

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 819**

51 Int. Cl.:

**H01M 8/10**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2011 E 11714387 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2016 EP 2529441**

54 Título: **Proceso para producir membranas conductoras de protones**

30 Prioridad:

**25.01.2010 US 297853 P**

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

**10.10.2016**

73 Titular/es:

**RAMOT AT TEL AVIV UNIVERSITY, LTD. (100.0%)  
P.O. Box 39296  
61392 Tel Aviv, IL**

72 Inventor/es:

**PELED, EMANUEL;  
BLUM, ARNON y  
AHARON, ADI**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 585 819 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

Proceso para producir membranas conductoras de protones

### Antecedentes

#### 1. Campo de la divulgación

- 5 La presente divulgación se refiere, en general, a un proceso para producir membranas conductoras de protones (MCP), por ejemplo, películas poliméricas compuestas con óxidos cerámicos inorgánicos.

#### 2. Descripción de la técnica relacionada

- 10 Las membranas conductoras de protones (MCP) se encuentran en muchas aplicaciones electroquímicas, incluyendo pilas de combustible, electrolizadores, supercondensadores, sensores y baterías. Nafion es la membrana usada más habitualmente en pilas de combustible que funcionan a temperatura cercana a la ambiente (hasta 100°C). El Nafion, un electrolito polimérico sólido, presenta dos desventajas fundamentales, es muy caro y se seca durante el funcionamiento de la pila de combustible como resultado del arrastre de agua por el protón. En los últimos años, se ha realizado un exhaustivo esfuerzo para desarrollar un electrolito polimérico sólido de bajo coste para sustituir al Nafion, realizándose un avance significativo. Materiales conductores de protones a temperatura ambiente se han descrito en unos pocos artículos y patentes publicados por Emanuel Peled, tales como US6447943, US6492047.
- 15 Además, se ha conocido una membrana conductora de protones nanoporosa (NP-MCP) para aplicaciones electroquímicas, tales como en los documentos US6811911, US6447943, US7413824 y EP141045381.

### Resumen

- 20 Un procedimiento novedoso, de bajo coste y eficiente para fabricar una MCP altamente conductora. En una realización, el procedimiento se lleva a cabo en un proceso a mayor escala. Es decir, el desafío más crítico en el desarrollo de una pila de combustible para aplicaciones prácticas es mejorar la rentabilidad a través del uso de componentes de bajo coste con una vida y un rendimiento aceptables.

- 25 Un proceso para producir membranas conductoras de protones, comprendiendo el proceso: mezclar (i) del 5% al 60% en volumen de un polvo inorgánico no conductor de la electricidad que tiene una buena capacidad de absorción de ácidos, comprendiendo el polvo esencialmente partículas de tamaño nanométrico; (ii) del 5% al 50% en volumen de un aglutinante polimérico que es químicamente compatible con ácido, agente oxidante y el combustible; y (iii) del 10 al 90% en volumen de un ácido o solución acuosa de ácido, en el que la mezcla se lleva a cabo en etapas a diversas velocidades, produciendo de este modo una mezcla conductora de protones; verter continuamente la mezcla conductora de protones sobre papel enrollado, matriz no tejida o cualquier otro material revestible a temperatura ambiente; secar la mezcla conductora de protones vertida a una temperatura de más de 100°C durante aproximadamente 5 a 60 minutos, formando de este modo una película seca; laminar una pluralidad de las películas secas conjuntamente bajo presión, y seguidamente extraer el agente formador de poros fuera de los poros de las películas secas, formando de este modo la membrana conductora de protones que tiene un tamaño promedio de poro de menos de 30 nanómetros.

- 35 La novedosa MCP de la presente divulgación comprende un polvo cerámico de tamaño nanométrico con buena capacidad de adsorción de ácidos, un aglutinante polimérico, y un ácido absorbido en poros de tamaño nanométrico. Esta MCP es particularmente útil en aplicaciones de pila de combustible regenerativa (RFC).

- 40 Los principales componentes de la MCP son un aglutinante polimérico, un polvo de tamaño nanométrico inorgánico, y una solución ácida o un ácido. El diámetro típico de los poros de la MCP es de aproximadamente entre 1,5 y 30 nm, preferentemente 3 nm. Los poros se llenan con moléculas de ácido libre, lo que constituye una ventaja fundamental para la aplicación de sistema de almacenamiento de energía (por ejemplo, aplicaciones de RFC) que usa un electrolito ácido.

- 45 A diferencia de las MCP descritas anteriormente, los reactivos (es decir, polvos y disolventes) en la presente divulgación se mezclan con aditivos que mejoran la calidad de la solución y dan como resultado mejores propiedades mecánicas y físicas de la película vertida. La solución se vierte a continuación usando una revestidora mecánica, lo que es un proceso más eficiente y más homogéneo.

- 50 De acuerdo con el proceso único de la presente divulgación al menos de 2 a 6, preferentemente 4, de las películas secas se laminan conjuntamente. Las etapas a diversas velocidades de la etapa de mezcla comprenden: mezcla durante entre 1 y 5 horas a una velocidad de mezcla de entre aproximadamente 100 y 500 rpm a temperatura ambiente; mezcla durante entre 10 y 20 horas a una velocidad de mezcla de entre aproximadamente 400 y 700 rpm a una temperatura en el intervalo entre aproximadamente 30 y 50°C; mezcla durante entre 10 y 20 horas a una velocidad de mezcla de entre aproximadamente 100 y 400 rpm a temperatura ambiente; y desgasificación durante entre 5 y 30 minutos a una temperatura en el intervalo entre aproximadamente 30 y 50°C. La etapa de verter continuamente la mezcla conductora de protones se realiza usando una máquina revestidora para aplicación de solución sobre el papel enrollado, la matriz no tejida o un soporte portador de rollo a rollo similar.
- 55

El soporte portador es un papel siliconado, y la velocidad de enrollamiento del soporte portador se ajusta de acuerdo con la gravedad específica de la mezcla conductora de protones.

La película seca tiene un grosor entre aproximadamente 40 y 60 micrómetros, más preferentemente entre aproximadamente 50 y 55 micrómetros.

- 5 Preferentemente, la etapa de laminar las películas secas se realiza a la presión en el intervalo entre aproximadamente 5 y 20 kg/cm<sup>2</sup> y a una temperatura en el intervalo entre aproximadamente 130 y 150°C durante entre aproximadamente 3 y 10 minutos.

La membrana conductora de protones tiene un tamaño promedio de poro de menos de 3 nm, más preferentemente un tamaño promedio de poro de menos de 1,5 nm.

- 10 Comprendiendo además el proceso añadir al menos un agente de control de la reología antes de la mezcla. El agente de control de la reología es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en: SPAN80 (proporcionar descripción química genérica monooleato de sorbitán, C<sub>24</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub>), y Zonyl® FSN (proporcionar descripción química genérica (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>x</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>y</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>FO, fluorotensioactivo no iónico).

- 15 La etapa de extracción comprende: (a) sumergir la membrana conductora de protones con agente formador de poros en una mezcla de éter/etanol durante un periodo de tiempo suficiente para retirar el agente formador de poros de los poros de la membrana conductora de protones; (b) sumergir la membrana conductora de protones de la etapa (a) en etanol para retirar cualquiera agentes formadores de poros residuales y otros disolventes; y (c) sumergir la membrana conductora de protones en agua para retirar el etanol de los poros.

- 20 La mezcla de éter/etanol tiene una proporción de entre aproximadamente 1:9 y 3:7. La etapa de inmersión (a) tiene lugar durante entre aproximadamente 1 y 5 horas. La etapa de inmersión (b) tiene lugar durante entre aproximadamente 1 y 5 horas.

El polvo inorgánico es al menos un polvo seleccionado entre el grupo que consiste en: SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e hidróxidos y oxihidróxidos de Ti, Al, B y Zr.

- 25 El aglutinante polimérico es al menos un aglutinante seleccionado entre el grupo que consiste en: poli(fluoruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilideno)hexafluoropropileno, poli(tetrafluoroetileno), poli(metacrilato de metilo), poli(sulfonamida), poli(acrilamida), poli(cloruro de vinilo), acrilonitrilo, poli(fluoruro de vinilo), y Kel F<sup>TM</sup> es decir homopolímero de clorotrifluoroetileno).

- 30 El ácido es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en: ácido polifluoroolefinsulfónico, ácido perfluoroolefinsulfónico, ácidos polifluoroarilsulfónicos, ácidos perfluoroarilsulfónicos donde hasta el 50% de los átomos de hidrógeno o flúor se sustituyeron por átomos de cloro, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>3</sub>H, HO<sub>3</sub>S(CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>3</sub>H, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>3</sub>H, HO<sub>3</sub>S(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>3</sub>H, donde n es un número entero que tiene un valor de 1 a 9, ionómeros de Nafion<sup>TM</sup> (es decir copolímero de ácido perfluorosulfónico-PTFE), HCl, HBr, ácido fosfórico y ácido sulfúrico.

- 35 El ácido polifluoroarilsulfónico es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en: ácido polifluorobencenosulfónico, polifluorotoluenosulfónico y polifluoroestirenosulfónico. El ácido perfluoroarilsulfónico es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en: ácido perfluorobencenosulfónico, polifluorotoluenosulfónico y polifluoroestirenosulfónico.

[Comprendiendo además el proceso un agente formador de poros seleccionado entre el grupo que consiste en: DBP (es decir ftalato de dibutilo), ftalato de dietilo, ftalato de dimetilo, carbonato de propileno, carbonato de etileno y similares o cualesquiera combinaciones de los mismos.

- 40 Comprendiendo además el proceso la etapa de recapturar el ácido o la solución acuosa del ácido.

#### **Descripción detallada de la realización preferida**

Dispositivos electroquímicos entre los cuales: RFC, pilas de combustible, electrolizadores, baterías, sensores electroquímicos y otros están usando diversos tipos de membranas conductoras de iones.

- 45 La membrana revelada es una combinación de una matriz copolimérica (por ejemplo, un polímero derivado de dos (o más) especies monoméricas, un polvo cerámico (por ejemplo, materiales inorgánicos o no metálicos)). La mayoría de las cerámicas son compuestos entre elementos metálicos y no metálicos para los cuales los enlaces interatómicos son totalmente iónicos o predominantemente iónicos pero tienen cierto carácter covalente y un plastificante disolvente orgánico compatible que mantiene una composición homogénea en forma de una película flexible, autoportante.

- 50 El proceso a mayor escala y mejorado para fabricación de MCP incluye el uso de grandes cantidades de materiales, aditivos para una mejor formación de suspensiones, equipo de mezcla profesional y una máquina de revestimiento industrial, tal como se describirá en detalle en lo sucesivo.

Los productos químicos esenciales en el proceso son polvo inorgánico, por ejemplo, polvo cerámico, más particularmente, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e hidróxidos y oxihidróxidos de Ti, Al, B y Zr, y un aglutinante polimérico como poli-[fluoruro de vinilideno] (PVDF) u otros, que se combinan en una mezcla de disolventes y aditivos. El porcentaje de volumen del dióxido de silicio en la mezcla varía entre el 5 y el 50%, preferentemente el 15-40%, un intervalo más específico es el 20-30%. Se fabricaron películas de membrana mediante el siguiente proceso en varias composiciones dentro del intervalo anterior. La proporción de disolvente respecto a sólidos es menor de 10:1, preferentemente 4:1 o menos. Véase el documento US6811911, que se incorpora en el presente documento en su totalidad.

Tal como se ha mencionado, los sólidos, disolventes y aditivos se mezclan en un matraz de gran volumen (de 3 a 10 litros, preferentemente 5) con un agitador revestido de Teflon a diferente velocidad y temperatura, de acuerdo con las etapas en lo sucesivo. Las etapas de mezcla se describen de la siguiente manera:

1. Pre-mezclar por separado todas las sustancias líquidas y todos los sólidos;
2. Dispersar los sólidos en los disolventes mientras se agita a velocidad y temperatura alternas durante varias horas; y
3. La solución resultante está ahora lista para verter, y puede almacenarse en un recipiente cerrado durante varias semanas.

La tecnología descrita anteriormente usa revestidoras manuales o semiautomáticas (como la revestidora K control, de RK print o dispositivos similares), que son susceptible a variación e inconsistencias. A diferencia de los métodos anteriores, el vertido de la película se realiza en esta realización con una máquina revestidora piloto que usa el método de la "cuchilla fija", tal como se describe en la Patente de Estados Unidos US4119836 que se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad para aplicación de la solución sobre el soporte "rollo a rollo" continuo adecuado. El soporte portador que se usa puede ser un papel siliconado, soporte de carbono tejido o no tejido o cualquier otro soporte del que la membrana puede ser fácilmente retirada, y la velocidad de enrollamiento del papel en la máquina se ajusta de acuerdo con los parámetros de la solución (gravedad específica, viscosidad, etc.). El hueco de la cuchilla se ajusta para satisfacer el grosor de película deseado de acuerdo con las propiedades de la solución y el papel se reviste de forma continua por la solución mientras se enrolla en el horno de recocido. La temperatura de la parte frontal del horno varía de 90 a 110°C. El tiempo de residencia total en el horno se determina mediante la velocidad de enrollamiento y el grosor de la película.

#### MEMBRANAS CONDUCTORAS DE PROTONES

Una membrana electrolítica sólida preferida es una membrana conductora de protones que tiene poros con un tamaño de diámetro que es esencialmente menor de 30 nm y que comprende: (i) del 5% a 60% en volumen de un polvo inorgánico no conductor de la electricidad que tiene una buena capacidad de absorción de ácidos, comprendiendo el polvo esencialmente partículas de tamaño nanométrico; (ii) del 5% al 50% en volumen de un aglutinante polimérico que es químicamente compatible con ácido, oxígeno y dicho combustible; y (iii) del 10 al 90% en volumen de un ácido o solución acuosa de ácido.

La membrana conductora de protones sólida usada en las pilas de combustible se describen en las patentes de Estados Unidos N.º 6.447.943 y 6.492.047, que se incorporan en el presente documento en su totalidad por referencia. Los aglutinantes poliméricos usados en estas membranas se seleccionan entre el grupo que consiste en: poli(fluoruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilideno)hexafluoropropileno, poli(tetrafluoroetileno), poli(metacrilato de metilo), poli(sulfonamida), poli(acrilamida), poli(cloruro de vinilo), acrilonitrilo, poli(fluoruro de vinilo), Kel F<sup>TM</sup> y cualesquiera combinaciones de los mismos.

El polvo de tamaño nanométrico inorgánico usado para preparar la membrana conductora de protones sólida se selecciona entre el grupo que consiste en SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hidróxidos y oxihidróxidos de Ti, Al, B y Zr, y cualesquiera combinaciones de los mismos.

La membrana conductora de protones usada en la pila de combustible de la divulgación también comprende un ácido. En oposición a la membrana electrolítica sólida descrita, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N.º 5.599.638, que se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad, en la que ningún ácido está presente en forma libre, la membrana electrolítica sólida descrita en el presente documento, cuando se usa en las pilas de combustible, contiene moléculas de ácido libre atrapadas en los poros de la membrana. Como alternativa, puede contener moléculas de ácido unidas al polvo inorgánico. El diámetro típico de estos poros es esencialmente menor de 30 nm, preferentemente menor de 20 nm, y más preferentemente menor de 3 nm.

Una gran variedad de ácidos de baja presión de vapor que son compatibles con los componentes físicos de la pila y con los catalizadores en ambos electrodos pueden usarse y adaptarse a una aplicación específica. La siguiente lista de ácidos se proporciona, por ejemplo: ácido polifluoroolefinsulfónico, ácido perfluoroolefinsulfónico, ácidos polifluoroarilsulfónicos tales como ácido polifluorobencenosulfónico, polifluorotoluenosulfónico, o ácido polifluoroestirenosulfónico, ácidos perfluoroarilsulfónicos tales como ácido perfluorobencenosulfónico, perfluorotoluenosulfónico o perfluoroestirenosulfónico, ácidos similares donde hasta el 50% de los átomos de hidrógeno o flúor se sustituyeron por átomos de cloro, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>3</sub>H, HO<sub>3</sub>S(CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>3</sub>H, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>3</sub>H,

$\text{HO}_3\text{S}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ , donde n es un número entero que tiene un valor de 1 a 9, ionómeros de Nafion™, HCl, HBr, ácido fosfórico, ácido sulfúrico y mezclas de los mismos.

5 Como alternativa, la membrana electrolítica sólida es una membrana conductora de protones (MCP) y comprende poros con un tamaño de diámetro típico que es esencialmente menor de 50 nm, preferentemente menor de 3 nm, y más preferentemente menor de 1,5 nm.

10 Una membrana adicional de acuerdo con la presente divulgación es una película hecha de una matriz conductora de protones, tal como se describe en la patente de Estados Unidos N.º 6.811.911. La matriz conductora de iones comprende: (i) del 5% al 60% en volumen de un polvo inorgánico que tiene una buena capacidad de absorción de electrolitos acuosos; (ii) del 5% al 50% en volumen de un aglutinante polimérico que es químicamente compatible con un electrolito acuoso; y (iii) del 10 al 90% en volumen de un electrolito acuoso, en el que el polvo inorgánico comprende esencialmente partículas submicrométricas, preferentemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 150 nm de tamaño. La matriz de la presente divulgación puede comprender, opcionalmente, entre aproximadamente el 0,1% y aproximadamente el 25% de un lubricante líquido no volátil que es químicamente compatible con todos los componentes en la matriz.

15 De acuerdo con una realización preferida de la presente divulgación, el polvo inorgánico se caracteriza porque tiene un área superficial de al menos  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , y posee una buena capacidad de absorción para el electrolito acuoso.

Preferentemente, el polvo inorgánico de la matriz de la presente divulgación es un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y similares.

20 El aglutinante polimérico usado en la matriz de la presente divulgación es un material que es químicamente compatible con un electrolito acuoso usado, es decir no soluble en ese electrolito, y es un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en: fluoruro de polivinilideno (PVDF), PVDF-hexafluoropropileno (PVDHFP), poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), polisulfonamida, poli(acrilamida), cloruro de polivinilo (PVC), poli(acrilonitrilo), fluoruro de polivinilo y cualquier combinación de los mismos.

25 El ácido de acuerdo con la presente divulgación, que también puede ser una mezcla de ácidos, puede ser un ácido puro o un ácido disuelto en agua o en otro disolvente no acuoso adecuado que es conocido *per se* en la técnica. Ácidos adecuados de acuerdo con la presente divulgación son:  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{HO}_3\text{S}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ , en los que n es un número entero que tiene un valor de 0 a 9, ácido sulfúrico, HCl, HBr, ácido fosfórico,  $\text{HNO}_3$  y similares. Son ácidos preferidos  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$  o  $\text{HO}_3\text{S}_3\text{S}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ , donde n es igual a 0, 1, 2, 3 o 4. Estos ácidos preferidos pueden usarse en su forma pura o como soluciones acuosas que tienen una concentración molar del 10 al 99%, y preferentemente una concentración molar del 25% al 99%.

30 La MCP de la presente divulgación tiene el aspecto general de una película de plástico que tiene buenas propiedades mecánicas. Normalmente puede doblarse a aproximadamente  $180^\circ$  sin que se produzcan fracturas sustanciales, y puede prepararse en un grosor que está en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000 micrómetros o más. Debido a su estabilidad y buena conductividad iónica, puede usarse en un amplio intervalo de temperatura de por debajo de cero a aproximadamente  $150^\circ\text{C}$ .

35 De acuerdo con una realización preferida de la divulgación, donde la matriz está en la preparación de una membrana, el polvo inorgánico comprendido en la matriz es un polvo muy fino, electrónicamente no conductor que tiene un tamaño de partícula de, preferentemente, menos de 150 nm. De acuerdo con esta realización, los poros de la MCP en las que el electrolito acuoso es absorbido son muy pequeños, y su dimensión característica es esencialmente menor de 50 nm.

45 La capacidad de absorción o la capacidad de retención de la membrana para el ácido o el electrolito acuoso usado depende de varios parámetros, entre los cuales están la composición y el tipo del polvo inorgánico, el aglutinante polimérico y el tipo del ácido o electrolito disuelto. La combinación de estos parámetros debe optimizarse a fin de adaptarla a medida el producto para cada aplicación. Mientras se lleva a cabo dicha optimización, hay que considerar el hecho de que, cuanto más elevado sea el contenido de polvo inorgánico, más inferiores se vuelven las propiedades mecánicas. Incrementar el contenido de polvo inorgánico de la matriz incrementa su característica de retención de electrolito, pero al mismo tiempo, reduce su resistencia mecánica. Por otro lado, incrementar el aglutinante polimérico en la matriz incrementa la resistencia de esta última, pero reduce la humectabilidad de la matriz, convirtiéndola de este modo en una menos conductora.

50 De acuerdo con otra realización más de la divulgación, una mejora de la humectabilidad de la matriz y, en consecuencia, la retención de electrolitos, se consigue añadiendo a la membrana sales de metales multivalentes tales como Al, Zr, B, Ti y similares.

55 De acuerdo con otra realización de la divulgación, la mejora de la humectabilidad de la matriz y, en consecuencia, la retención de electrolitos se consigue pretratando el polvo inorgánico con un ácido o una base antes de la preparación de la membrana.

**Ejemplo 1 (versión 28-12, 60% de volumen de poros):**

Mezclar 200 gramos de PVDF y 105,6 gramos de dióxido de silicio (“sílice”) de 400 metros<sup>2</sup> de área por gramo. En un matraz diferente, se mezclan los disolventes de procesamiento (241,6 g de DBP y 1320 g de DMF) y los agentes de control de la reología (10 g de SPAN80 y 0,6 g de Zonyl). Los polvos se dispersan en los disolventes durante 3 horas a baja velocidad de mezcla (200 rpm) a temperatura ambiente. La velocidad de mezcla se incrementa a 500 rpm mientras se calienta a 40°C durante 16 horas. 16 horas de agitación adicionales a 300 rpm a temperatura ambiente para desaireación (retirar el aire atrapado en la mezcla) seguidas por 6 horas en un entorno a temperatura controlada sin mezcla a 35°C. La solución se transfiere a continuación a la máquina de revestimiento (Dixon Modelo 160 Mk2, tal como se describe en <http://www.dixontechnologies.com/marketspilot.html>) que se cargó con papel siliconado del tipo NIR-LNR-0063R-01. El hueco de la cuchilla se ajustó a 180 micrómetros y la velocidad de bobinado era de 0,5 metro por minuto.

La película seca resultante es de 40-60 micrómetros de grosor, preferentemente 50-55 micrómetros de grosor, y está contenida con la sustancia líquida DBP, que sirve como agente formador de poros (es un material oleoso con alta viscosidad) y algunos otros disolventes residuales. La laminación de 2-6 películas conjuntamente a una presión de 5-20 kg/cm<sup>2</sup> a 140-145°C durante 3-10 minutos proporciona una membrana con mejores propiedades mecánicas. Un proceso de extracción sigue a la laminación para “drenar” el agente formador de poros fuera de los poros, creando una película porosa con poros pequeños, menores de 30 nanómetros, preferentemente menores de 3 nm, más específicamente menores de 1,5 nm. La fase de extracción incluye pocas etapas:

- Baño de éter:etanol, contiene una proporción 1:9 de esos disolventes; las membranas se sumergen en el baño durante dos horas para extraer el DBP de los poros;
- Baño de etanol, para retirar los restos de DBP y otros disolventes latentes durante dos horas; y
- Baño de agua (agua desionizada) - para retirar el etanol fuera de los poros.

**Ejemplo 2 (versión 32-8, 60% de volumen de poros):**

Los procedimientos de mezcla y de vertido son los mismos que los descritos en el ejemplo 1, solamente se cambian las cantidades de los materiales de acuerdo con la siguiente fórmula: 284,8 g de PVDF, 88 g de sílice, 311,8 g de DBP, 12,5 g de SPAN80, 1377,4 g de DMF, 0,2 g de Zonyl.

**Ejemplo 3:**

Membranas de los ejemplos 1 y 2 se pusieron a prueba para conductividad a temperatura ambiente, después de llevarlas a ebullición en ácido sulfúrico 3 M durante 1 hora, usando Solartron 1260. La conductividad fue de 0,144 S/cm<sup>-1</sup> y 0,102 S/cm<sup>-1</sup> para el ejemplo 1 y 2, respectivamente. El contenido conductor), dado que tiene una buena absorbancia de ácidos). La tabla 1 a continuación demuestra la conductividad de varias membranas, fabricadas en el proceso pasado, manual a pequeña escala, frente al proceso automatizado actualizado que se está usando ahora. En general, el proceso de aumento de escala conserva las propiedades de conductividad de la membrana dentro de un intervalo aceptable de 0,1-0,2 S/cm<sup>-1</sup>.

Tabla 1: Conductividad de diversas NP-MCP hechas a mano y a máquina

N.º de muestra	Proceso	Volumen de poros [%]	Volumen de polvo cerámico [%]	Concentración de ácido sulfúrico [M]	Conductividad a TA [S/cm]	Referencia
1	Manual	80	8	4,5	0,179	
2	Manual	75	10	4,5	0,21	i
3	Manual	60	16	3	0,19	ii
4	Manual	60	12	1,7 (Ácido tríflico)	0,15	iii, iv
5	Manual	60	12	3	0,2	v
6	Manual	60	12	3	0,092	Puesto a prueba después de prensado en caliente
7	Automatizado	60	12	1,7 (Ácido tríflico)	0,17	iii, iv
8	Automatizado	60	12	3	0,144	
9	Automatizado	60	12	3	0,102	
10	Automatizado	60	12	3	0,082	Puesto a prueba después de prensado en caliente

(continuación)

N.º de muestra	Proceso	Volumen de poros [%]	Volumen de polvo cerámico [%]	Concentración de ácido sulfúrico [M]	Conductividad a TA [S/cm]	Referencia
i - Electrochemical and Solid-State Letters, 1(5) 210-211 (1998) ii - Electrochemical and Solid-State Letters, 3 (12) (2000) iii - Journal of Power Sources 16 (2006) 1187-1191 iv - Electrochemical and Solid-State Letters, 7 (12) (2004) 507 v - Electrochemical and Solid-State Letters, 6 (12) A268-A271 (2003)						

**Ejemplo 4:**

La tabla 2 a continuación resumía las diferencias en el proceso para fabricar un miembro conductor de protones de la presente divulgación frente a etapas del proceso convencional.

5

La mayoría de las mejoras dan como resultado un ahorro de tiempo y esfuerzo, es decir un proceso más eficiente con una mejor calidad de la película resultante. La reproducibilidad del proceso es fiable y sencilla; las películas son homogéneas y más resistentes, y solamente hay un efecto menor y despreciable sobre las propiedades físicas de las membranas - con un intervalo y un error estático aceptables, tal como se demuestra en la tabla 1.			
Parámetro	Etapas del proceso convencional	Etapas del proceso de la presente divulgación	Ventaja
<i>Peso de la solución</i>	Hasta 0,5Kg (200 ml)	-2Kg (5000 ml)	Producción más eficiente, que ahorra tiempo
<i>Procedimiento de mezcla</i>	Única velocidad constante - velocidad no mencionada en publicaciones previas	Etapas a diversas velocidades- 16 horas a 500rpm, 16 horas a 300 rpm, mezcla lenta durante 6 horas	Solución más homogénea menos burbujas de aire (mezcla lenta para proceso de desaireación).
<i>Agentes de reología</i>	Ninguno	SMO-SPAN80 Zonyl - tensioactivo	Mejor calidad de la solución, tensión superficial mejorada, permite una adhesión más fina de la película vertida al sustrato revestido.
<i>Sustrato de vertido</i>	Placa de vidrio/plástico	Papel enrollado	La producción de volumen es posible, utilización eficiente de la película (menos defectos en los límites)
<i>Entorno de vertido</i>	Ambiente, tranquilo	Ambiente, semiautomatizado sobre papel enrollado	Producción más eficiente que ahorra tiempo
<i>Dispositivo de vertido</i>	K control print	Revestidora Dixon, proceso semiautomatizada	Producción reproducible más eficiente, que ahorra tiempo, utilización eficiente de materiales y tiempo.
<i>Procedimiento de secado</i>	Ambiente, durante una noche	Horno a >100°C, ~10 minutos	Producción más eficiente que ahorra tiempo
<i>Procedimiento de prensado de películas a membrana</i>	2*películas extraídas	4 películas no extraídas	Laminación y adhesión entre películas más homogéneas, mejor calidad de membrana, menos propensa a perforaciones.
<i>Extracción de MCP</i>	Película individual; Agua X2	4 películas prensadas; extracción múltiple con baño de mezcla éter/etanol, seguido por un baño de etanol, seguido por un baño de agua	Extracción más eficiente de los disolventes de procesamiento - 4 películas de una vez en lugar de una.

## REIVINDICACIONES

1. Proceso para producir una membrana conductora de protones, comprendiendo dicho proceso:

mezclar (i) del 5% al 60% en volumen de un polvo inorgánico no conductor de la electricidad que tiene una buena capacidad de absorción de ácidos, comprendiendo el polvo partículas de tamaño nanométrico; (ii) del 5% al 50% en volumen de un aglutinante polimérico que es químicamente compatible con ácido, agente oxidante y combustible; y (iii) del 10 al 90% en volumen de un ácido o solución acuosa de ácido, en el que dicha mezcla se lleva a cabo en etapas a diversas velocidades, produciendo de este modo una mezcla; verter de forma continua dicha mezcla sobre papel enrollado o una matriz no tejida a temperatura ambiente; secar dicha mezcla vertida a una temperatura de más de 100°C, formando de este modo una película seca; y laminar una pluralidad de dichas películas secas conjuntamente a presión y seguidamente extraer el agente formador de poros fuera de los poros de las películas secas; en el que dicha membrana conductora de protones tiene un tamaño promedio de poro de menos de 30 nanómetros.

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos 4 de dichas películas secas se laminan conjuntamente.

3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichas etapas a diversas velocidades de dicha etapa de mezclado comprenden:

mezclar durante entre 1 a 5 horas a una velocidad de mezcla de entre aproximadamente 100 y 500 rpm a temperatura ambiente; mezclar durante entre 10 y 20 horas a una velocidad de mezcla de entre aproximadamente 400 y 700 rpm a una temperatura en el intervalo entre aproximadamente 30 y 50°C; mezclar durante entre 10 y 20 horas a una velocidad de mezcla de entre aproximadamente 100 y 400 rpm a temperatura ambiente; y desgasificar durante entre 5 y 30 horas a una temperatura en el intervalo entre aproximadamente 30 y 50°C.

4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha película seca tiene un grosor entre aproximadamente 40 y 60 micrómetros o un grosor entre aproximadamente 50 y 55 micrómetros.

5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha etapa de laminar dichas películas secas se realiza a dicha presión en el intervalo entre aproximadamente 5 y 20 kg/cm<sup>2</sup> y a una temperatura en el intervalo entre aproximadamente 140 y 145°C durante entre aproximadamente 3 y 10 minutos.

6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha membrana conductora de protones tiene un tamaño promedio de poro de menos de 3 nm o un tamaño promedio de poro de menos de 1,5 nm.

7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha etapa de secado se produce durante aproximadamente 5 a 60 minutos.

8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además añadir al menos un agente de control de la reología antes de mezclar, preferentemente en el que dicho agente de control de la reología es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en: monooleato de sorbitán, (C<sub>24</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub>), y un fluorotensioactivo no iónico (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>x</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>y</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>FO o que comprende además al menos un agente formador de poros seleccionado entre el grupo que consiste en: ftalato de dibutilo, ftalato de dietilo, ftalato de dimetilo, carbonato de propileno y carbonato de etileno.

9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha etapa de extracción comprende:

(a) sumergir dicha membrana conductora de protones con agente formador de poros en una mezcla de éter/etanol durante un periodo de tiempo suficiente para retirar dicho agente formador de poros de los poros de dicha membrana conductora de protones; (b) sumergir dicha membrana conductora de protones de la etapa (a) en etanol para retirar cualesquiera agentes formadores de poros residuales y otros disolventes; y (c) sumergir dicha membrana conductora de protones en agua para retirar dicho etanol de dichos poros,

preferentemente en el que dicha mezcla de éter/etanol tiene una proporción de entre aproximadamente 1:9 y 3:7 o en el que dicha etapa de inmersión (a) tiene lugar durante entre aproximadamente 1 y 5 horas, y dicha etapa de inmersión (b) tiene lugar durante entre aproximadamente 1 y 5 horas.

10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho polvo inorgánico es al menos un polvo seleccionado entre el grupo que consiste en: SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e hidróxidos y oxihidróxidos de Ti, Al, B y Zr, o en el que dicho aglutinante polimérico es al menos un aglutinante seleccionado entre el grupo que consiste en: poli(fluoruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilideno)hexafluoropropileno, poli(tetrafluoroetileno), poli(metacrilato de

metilo), poli(sulfonamida), poli(acrilamida), poli(cloruro de vinilo), acrilonitrilo, poli(fluoruro de vinilo) y un homopolímero de clorotrifluoroetileno).

5 11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho ácido es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en: ácido polifluoroolefinsulfónico, ácido perfluoroolefinsulfónico, ácidos polifluoroarilsulfónicos, ácidos perfluoroarilsulfónicos donde hasta el 50% de los átomos de hidrógeno o flúor se sustituyeron por átomos de cloro,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{HO}_3\text{S}(\text{CF}_2\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{HO}_3\text{S}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ , donde n es un número entero que tiene un valor de 1 a 9, copolímeros de ácido perfluorosulfónico), HCl, HBr, ácido fosfórico y ácido sulfúrico; en el que dichos ácidos polifluoroarilsulfónicos son al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en: ácido polifluorobencenosulfónico, polifluorotoluenosulfónico y polifluoroestirenosulfónico.

10 12. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además la etapa de recapturar dicho ácido o solución acuosa de ácido.

15 13. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha etapa de verter de forma continua dicha mezcla conductora de protones se realiza usando una máquina revestidora para aplicación de solución sobre el papel enrollado, la matriz no tejida o soporte portador rollo a rollo similar, preferentemente en el que dicho soporte portador es un papel siliconado, y la velocidad de enrollamiento de dicho soporte portador se ajusta de acuerdo con la gravedad específica de dicha mezcla conductora de protones.

14. Membrana conductora de protones formada mediante el proceso de la reivindicación 1.