeto un método de fabricación de un material polimérico de intercambio de aniones que tenga una estructura de tipo red interpenetrada de polímeros (RIP) o de tipo red semi-interpenetrada de polímeros (Semi-RIP), método que comprende las etapas sucesivas siguientes:

(A) preparación de una solución de reacción homogénea que comprende, en un disolvente orgánico apropiado,

- 30 (a) al menos un polímero orgánico portador de grupos halógenos reactivos,
 (b) al menos una diamina terciaria,
 (c) al menos un monómero que comprende una insaturación etilénica polimerizable mediante polimerización radicalaria, y
 (d) opcionalmente, al menos un agente de reticulación que comprende al menos dos insaturaciones etilénicas
 35 polimerizables mediante polimerización radicalaria, y
 (e) al menos un iniciador de polimerización radicalaria,

40 (B) calentamiento de la solución preparada en la etapa (A) hasta una temperatura y durante un periodo de tiempo suficientes para permitir a la vez una reacción de sustitución nucleófila entre los componentes (a) y (b) y una reacción de copolimerización radicalaria de los componentes (c) y opcionalmente (d), iniciada por el componente (e).

45 El método de la presente invención también comprende la realización simultánea de dos reacciones que no interfieren entre sí:

- una reacción de sustitución nucleófila entre el polímero orgánico halogenado y la diamina terciaria que conduce a la formación de una red de polímero tridimensional, reticulados, insoluble, portador de grupos amonio cuaternario, y
- una reacción de polimerización radicalaria de los monómeros y opcionalmente del agente de reticulación,
 50 iniciada con el iniciador radicalaria, y que conduce a la formación de una segunda red de polímero entremezclada con la primera. Cuando el sistema contiene una cantidad suficiente de un agente de reticulación (d), esta última red de polímero es tridimensional, reticulada e insoluble.

55 En un modo de realización preferente de la invención, la mezcla de reacción contiene un agente de reticulación (d) y la red de polímeros formada es una RIP y no una semi-RIP.

60 El polímero orgánico halogenado se puede elegir entre todos los homopolímeros y copolímeros que comprenden funciones almacenadas reactivas con respecto a funciones de amina terciaria de la diamina. Las funciones almacenadas son preferentemente grupos clorados o bromados, en particular grupos cloro-alkilo en C₁₋₆ o bromoalkilo en C₁₋₆.

65 Además, el polímero orgánico portador de grupos halógenos reactivos se elige preferentemente entre los homopolímeros y copolímeros de esqueleto de poliéter. A modo de ejemplos de polímeros particularmente preferentes se pueden mencionar los homopolímeros de epiclorhidrina y los copolímeros de epiclorhidrina y de óxido de etileno.

- A modo de ejemplo de diamina terciaria (componente (b)) se pueden mencionar tetrametilendiamina, 1,4-diazobis[2.2.2]-octano (DABCO), N-metilimidazol, biperidina, di-imidazolina y mezclas de las mismas. La diamina terciaria sirve a la vez para reticular el polímero orgánico halogenado y para introducir cargas positivas indispensables para la conducción iónica del material polimérico preparado. De hecho, cada función amina terciaria se convertirá, después de reacción con una función clorada, en amonio cuaternario. Aún que el método reivindicado prevé de forma explícita la reacción entre el polímero halogenados y una diamina terciaria, incluye también una variante donde el polímero adocenado se ha modificado previamente mediante fijación de la diamina, dejando libre la segunda función amina para una reacción de reticulación posterior.
- 10 La presencia de la diamina terciaria es indispensable para la formación de una red tridimensional reticulada. Para obtener una tasa de reticulación satisfactoria, la proporción molar de diamina/grupos orgánicos halogenados está comprendida generalmente entre un 1 % y un 80 %, preferentemente entre un 2 % y un 40 % y en particular entre un 10 % y un 30 %.
- 15 Puede ser útil introducir en la solución de reacción (A) de partida, además de la diamina terciaria indispensable para la reticulación, una monoamina terciaria (componente (b')). La reacción de esta última con el polímero orgánico halogenado permite aumentar la densidad de carga de la red catiónica y por lo tanto su conductividad aniónica, sin modificar por lo tanto la densidad de reticulación.
- 20 A modo de ejemplos de monoaminas terciarias que se pueden usar en la presente invención se pueden mencionar trietanolamina, quinuclidina, quinuclidinol y mezclas de los mismos.
- El componente (c) de la mezcla de reacción preparado en la etapa (A) puede ser, en principio, cualquier monómero monoetilénico polimerizable por vía radicalaria siempre y cuando no interfiera con la reacción de sustitución nucleófila de los componentes (a) y (b). Por lo tanto, los monómeros vinílicos mono o policlorados, tales como cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, son inapropiados como componente (c) ya que podrían participar en una reacción de sustitución nucleófila con la diamina terciaria y de este modo dar lugar a la formación de enlaces covalentes entre las dos redes de la RIP o la semi-RIP.
- 30 Los monómeros (c) están preferentemente no cargados o son portadores de una carga catiónica. El uso de comonómeros portadores de una carga aniónica (tales como ácido (met)acrílico o sulfonato de estireno) alterarían de hecho probablemente el comportamiento de conducción iónica del material final obtenido y en consecuencia se desaconseja.
- 35 A modo de ejemplos de monómeros que se pueden usar como componente (c), se pueden mencionar los monómeros siguientes:
- 40 Acrilatos y metacrilato de alquilo en C₁₋₁₀, acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo en C₁₋₁₀, estireno y sus derivados, acrilatos y metacrilato de polietilenglicol, acetato de vinilo, N-vinilpirrolidona, acrilonitrilo, cloruro o bromuro de (vinilbencil)trialquil en C₁₋₆-amonio, cloruro o bromuro de tri(alquil en C₁₋₆) - viniloxycarbonilalquil-amonio, y cloruro o bromuro de aliloxycarbonil(alquil en C₁₋₆)-tri(alquil en C₁₋₆)-amonio.
- Entre estos, se prefiere en particular los metacrilatos de alquilo en C₁₋₄, los metacrilatos de polietilenglicol, los metacrilatos de hidroxialquilo en C₁₋₄ y el acetato de vinilo.
- 45 El agente de reticulación (componente (d)) que comprende al menos dos insaturaciones etilénicas es opcional en el caso de una semi-RIP, pero está necesariamente presente cuando se desea preparar una RIP. Se elige por ejemplo entre el grupo formado por divinilbenceno, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)alquilato de poli(óxido de etilen)glicol y di(met)acrilato de bisfenol A. La nomenclatura «(met)acrilato» usada en el presente documento incluye los acrilatos, metacrilatos y combinaciones de ambos.
- 50 Cuando está presente, el agente de reticulación se usa preferentemente de un 0,5 a un 10 % en masa, preferentemente de un 0,5 a un 5 % en masa con respecto al monómero etilénico monoinsaturado (componente (c)).
- 55 En una variante del método de la invención, el sistema de monómero polimerizable (componente (c)) + agente de reticulación (componente (d)) se puede sustituir con un componente, denominado en lo sucesivo componente (cd), que desempeña el papel de los componentes (c) y (d). Dicho componente (cd) es un polímero que tiene preferentemente una masa molar media en número comprendida entre 300 y 4000, que comprende, preferentemente a cada una de sus extremidades, un doble enlace polimerizable volví radicalaria. Cuando un polímero de este tipo que tiene dobles enlaces polimerizables se pone en presencia de un iniciador radicalario, los dobles enlaces se polimerizan y conducen a la reticulación del polímero y a la formación de una red tridimensional. El carácter más o menos relajado de esta red depende de la masa molecular del polímero. Cuanto más importante es esta, menos reticulada estará la red obtenida.
- 60 El carácter más o menos relajado de esta red depende de la masa molecular del polímero. Cuanto más importante es esta, menos reticulada estará la red obtenida.
- 65 Por consiguiente, la presente invención tiene con objeto un método tal como se ha descrito anteriormente donde los componentes (c) y (d), en la etapa (A), se sustituyen o se asocian con un polímero orgánico que comprende al

menos dos grupos con doble enlace polimerizable (componente (cd)), situados preferentemente en el extremo del polímero orgánico.

A modo de ejemplo de un componente (cd) de este tipo se puede mencionar el dimetacrilato de polietilenglicol.

5 Como iniciador (componente (e)) se puede usar, en principio, cualquier compuesto capaz de descomponerse bajo el efecto del calor y/o de la luz en radicales libres eficientemente estables para iniciar la reacción de polimerización. El experto en la materia conoce iniciadores de este tipo. Preferentemente se usarán iniciadores térmicos tales como peróxidos, compuestos diazoicos o persulfatos. A modo de ejemplo de iniciadores térmicos de este tipo se pueden
10 mencionar persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, peróxido de benzoilo (POB), azobisisobutironitrilo (AIBN), peroxicarbonato de dicitclohexilo (PCDH).

Entre estos últimos, POB y AIBN se adaptan particularmente a las temperaturas usadas.

15 Cuando el iniciador es un fotoiniciador, la polimerización se realiza bajo un rayo de una longitud de onda y una densidad apropiadas.

El iniciador se usa preferentemente en una cantidad comprendida entre un 0,1 y un 10 % en masa, preferentemente entre un 1 y un 5 % en masa, basado en la masa total de los componentes (c) y (d).

20 A modo de ejemplo de disolvente orgánico apropiado para la preparación de la solución de reacción inicial que contiene los componentes (a) - (e) se pueden mencionar dimetilformamida, etanol, dimetilsulfóxido, metanol, acetona, butanol, butanona o una mezcla de estos disolventes.

25 Para obtener, al final de la etapa (B), materiales de polímero que tengan una consistencia apropiada, la solución de reacción inicial tiene preferentemente una concentración global de los componentes (a) - (e) comprendida entre un 10 % y un 80 % en peso, dicho de otro modo, la proporción del disolvente orgánico en la solución inicial está comprendido preferentemente entre un 90 % y un 20 % en peso.

30 La proporción ponderal de los componentes (a) y (b), que comprenden (b'), que forman la primera red tridimensional portadora de cargas catiónicas para los componentes (c) - (e) que forman la segunda red tridimensional, que está preferentemente no cargada, puede variar entre límites muy grandes, con la condición de que el material final tenga una conductividad suficiente para la aplicación prevista.

35 Por lo general, la relación ponderal de los componentes que forman la primera red de polímero catiónico, con respecto a los componentes que forman la segunda red de polímero está comprendida entre 90/10 y 10/90, preferentemente entre 80/20 y 15/85, y en particular entre 60/40 y 25/75.

40 En el transcurso de la etapa (B) del método de la invención, la solución de reacción homogénea que contiene el conjunto de los reactivos (a) - (e), que comprenden opcionalmente la amina monofuncional (componente b'), se calienta a una temperatura suficiente para desencadenar a la vez la reacción de sustitución nucleófila entre los componentes (a) y (b) y (b') opcionalmente presente, y la descomposición del iniciador de polimerización. Por lo tanto, las dos reacciones se producen preferentemente en paralelo y de forma simultánea y conducen a la formación de un material RIP o semi-RIP que tiene una composición uniforme, constituida respectivamente por dos redes de
45 polímeros que se interpenetran mutuamente o de un polímero, lineal o ramificado, entremezclado en una red de polímero reticulado.

En una variante, se puede prever un sistema que reacciona en dos etapas, siendo la formación de una de las dos redes activada a una temperatura inferior a la temperatura de activación de la otra red de polímeros.

50 La temperatura de calentamiento de la etapa (B) está comprendida preferentemente entre 30 °C y 130 °C, en particular entre 35 °C y 100 °C y de manera incluso más preferente entre 50 °C y 80 °C. Esta temperatura se mantiene por lo general durante un periodo comprendido entre 1 y 24 horas, preferentemente entre 6 y 16 horas.

55 Como se ha explicado en la introducción, el material polimérico de tipo RIP o semi-RIP obtenido al final del método de acuerdo con la invención se puede usar en una pila de combustible alcalina o en una pila o un acumulador de metal-aire en contacto directo con un electrodo de aire, ya sea como electrolito sólido en sustitución del electrolito alcalino líquido, ya sea como membrana de separación sólida conductora de aniones, intercalada entre el electrodo de aire y el electrolito líquido.

60 En las aplicaciones donde es importante asegurar una adhesión muy buena del material RIP o semi-RIP de la presente invención en el electrodo de aire, puede ser ventajoso realizar la etapa (B) en presencia del electrodo de aire. Para esto, la solución preparada en la etapa (A) se deposita en una capa fina sobre el electrodo de aire preferentemente con el fin de recubrir totalmente la cara que contiene la materia activa de la misma y el conjunto se somete a la etapa de calentamiento (B). En este modo de realización, la solución puede penetrar, hasta una
65 profundidad pequeña (por lo general como máximo igual a un 5 % del espesor total del electrodo), en el interior de la

estructura porosa del electrodo y polimerizar/reticular *in situ*, estableciendo de este modo un fuerte enlace entre el material polimérico reticulado final y el electrodo.

5 Un electrodo de aire compuesto de este tipo, formado por un electrodo de aire conocido y un material RIP o semi-RIP conductor de aniones polimerizado *in situ* en la superficie del electrodo de aire también es un objeto de la presente invención. Este electrodo compuesto se caracteriza debido a que el material RIP o semi-RIP se extiende desde una parte de la red porosa del electrodo de aire que penetra en esta red porosa hasta una profundidad como máximo igual a un 5 %, preferentemente como máximo igual a un 2 % de la profundidad total del electrodo de aire.

10 Pero también es posible realizar la etapa (B) en ausencia del electrodo de aire, por ejemplo, manteniendo la solución entre dos placas de soporte no poroso o por depósito seguido de una evaporación. La Solicitante ha indicado que la membrana fina obtenida al final de la etapa (B) se podría manipular entonces sin problemas y depositar directa y fácilmente sobre el electrodo de aire, sin uso de un adhesivo (es decir, sin solución de membrana), por simple aplicación de una presión.

15 Para el conocimiento de la Solicitante, hasta el momento el material obtenido al final del método descrito anteriormente jamás se ha sintetizado ni propuesto como electrolito sólido ni membrana conductora de aniones en dispositivos electroquímicos. Por consiguiente, la presente invención también tiene como objeto un material polimérico de intercambio de aniones que tiene una estructura de tipo red interpenetrada de polímeros (RIP) o de tipo red semi-interpenetrada de polímeros (semi-RIP) susceptible de obtención con el método tal como se ha descrito anteriormente.

Este material tiene preferentemente una densidad de carga de 0,3 a 2 meq por gramo.

25 Su conductividad iónica intrínseca es preferentemente superior a 10^{-6} S.cm⁻¹, por lo general comprendida entre 10^{-6} S.cm⁻¹ y 10 S.cm⁻¹, y en particular entre 10^{-4} S.cm⁻¹ y $5 \cdot 10^{-3}$ S.cm⁻¹.

30 Se trata de un material relativamente hidrófilo que se hincha cuando se pone en presencia de agua. Sin embargo, la tasa de hinchado del material de la presente invención es considerablemente más baja que la tasa de hinchado de un material polimérico reticulado de acuerdo con el estado de la técnica, preparado únicamente a partir de los componentes (a) y (b/b') (véase el Ejemplo 3 que sigue a continuación). La tasa de hinchado del material polimérico de la presente invención, tal como se define en el ejemplo 3 de la presente solicitud, está comprendida preferentemente entre un 10 % y un 40 %, en particular entre un 12 % y un 30 %.

35 La presente invención tiene además como objeto el uso de un material RIP o semi-RIP de intercambio de aniones tal como se ha descrito anteriormente como electrolito sólido en un dispositivo electroquímico.

40 Como se ha indicado en la introducción, el material RIP de intercambio de aniones de la presente invención es particularmente útil en pilas de combustible alcalinas (*alkaline fuel cells*, AFC) que usan electrodos de aire porosos en contacto con el electrolito alcalino.

45 En una pila de combustible de este tipo, el material RIP o semi-RIP de la presente invención puede sustituir al electrolito líquido alcalino o se puede colocar a nivel de la superficie de contacto del electrodo de aire/ electrolito líquido alcalino. En este último caso, éste evita o reduce de forma eficaz la difusión del dióxido de carbono contenido en el aire hacia el electrolito líquido y la carbonatación del mismo. Este reduce, incluso suprime también el riesgo de inmersión de la estructura porosa del electrodo de aire por el electrolito líquido. El periodo de duración de una pila de combustible que contiene, en lugar del electrolito líquido o en combinación con el mismo, un material RIP o semi-RIP conductor de aniones en contacto directo con el electrodo de aire aumenta por lo tanto de forma considerable.

50 En otro modo de realización de la presente invención, el material RIP o semi-RIP se usa en una pila o un acumulador de aire-metal, en contacto directo con el electrodo de aire en forma de una membrana que separa el electrodo de aire del electrolito líquido.

55 También se puede prever el uso del material RIP o semi-RIP de la presente invención en sustitución del electrolito líquido en cualquier acumulador alcalino tal como NiMH o NiOOH-Zn, NiOOH-Cd, AgO-Zn, etc.

Descripción detallada de la invención

60 Ejemplo 1

Preparación del material RIP basado en poliepiclorhidrina reticulada y poli(metacrilato de hidroxietilo) reticulado.

65 Se prepara una solución etanólica a 200 g/l de un polímero de epiclorhidrina (PECH) injertado realmente con un 12 % en eso de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO). En 4 ml de esta solución, se disuelven 0,9 g de metacrilato de hidroxietilo (HEMA), 0,1 g de dimetacrilato de etilenglicol (agente de reticulación) y 0,05 g de azobisbutironitrilo

(AIBN, iniciador radicalario). La solución se desgasifica en flujo de argón y con agitación durante 30 minutos a temperatura ambiente. A continuación, la solución se coloca en un molde formado por dos placas de vidrio (5 cm x 5 cm) separadas por una junta de Téflon® de 1 mm de espesor. El molde lleno se coloca en un horno a 60 °C durante 16 horas. La membrana RIP obtenida después del desmoldeo es homogénea y transparente y presenta una consistencia que permite manipularla fácilmente.

En la membrana, la relación ponderal de la primera red de polímero (PECH reticulada) con respecto a la segunda red de polímero (PHEMA reticulado) es de 44/56 (= contenido de PECH de un 44 %).

10 Ejemplo 2

Se preparan, de la manera descrita en el Ejemplo 1, membranas RIP variando las proporciones iniciales de los reactivos para obtener contenidos de PECH de un 10 %, un 22 %, un 30 %, un 37,5 % en eso así como dos membranas de muestra de control que contienen respectivamente un 0 % de PECH reticulada (es decir, que contiene un 100 % de polimetacrilato de hidroxietilo reticulados para el dimetacrilato de dietilenglicol, PHEMA-EGDMA) y un 100 % de PECH reticulada para el DABCO.

Ejemplo 3

20 Determinación de la tasa de hinchado en agua de las membranas en función del tiempo de inmersión-Conductividad aniónica

En agua destilada a 23 °C, se sumergen las membranas preparadas en el ejemplo 2 que contienen respectivamente un 0 %, un 10 %, un 22 %, un 37,5 % y un 100 % de PECH reticulada.

25 A intervalos regulares, la membrana se retira del agua para determinar su masa.

La tasa de hinchados y calcula de acuerdo con la fórmula

$$T_g = (m_t - m_0) / m_0$$

30

Las diferentes curvas de tasa de hinchado en agua en función del tiempo se representan en la figura 1.

35 Se observa que la tasa de hinchado en agua de la membrana de muestra de control de PECH reticulada al 100 % es de aproximadamente 75 % después de 10 minutos, mientras que la de las demás membranas es inferior a un 30 %. El hinchado en agua de la membrana de PECH reticulada al 100 % conduce a una fragilización mecánica de la membrana. La membrana no se puede manipular y no se puede usar.

40 Las membranas RIP que contienen un 10 %, un 22 % y un 37,5 % de PECH y la membrana de PHEMA-EGDMA conservan sus buenas propiedades dimensiones y mecánicas. Su tasa de hinchado moderada, del orden de un 20 % a un 25 % en peso, proporciona una cantidad de agua apropiada para una buena conducción aniónica.

45 La Figura 2 representa la conductividad aniónica en agua, expresada en S/cm, de las membranas de los ejemplos 1 y 2 en función del porcentaje de PECH reticulada. Esta figura muestra que un contenido de PECH reticulada inferior a un 20 % en peso confiere a la membrana RIP una conductividad aniónica insuficiente. Sin embargo, se podría esperar que este umbral fuera especialmente inferior a medida que la relación DABCO/PECH aumenta.

Ejemplo 4

50 Fabricación de un electrodo de aire compuesto por polimerización *in situ* y por polimerización separada

De forma manual se aplica una membrana de un espesor de 100 µm, preparada de la manera descrita en el ejemplo 1 sobre la superficie de un electrodo de aire situado al lado del electrolito. Se observa que la membrana se adhiere perfectamente a la superficie del electrodo (Electrodo Compuesto A).

55 En la superficie de un electrodo de aire idéntico se deposita una solución de reacción homogénea desgasificada preparada de la manera que se describe en el ejemplo 1. El conjunto se coloca durante 12 horas en un horno con termostato a 60 °. Se obtiene un electrodo de aire compuesto que lleva, en su superficie, un depósito de material RIP de un espesor de aproximadamente 60 µm (Electrodo Compuesto B).

60

Ejemplo 5

Los dos electrodos de aire compuestos del Ejemplo 4 se montan cada uno en una celda que contiene una solución de LiOH a 2 mol.l⁻¹, con un electrodo de referencia de Hg/HgO y un contraelectrodo de acero inoxidable para los

ensayos electroquímicos.

La Figura 3 muestra las curvas de polarización obtenidas por una celda de este tipo. La curva (a) corresponde a una celda con un electrodo de aire no modificado, la curva (b) a una celda con un Electrodo Compuesto B (ejemplo 4), la curva (c) a una celda con un Electrodo Compuesto A (ejemplo 4) y la curva (d) a una celda con un electrodo cubierto por una membrana comercial basada en una red (no RIP) de PECH reticulada incorporada en una estructura porosa inerte de polipropileno (membrana comercializada por la sociedad ERAS LABO).

Se observa que la polarización del electrodo de aire modificado con la membrana comercial es muy elevada y supera -1 V para una densidad de corriente solamente de -10 mA.cm⁻². Por lo tanto, el uso de una membrana de este tipo en las condiciones que se han descrito anteriormente, es decir, la puesta en contacto directamente con el electrodo de aire en ausencia de una solución de membrana, es imposible. Por el contrario, las polarizaciones registradas para los electrodos de aire compuestos de acuerdo con la presente invención (curvas (b) y (c)) son casi idénticas de forma ventajosa a la del electrodo de aire desnudo. La adición de estas membranas sobre el electrodo no induce por lo tanto una disminución de potencia significativa en el dispositivo a estas densidades de corriente. El contacto iónico entre las membranas RIP y el electrodo de aire es satisfactorio en ausencia de cualquier solución de membrana.

Ejemplo 6

Estabilidad en medio alcalino de los electrodos de aire

Se realizan dispositivos de ensayo electroquímico con

- (i) un electrodo de aire no modificado (desnudo)
- (ii) un electrodo de aire de acuerdo con la invención modificado con un RIP (Electrodo Compuesto A del ejemplo 4)
- (iii) un electrodo de aire comparativo, modificado con una membrana de PECH-DABCO al 100 %.

La membrana de PECH-DABCO al 100 % (espesor de 100 μ m) se prepara por calentamiento de una solución de PECH-DABCO (100 g/l en una mezcla de etanol/butanona (80/20)) durante 12 horas a 60 °C.

Las medidas de polarización se realizan con respecto a un electrodo de Hg/HgO con una densidad de corriente de -10 mA.cm⁻². Antes del comienzo de la descarga, los electrodos modificados se equilibran durante 2 horas y la celda electroquímica descrita anteriormente que contiene LiOH a 2 mol.l⁻¹.

La Figura 4 muestra la evolución de la polarización en descarga de los electrodos de aire (i), (ii) y (iii) descritos anteriormente.

El electrodo de aire (ii) de acuerdo con la invención resiste durante más de 100 horas en descargas en hidroxilo de litio mientras que el periodo de duración de los dos electrodos comparativos (i) y (iii) no supera de 20 a 30 horas.

Con una solución saturada de hidróxido de litio se obtienen resultados similares.

Ejemplo 7

Síntesis de una membrana RIP de acuerdo con la invención que asocia una red de PECH reticulada y una red basada en un componente (cd)

Se disuelven 0,95 g de dimetacrilato de polietilenglicol (PEGDMA, Mn = 750 g.mol⁻¹) y 0,047 g de AIBN en 4 ml de una solución de poliepiclorhidrina modificada con un 12 % de DABCO (100 g.l⁻¹). La solución se desgasifica con flujo de argón y con agitación durante 30 minutos a temperatura ambiente. A continuación, la solución se coloca en un molde formado por dos placas de vidrio (5 cm x 5 cm) separadas por una junta de Teflon® de 1 mm de espesor. El molde lleno se coloca en un horno a 60 °C durante 16 horas. La membrana RIP obtenida después del moldeo es homogénea y transparente y se puede manipular fácilmente.

La proporción ponderal de PEGDMA/PECH reticulada del material RIP es de 71/29.

Los resultados del análisis termomecánico dinámico del material RIP obtenido de este modo se representan

- en la Figura 5 que muestra la evolución de los módulos de conservación de la membrana RIP y de las redes simples correspondientes (sintetizadas por separado), y
- en la Figura 6 que presentan las curvas de $\tan \delta$ ($\tan \delta$ = módulo de pérdida/módulo de conservación) correspondientes en función de la temperatura.

Para la membrana RIP se observa una sola relajación mecánica. El módulo de la bandeja de goma en el RIP (1,5

MPa) es muy próximo al de la red de PECH reticulada (0,6 MPa). Por lo tanto, la red de PECH forma una fase continua en la membrana RIP, lo que está de acuerdo con el valor bastante elevado de la conductividad aniónica, que para esta membrana se mide como igual a 10^{-3} S.cm⁻¹ a temperatura ambiente.

- 5 De los resultados del análisis termomecánicos se puede deducir que las redes de PEGDMA y PECH se interpenetran de manera correcta, ya que la curva de $\tan \delta$ en función de la temperatura presenta una sola relajación mecánica caracterizada por un solo pico, intermedio colocado entre los dos picos observados para cada una de las redes simples correspondientes.

10 **Ejemplo 8**

De la manera que se ha descrito en el ejemplo 7 se prepara una serie de redes RIP basadas en PECH reticulada y dimetacrilato de polietilenglicol (PEGDMA - $M_n = 750$ g.mol⁻¹) haciendo variar el contenido de PECH reticulada de un 10 % a un 29 % en eso (= de un 90 % a un 71 % de PEGDMA).

- 15 Todas estas membranas tienen un contenido mecánico satisfactorio que permite manipularlas fácilmente y es posible colocarlas en un electrodo de acuerdo con el ejemplo 4 (Electrodo Compuesto A). Sin embargo, este montaje presenta una polarización muy elevada. Para disminuir esta polarización, es necesario usar una solución de membrana colocada entre el electrodo y la membrana RIP. Un estudio de estabilidad del electrodo compuesto A realizado de este modo, similar al que se ha descrito en el Ejemplo 6, muestra que este electrodo compuesto A tiene una curva de estabilidad idéntica a la de un electrodo modificado con una membrana de un 100 % de PECH-DABCO ((iii) en el Ejemplo 6).

25 **Ejemplo 9**

Influencia de la masa molecular del componente (cd)

- 30 De la manera que se ha descrito en el ejemplo 8 se preparan membranas RIP usando, en lugar del PEGDMA de M_n igual a 750 g.mol⁻¹, un PEGDMA de M_n igual a 330 g.mol⁻¹ y a 550 g.mol⁻¹. La disminución de la masa molar del PEGDMA permite aumentar la densidad de reticulación de la red correspondiente. Las membranas son ahora más rígidas y su tasa de hinchado en hidróxido de litio disminuye. Sin embargo, estas modificaciones no permitieron aumentar el periodo de duración de un electrodo compuesto A que contenía una membrana de este tipo.

REIVINDICACIONES

1. Método de fabricación de un material polimérico de intercambio de aniones que tiene una estructura de tipo red interpenetrada de polímeros (RIP) o de tipo red semi-interpenetrada de polímeros (semi-RIP), comprendiendo el método las siguientes etapas sucesivas:
- (A) preparación de una solución reactiva homogénea que comprende, en un disolvente orgánico apropiado,
- (a) al menos un polímero orgánico portador de grupos halógenos reactivos,
 (b) al menos una diamina terciaria,
 (c) al menos un monómero que comprende una insaturación etilénica polimerizable mediante polimerización radicalaria, y
 (d) opcionalmente al menos un agente de reticulación que comprende al menos dos insaturaciones etilénicas polimerizables mediante polimerización radicalaria, y
 (e) al menos un iniciador de polimerización radicalaria,
- (B) calentamiento de la solución preparada en la etapa (A) hasta una temperatura y durante un periodo de tiempo suficientes para permitir a la vez una reacción de sustitución nucleófila entre los componentes (a) y (b) y una reacción de copolimerización radicalaria de los componentes (c) y opcionalmente (d) iniciada por el componente (e).
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la solución de reacción preparada en la etapa (A) comprende además una monoamina terciaria (componente (b')).
3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** el polímero orgánico portador de grupos halógenos reactivos se elige entre los homopolímeros y copolímeros con esqueleto de poliéter.
4. Método de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** el polímero orgánico portador de grupos halógenos reactivos se elige entre los homopolímeros y copolímeros de epíclorhidrina.
5. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la diamina terciaria se elige entre el grupo constituido por tetrametilendiamina, 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octano, N-metilimidazol, biperidina, diimidazolina y las mezclas de los mismos.
6. Método de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** la monoamina terciaria se elige entre el grupo constituido por trietanolamina, quinuclidina, quinuclidinol y las mezclas de los mismos.
7. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la temperatura de calentamiento de la etapa (B) está comprendida entre 30 y 130 °C.
8. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la duración del calentamiento de la etapa (B) está comprendida entre 1 y 24 horas.
9. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** el monómero que comprende una insaturación etilénica se elige entre el grupo formado por acrilatos y metacrilatos de alquilo en C₁₋₁₀, acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo en C₁₋₁₀, estireno y sus derivados, acrilatos y metacrilato de polietilenglicol, acetato de vinilo, N-vinilpirrolidona, acilonitrilo, cloruro o bromuro de (vinilbencil) trialquil en C₁₋₆-amonio, cloruro o bromuro de tri(alquil en C₁₋₆)-viniloxycarbonilalquil-amonio, y cloruro o bromuro de aliloxycarbonil(alquil en C₁₋₆)-tri(alquil en C₁₋₆)-amonio.
10. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** el agente de reticulación que comprende al menos dos insaturaciones etilénicas se elige entre divinilbenceno, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de poli(óxido de etilenglicol) y di(met)acrilato de bisfenol A.
11. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 8, **caracterizado por que** los componentes (c) y (d) se sustituyen o se asocian con un polímero orgánico que comprende al menos dos grupos con doble enlace polimerizable (componente (cd)).
12. Material polimérico de intercambio de aniones que tienen una estructura de tipo red interpenetrada de polímeros (RIP) o de tipo red semi-interpenetrada de polímeros (semi-RIP) susceptible de obtención con el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
13. Electrodo de aire compuesto, formado por un electrodo de aire y un material RIP o un material semi-RIP conductor de aniones de acuerdo con la reivindicación 12 polimerizado *in situ* en la superficie del electrodo de aire, material RIP o semi-RIP que se extiende en una parte de la red porosa del electrodo de aire y que penetra esta redporosa hasta una profundidad como máximo igual a un 5 % de la profundidad total del electrodo de aire.

14. Uso de un material polimérico de intercambio de aniones de acuerdo con la reivindicación 12, como electrolito sólido en un dispositivo electroquímico.
- 5 15. Pila de combustible alcalina, que comprende un cátodo, un ánodo y electrolito sólido colocado entre el ánodo y el cátodo, **caracterizada por que** el electrolito sólido es un material polimérico intercambiador de aniones de tipo red interpenetrada de polímeros de acuerdo con la reivindicación 12.
- 10 16. Pila de combustible alcalina de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizada por que** el cátodo es un electrodo de aire.
- 15 17. Pila o acumulador de aire-metal que contiene un electrodo de aire, un segundo electrodo de polaridad opuesta a la del electrodo de aire y un electrolito líquido basado en una solución acuosa concentrada de hidróxido alcalino, **caracterizada por que** el electrodo de aire está cubierto, sobre al menos una parte de su superficie en contacto con el electrolito líquido, con un material polimérico de acuerdo con la reivindicación 12.

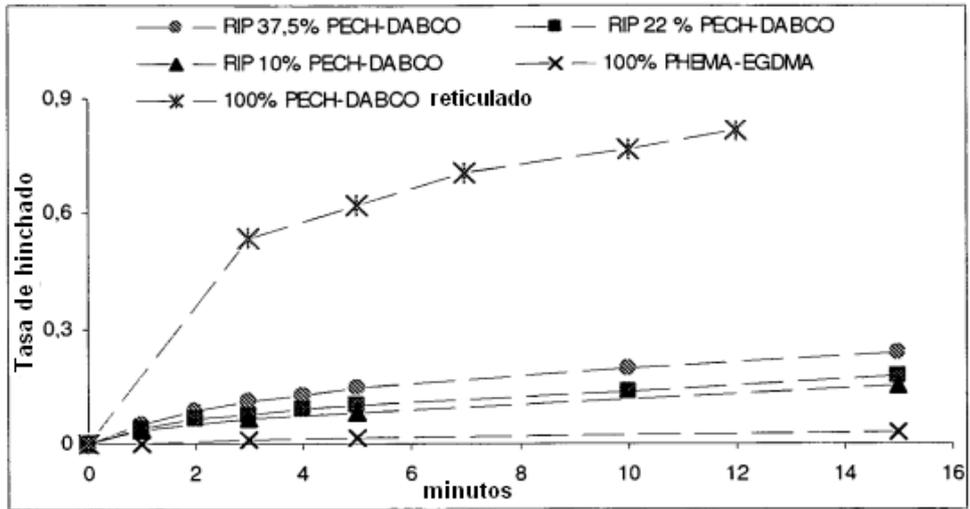


Figura 1

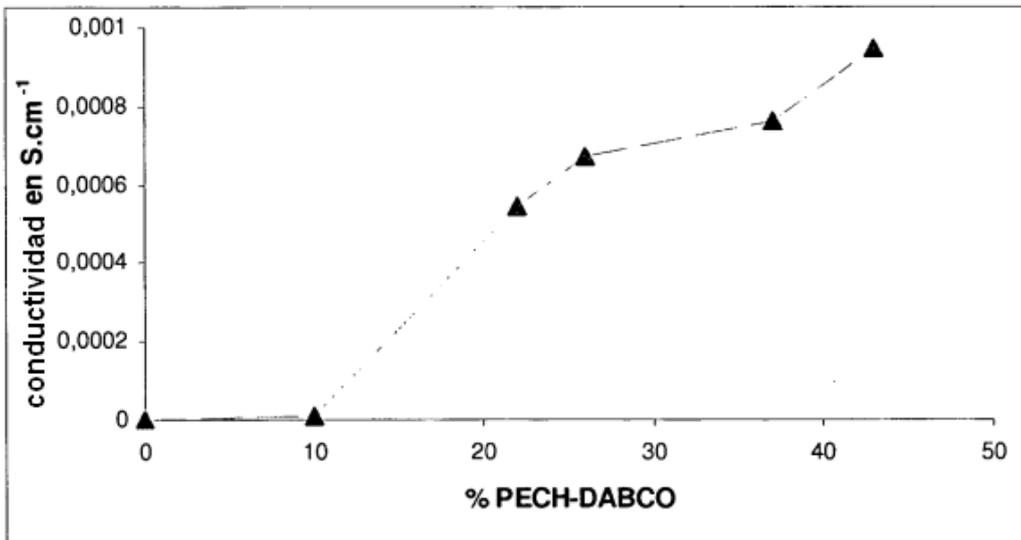


Figura 2

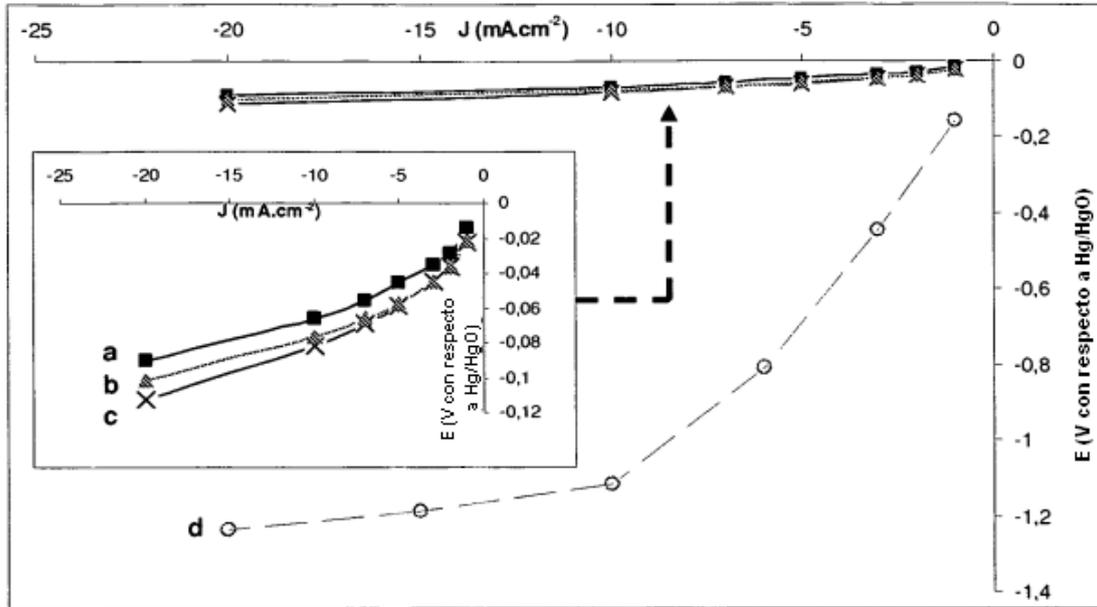


Figura 3

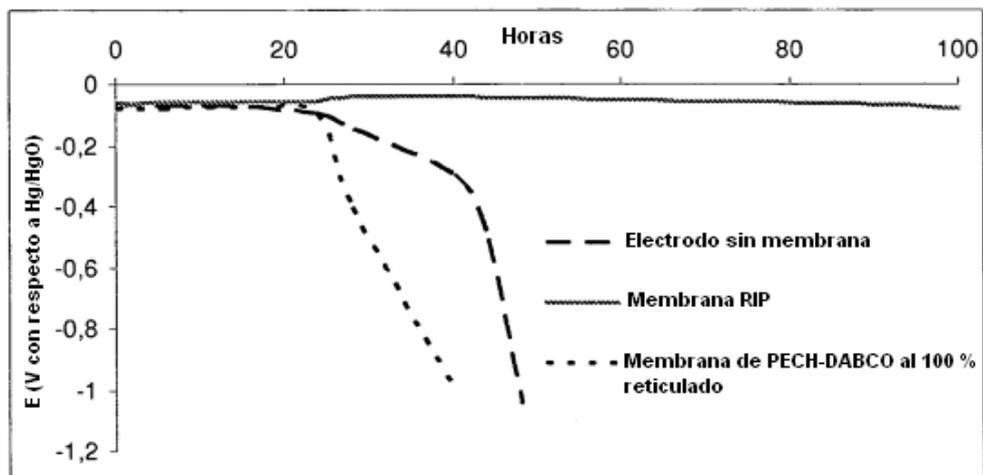


Figura 4

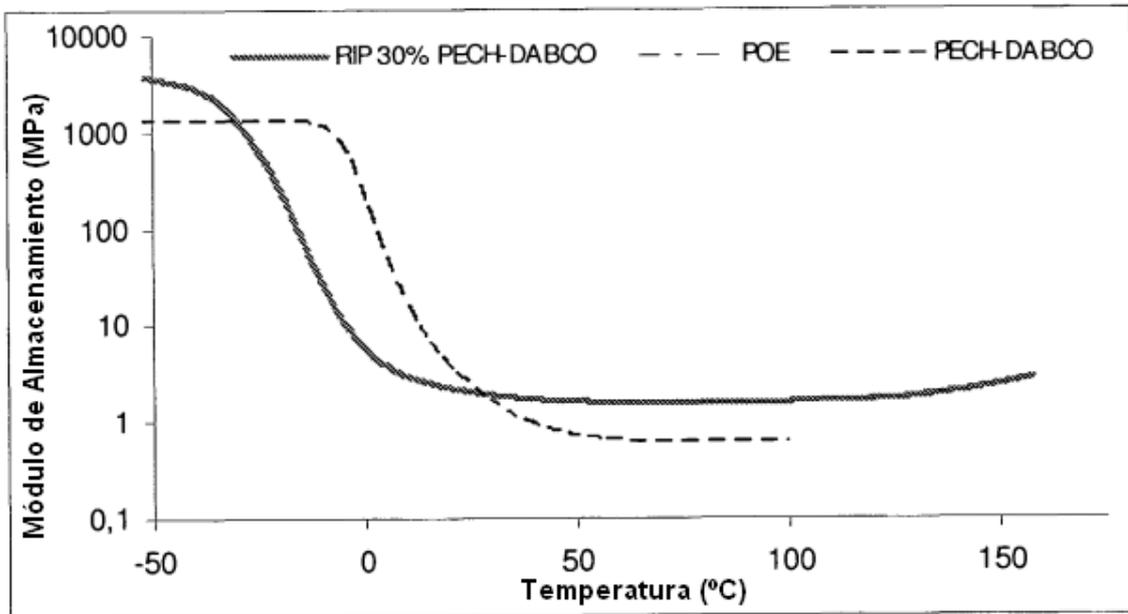


Figura 5

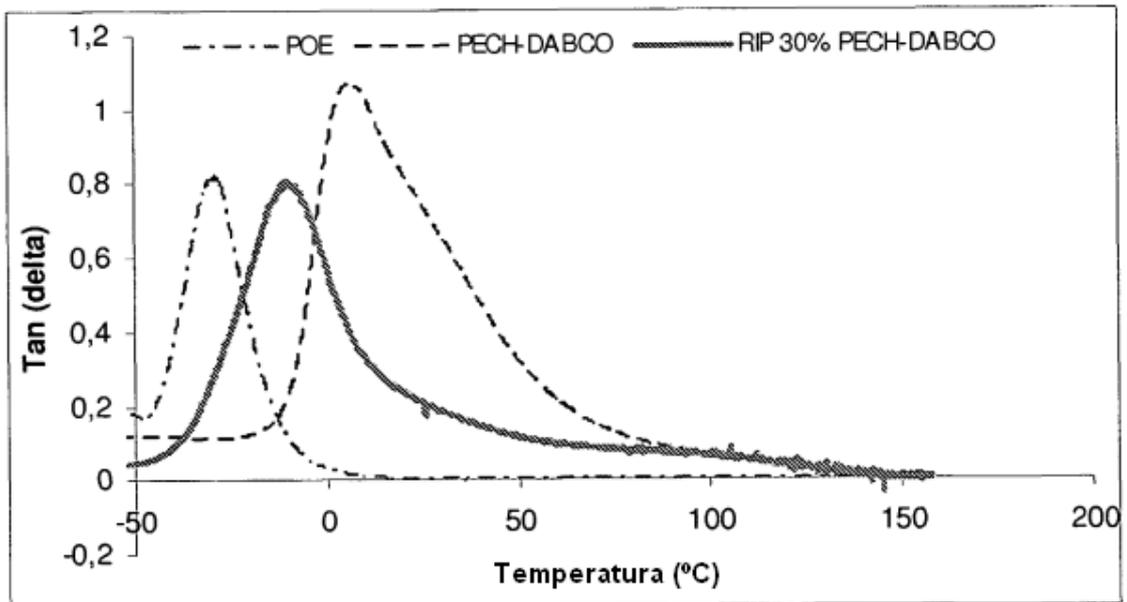


Figura 6