

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 982**

51 Int. Cl.:

B82Y 30/00	(2011.01) H01M 8/1034	(2006.01)
C09C 1/36	(2006.01) H01M 8/1039	(2006.01)
C09C 1/40	(2006.01) H01M 8/1044	(2006.01)
C08J 3/20	(2006.01) H01M 8/1051	(2006.01)
C08J 3/205	(2006.01) H01M 8/106	(2006.01)
C09C 3/10	(2006.01) H01M 8/1072	(2006.01)
C09C 1/30	(2006.01)	
C08J 3/215	(2006.01)	
H01M 8/10	(2006.01)	
H01M 8/1023	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.06.2008 PCT/EP2008/057902**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.12.2008 WO09000779**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2008 E 08802939 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 2176167**

54 Título: **Material compuesto para membrana de pila de combustible a base de partículas inorgánicas organomodificadas y método de preparación de los mismos**

30 Prioridad:
22.06.2007 FR 0755957

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.06.2018

73 Titular/es:
**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:
**NIEPCERON, FRÉDÉRIK;
GALIANO, HERVÉ y
TASSIN, JEAN-FRANÇOIS**

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 672 982 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

Material compuesto para membrana de pila de combustible a base de partículas inorgánicas organomodificadas y método de preparación de los mismos

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a materiales compuestos que comprenden partículas inorgánicas injertadas con polímeros que comprenden grupos ácidos de intercambio de protones, estos materiales compuestos pudiendo ser utilizados como membranas de pilas de combustible.

10

Estas partículas incluidas en los materiales tienen como característica esencial presentar una capacidad de intercambio iónico particularmente elevada. Por ese motivo, estas partículas se encuentran su aplicación en la preparación de materiales conductores de protones, en particular materiales destinados a entrar en la constitución de membranas conductoras de protones para pilas de combustible, tales como las pilas que funcionan con H_2 /aire o H_2/O_2 (conocidas con la abreviatura PEMFC que significa « Proton Exchange Membrane Fuel Cell ») o que funcionan con metanol/aire (conocidas con la abreviatura DMFC que significa « Direct Methanol Fuel Cell »).

15

Por lo tanto, el campo técnico de la invención se puede definir, de manera general, como el de las partículas conductoras de protones y de materiales que las contienen.

20

Incluso de forma más general, la invención se sitúa en el campo de las partículas conductoras de protones utilizadas en la formación de membranas para pilas de combustible.

25

Estado de la técnica anterior

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.

30

Por lo general, una pila de combustible comprende una pluralidad de celdas electroquímicas montadas en serie, cada célula comprendiendo dos electrodos de polaridad propuestas separados por una membrana de intercambio de protones que tienen la función de electrolito sólido.

35

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

Las membranas se estructuran el núcleo de la pila y deben, en consecuencia, presentar buenos rendimientos de material de conducción de protones, así como una baja permeabilidad a los gases reactivos (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 componen las membranas son esencialmente la estabilidad térmica, la resistencia a la hidrólisis y a la oxidación así como una cierta flexibilidad mecánica.

40

Las membranas utilizadas que se utilizan normalmente y que satisfacen estas exigencias son membranas obtenidas a partir de polímeros que pertenecen, por ejemplo, a la familia de las polisulfonas, polietercetona, polifenileno. Sin embargo, se ha observado, que estos polímeros no fluorados se degradan relativamente rápido en un entorno de pila de combustible y su periodo de duración sigue siendo, de momento, insuficiente para la aplicación de PEMFC.

45

Las membranas que presentan propiedades más importantes en materia de periodo de duración son membranas obtenidas a partir de polímeros formados por una cadena principal lineal perfluorada y cadenas laterales portadoras de un grupo ácido, tales como grupos ácido sulfónico. Entre las más conocidas, se pueden mencionar las membranas comercializadas con la denominación NAFION® por la compañía Dupont de Nemours o con la denominación Dow®, FLEMION® o Aciplex por las compañías Dow Chemicals y Asahi Glass. Estas membranas presentan buenos rendimientos electroquímicos y un periodo de duración interesante pero sin embargo insuficiente para las aplicaciones de PEMFC. Además, su coste (más de 500 euros/m²) sigue siendo prohibitivo para la comercialización. Para las aplicaciones de DMFC, estas presentan una permeabilidad al metanol elevada, lo que también limita su utilización con este tipo de combustible. Lo que es más, los monómeros que las constituyen presentan una estructura de tipo hidrófilo/hidrófobo, que las hace particularmente sensibles a los fenómenos de hidratación y de deshidratación. Por lo tanto, su temperatura de funcionamiento se sitúa por lo general hacia los 80 °C, ya que además las inestabilidades de hidratación envejecen las membranas de forma prematura.

50

55

60

Por lo tanto existía una necesidad real de estabilizar la conducción de protones de estas membranas a aproximadamente 100 °C. Para ello, ciertos autores se han orientado hacia el desarrollo de membranas más complejas que comprenden además de una matriz de polímero orgánico conductor, compuestos o partículas susceptibles de proporcionar una conductividad suplementaria. Cuando las partículas son partículas minerales, estas membranas se denominan en particular con la terminología « membranas híbridas inorgánicas-orgánicas ».

65

Por lo tanto, los documentos de patente US 2005/0227135 y US 2005/0244697 describen la introducción de compuestos inorgánicos hidrófilos, con el fin de mejorar el nivel de hidratación de las membranas a temperatura elevada (siendo los compuestos inorgánicos aglomerados de partículas de óxidos metálicos o de fosfatos metálicos para el documento US 2005/0227135 o materiales de intercambio de cationes a base de arcilla para el documento
 5 US 2005/0244697). El documento WO00/23510 A1 describe partículas porosas de sílice revestidas con una resina como materiales poliméricos que tienen propiedades de intercambio iónico, por ejemplo Nafion®, un politetrafluoroetileno sulfonado. Las partículas de sílice se pueden dispersar en una matriz de polímeros comprendida en un material compuesto conductor de protones utilizado para las membranas de pila de combustible. Como dicha matriz se elige un polímero conductor de protones, por ejemplo un polímero perfluorado sulfonado o un
 10 polímero aromático o heterocíclico portador de grupos funcionales ácidos elegidos entre $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$. La matriz puede contener además un polímero no conductor de protones.

El documento WO2005/101552 A2 describe un material compuesto conductor de protones que comprende partículas de arcillas injertadas con polímeros, que se dispersan en una matriz de polímero. Sin embargo, incluso si estas
 15 formulaciones de membranas compuestas mejoran las conductividades de protones de las membranas a aproximadamente 100 °C, siguen siendo insuficientes para satisfacer los criterios de funcionamiento de una pila de combustible a estas temperaturas. Lo que es más, las matrices de polímeros que aceptan estos compuestos inorgánicos ya presentan un buen nivel de conducción de protones.

Por lo tanto existe una necesidad real con respecto a materiales compuestos a base de partículas conductoras de protones, que puedan presentar una buena conducción de protones, que se pueda ajustar y que las partículas se puedan incorporar en una amplia gama de materiales, en particulares materiales que presentan pocas o ninguna
 20 propiedades de conducción de protones.

25 **Exposición de la invención**

Por lo tanto la invención hace referencia, de acuerdo con un primer objetivo, a materiales compuestos conductores de protones que comprenden una matriz polimérica de polímero(s) no conductor(s) de protones en el interior de la cual se dispersan partículas inorgánicas, en cuya superficie se injertan, por medio de un enlace covalente, polímeros
 30 que comprenden unidades de repetición que comprenden al menos un grupo ácido de intercambio de protones, opcionalmente en forma de sales, o un grupo precursor de dicho grupo ácido, dichas partículas siendo elegidas entre las partículas de óxidos elegidos entre sílice, alúmina, circonia, óxido de titanio. Gracias al injerto de polímeros tales como los que se han mencionado anteriormente, es posible aumentar, de forma significativa, la capacidad de intercambio iónico, la cual está directamente relacionada con el número de grupos ácidos de intercambio de
 35 protones presentes en la cadena polimérica. Por lo tanto es posible prever la utilización de estas partículas como cargas en materiales que no presentan propiedades de conducción de protones, con el fin de transmitir a los materiales resultantes una conducción de protones. Además, será posible ajustar el nivel de conducción de protones de los materiales que los incorporan, controlando el número de unidades de repetición que comprenden grupos ácidos de intercambio de protones presentes en los polímeros insertados en la superficie de las partículas (control
 40 que se puede realizar fácilmente jugando con la cantidad de monómeros introducidos durante la fabricación de las partículas).

Por polímero, en el sentido de la invención, se hace referencia a un compuesto que comprende al menos dos unidades de repetición obtenidas a partir de la polimerización de uno o varios monómeros tal como se define a
 45 continuación.

Por unidad de repetición, se hace referencia a un grupo divalente obtenido a partir del monómero después de la polimerización del mismo.

Por sal, en el sentido de la presente invención, se hace referencia a los compuestos de estructura iónica que resultan de la acción de una base mineral sobre el o los protones lábiles de los grupos ácidos de intercambio de
 50 protones.

Por injerto, de forma clásica se hace referencia a la inmovilización de los polímeros en la superficie de las partículas inorgánicas por medio de un enlace covalente entre dichos polímeros y dichas partículas.
 55

A modo de grupo de intercambio de protones, se pueden mencionar $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, opcionalmente en forma de sales.

Por grupo precursor de un grupo ácido de intercambio de protones, se hace referencia a un grupo químico susceptible de transformación por una reacción química apropiada en un grupo ácido de intercambio de protones tal como $-\text{CO}_2\text{H}$. A modo de ejemplos de grupos precursores de un grupo $-\text{CO}_2\text{H}$, se puede mencionar un grupo éster, cloruro de ácido susceptibles de transformación en grupo $-\text{CO}_2\text{H}$ por hidrólisis ácida, o incluso un grupo $-\text{CH}-$ (por
 60 ejemplo, comprendido en un ciclo benceno) susceptible de transformación en grupo carboxilo por una reacción de carboxilación.
 65

Como se ha mencionado anteriormente, las partículas inorgánicas se eligen entre partículas de óxidos elegidos entre sílice, alúmina, circonia, óxido de titanio, insertadas con polímeros tal como se ha definido anteriormente.

5 En particular, las partículas inorgánicas pueden ser partículas de sílice insertadas con polímeros tal como se ha definido anteriormente.

De forma ventajosa, las partículas son partículas hidrófilas que comprenden en su superficie grupos hidrófilos, tales como grupos -OH. De forma ventajosa, las partículas inorgánicas pueden ser partículas porosas.

10 Las unidades de repetición que se han mencionado anteriormente se pueden obtener a partir de la polimerización de monómeros vinílicos, es decir, de monómeros que comprenden al menos un grupo etilénico (o doble enlace carbono-carbono), monómeros que presentan un grupo de intercambio de protones, ya sea en su forma ácida, ya sea en su forma básica (es decir, en forma de sales) o incluso un grupo adecuado, mediante una reacción apropiada, para transformarse en grupo de intercambio de protones.

15 Los grupos ácidos de intercambio de protones pueden ser grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$ y $-\text{CO}_2\text{H}$, opcionalmente en forma de sales.

20 Entre los monómeros vinílicos susceptibles de utilización, se pueden mencionar ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido vinilacético y sus sales.

25 Entre los monómeros vinílicos susceptibles de utilización, también se pueden mencionar monómeros estirénicos, tales como ácido 4-vinilbenzoico, ácido 3-vinilbenzoico, ácido 4-vinilbencenosulfónico, ácido 3-vinilbencenosulfónico, ácido 4-vinilbencenofosfónico, ácido 3-vinilbencenofosfónico y ácido 4-vinilbencenometilfosfónico y sus sales.

Los monómeros vinílicos susceptibles de utilización también pueden ser monómeros fluorados, es decir, monómeros, en donde uno o varios átomos de hidrógeno se sustituyen con átomos de flúor. A modo de ejemplo se pueden mencionar monómeros vinílicos fluorados que comprenden al menos un grupo $-\text{SO}_3\text{H}$.

30 También se puede imaginar, que los polímeros insertados comprenden, además de las unidades de repetición obtenidas a partir de la polimerización de los monómeros portadores de grupos de intercambio de protones, unidades de repetición obtenidas a partir de la polimerización de monómeros que no comprenden grupos de ese tipo.

35 Las partículas de acuerdo con la invención pueden ser partículas de sílice injertadas con polímeros obtenidos a partir de la polimerización de 4-vinilbencenosulfonato sódico (o sal sódica de ácido 4-vinilbencenosulfónico), que presentan de forma ventajosa una capacidad de intercambio de protones superior a 1 meq/g, los polímeros comprendiendo de forma ventajosa más de dos unidades de repetición. En particular, las partículas que presentan polímeros que comprenden de 10 a 20 unidades de repetición obtenidas a partir de la polimerización del 4-
40 vinilbencenosulfonato sódico pueden presentar una capacidad de intercambio de protones del orden de 3 meq/g.

Las partículas que se incorporan en los materiales de la invención se pueden preparar con los métodos que se describen a continuación.

45 Por lo tanto, de acuerdo con un primer modo de realización, las partículas se pueden preparar con un método de preparación que comprende las siguientes etapas:

- una etapa de funcionalización de partículas inorgánicas, en la que dichas partículas se ponen en contacto con una solución que comprende un primer compuesto que comprende al menos un grupo adecuado para su injerto en la superficie de dichas partículas y al menos un grupo adecuado para iniciar una reacción de polimerización con un precursor de un polímero que comprende unidades de repetición que comprenden al menos un grupo ácido de intercambio de protones, opcionalmente en forma de sales, o un grupo precursor de dicho grupo ácido;
- una etapa de puesto en contacto de las partículas obtenidas al final de la etapa anterior con al menos un precursor tal como se ha definido anteriormente;
- 55 - una etapa de polimerización del o de los precursores.

Cuando el polímero comprende un grupo precursor de dicho grupo ácido, el método comprenderá, después de la etapa de polimerización, una etapa destinada a transformar dicho grupo precursor en el grupo ácido adecuado.

60 Las partículas utilizadas en la primera etapa son, como se ha mencionado anteriormente, partículas que son partículas de óxidos elegidos entre sílice, alúmina, circonia, óxido de titanio. De forma ventajosa, las partículas son partículas hidrófilas que comprenden en su superficie grupos hidrófilos, tales como grupos -OH. Estas partículas presentan de forma ventajosa una superficie específica que puede variar de 10 a 1000 m^2/g . Por lo tanto, en un intervalo de superficie específica de ese tipo, es posible injertar un número mayor de cadenas de polímeros con respecto a las partículas que presentan una superficie específica del orden de una decena de m^2/g y por
65 consiguiente influir de ese modo en la capacidad de intercambio iónico.

Por grupo adecuado para su injerto en la superficie de las partículas, se hace referencia a un grupo susceptible de reaccionar con un grupo presente en la superficie de las partículas, con el fin de formar un enlace covalente entre el primer compuesto las partículas.

- 5 Las partículas inorgánicas comprenden generalmente grupos -OH en su superficie, que de forma clásica resultan del efecto de humedad de la atmósfera ambiental.

En este caso, el primer compuesto comprenderá por lo tanto un grupo adecuado para formar un enlace covalente, en particular mediante reacción con un grupo -OH, en el transcurso de una reacción de hidroxilación, este grupo pudiendo ser elegido entre los grupos de las siguientes fórmulas:

- 10
- COOR^1 con R^1 que representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;
 - COCl ;

15

 - $\text{COCH}_2\text{CO-R}^1$ con R^1 que representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;
 - $\text{PO}(\text{OH})_2$, $-\text{PO}(\text{OR}^2)(\text{OH})$ o $-\text{PO}(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)$ con R^2 y R^3 , idénticos o diferentes, que representan un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;
 - $\text{CO}(\text{NHOH})$;

20

 - $\text{M}(\text{OR}^4)_{n-x-1}\text{Z}_x$ con x siendo un número entero que varía de 1 a $(n-1)$, M siendo un metal o un metaloide, n siendo un grado de oxidación de M , R^4 que representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, un grupo fenilo, un catión metálico monovalente, o un grupo de fórmula N^+R^1_4 , con R^1 que representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, o un grupo fenilo, y Z representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de

25

 - carbono, un grupo fenilo o un átomo de halógeno;
 - $\text{SO}_3\text{M}'$ con M' que representa un átomo de hidrógeno, un catión metálico monovalente o un grupo de fórmula N^+R^1_4 con R^1 que representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;
 - $\text{B}(\text{OM}')_2$ con M' que representa un átomo de hidrógeno, un catión metálico monovalente o un grupo de fórmula N^+R^1_4 con R^1 que representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de

30

 - carbono o un grupo fenilo;
 - OH ;

y las combinaciones de los mismos.

- 35
- Para el grupo de fórmula $-\text{M}(\text{OR}^4)_{n-x-1}\text{Z}_x$ tal como se ha definido anteriormente, M puede representar un elemento metálico, tal como un elemento de transición del grado de oxidación n dado un elemento metaloide tal como Si , Ge , Te de grado de oxidación n dado, grados de oxidación que se pueden prever para cada elemento metálico o metaloide que son conocidos por el experto en la materia. A modo de ejemplo de grupos de acuerdo con la presente
- 40
- definición, también se puede mencionar el grupo de fórmula:

- $\text{Si}(\text{OR}^4)_{3-x}\text{Z}_x$ con x siendo un número entero que varía de 1 a 3, Z y R^4 que tienen las mismas definiciones que las que se han proporcionado anteriormente.

- 45 De forma más particular, un grupo apropiado puede ser un grupo alcoxisilano, tal como un grupo trimetoxisilano.

Por grupo adecuado para iniciar una reacción de polimerización, de forma clásica se hace referencia a un grupo a partir del que es posible iniciar el crecimiento de un polímero mediante una reacción de polimerización de los

50

precursores de dicho polímero.

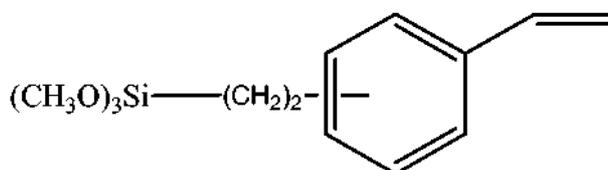
Se indica que por precursor, de forma clásica se hace referencia a un monómero, opcionalmente un oligómero, en el que la polimerización conduce al polímero que se ha mencionado anteriormente.

- 55
- Un grupo adecuado para iniciar una reacción de polimerización puede ser un grupo etilénico que, después de la acción de un iniciador despolimerización, puede generar un radical libre mediante la apertura del doble enlace, a partir del que se va a propagar la reacción de polimerización con los precursores que se han mencionado anteriormente.

- 60
- Este grupo adecuado para iniciar una reacción de polimerización también puede ser un grupo portador de un enlace C-X , que seguido por una escisión homolítica del enlace entre el átomo de carbono y el grupo X , genera un centro radicalario C^\cdot , a partir del que se va a propagar la reacción de polimerización con los precursores y se ha mencionado anteriormente. El grupo X puede ser en particular un átomo de halógeno, un grupo $-\text{O-NR}_2$, un grupo $-\text{S-CS-R}$, con R que representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono.

- 65
- Este primer compuesto puede ser un compuesto que comprende un grupo etilénico (como grupo adecuado para iniciar una reacción de polimerización) y que comprende un grupo alcoxisilano (como grupo adecuado para su injerto

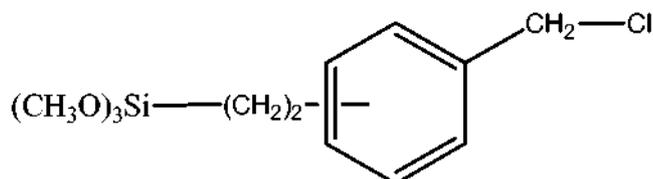
en la superficie de las partículas). Un ejemplo de compuestos de este tipo es el estiriletiltrimetoxisilano, de fórmula neta $C_{13}H_{20}SiO_3$, que corresponde a la siguiente fórmula desarrollada:



5

Este primer compuesto también puede ser un compuesto que comprende un grupo portador de un enlace C-halógeno, tal como C-Cl, (como grupo adecuado para iniciar la polimerización) y que comprende un grupo alcóxisilano (como grupo adecuado para su injerto en la superficie de las partículas). Un ejemplo de compuestos de este tipo es el clorometilfeniletiltrimetoxisilano, de fórmula neta $C_{12}H_{19}ClSiO_3$, que corresponde a la siguiente fórmula desarrollada:

10



15

El método comprende a continuación una etapa de puesta en contacto de las partículas obtenidas al final de la etapa anterior con al menos un precursor adecuado para reaccionar con el grupo adecuado para iniciar una reacción de polimerización de dicho primer compuesto. Los precursores viables pueden corresponder a los monómeros que se han definido anteriormente, tal como 4-vinilbencenosulfonato sódico.

20

Por último, el método comprende una etapa de polimerización del o de dichos monómeros, la polimerización de estos monómeros evolucionando a partir del primer compuesto injertado previamente sobre dichas partículas.

25

La polimerización se puede iniciar mediante la adición de un iniciador de la polimerización en el medio que comprende las partículas injertadas con el primer compuesto y los monómeros, este iniciador pudiendo ser un compuesto azo (tal como azobisisobutironitrilo) en particular cuando el primer compuesto comprende un grupo etilénico como grupo adecuado para iniciar la polimerización o que puede ser un complejo de sal metálica-bipiridina (tal como un complejo de cloruro de cobre-bipiridina) en particular cuando el primer compuesto comprende un grupo C-X tal como se ha definido anteriormente como grupo adecuado para iniciar la polimerización.

30

Este método de preparación permite controlar la longitud de las cadenas de los polímeros injertados (jugando con la cantidad de monómeros introducida), y por lo tanto la capacidad de intercambio de protones de las partículas.

Este método es particularmente adecuado para la preparación de partículas de sílice injertadas con poli(4-vinilbencenosulfonato sódico).

35

De acuerdo con una primera variante, este tipo de partículas se puede preparar con un método que comprende las siguientes etapas:

40

- una etapa de puesta en contacto de partículas de sílice con una solución que comprende un primer compuesto que comprende un grupo etilénico (como grupo adecuado para iniciar la polimerización) y que comprende un grupo alcóxisilano (como grupo adecuado para su injerto en la superficie de dichas partículas), este primer compuesto pudiendo ser estiriletiltrimetoxisilano de fórmula desarrollada tal como se ha definido anteriormente;
- una etapa de puesta en contacto de las partículas obtenidas al final de la etapa anterior con el monómero 4-vinilbencenosulfonato sódico;
- una etapa de polimerización de dicho monómero a partir del grupo adecuado para iniciar una reacción de polimerización del primer compuesto.

45

De acuerdo con una segunda variante, este tipo de partículas se pueden preparar con un método que comprende las siguientes etapas:

50

- una etapa de puesta en contacto de partículas de sílice con una solución que comprende un primer compuesto que comprende un grupo portador de un enlace C-halógeno (como grupo polimerizable) y que comprende un

grupo alcoxisilano (como grupo adecuado para su injerto en la superficie de dichas partículas), este primer compuesto pudiendo ser el clorometilfeniltrimetoxisilano de fórmula desarrollada tal como se ha definido anteriormente;

- una etapa de puesta en contacto de las partículas obtenidas al final de la etapa anterior con el monómero 4-bencenosulfonato sódico;
- una etapa de polimerización de dicho monómero a partir del grupo polimerizable del primer compuesto.

De acuerdo con un segundo modo de realización, las partículas incorporadas en los materiales compuestos de la invención se pueden preparar con un método de preparación que comprende las siguientes etapas:

- una etapa de polimerización de un monómero que comprende al menos un grupo ácido de intercambio de protones, opcionalmente en forma de sales, o un grupo precursor de dicho grupo ácido, polímero resultante que comprende al menos un grupo adecuado para su injerto en la superficie de las partículas inorgánicas;
- una etapa de funcionalización de dichas partículas inorgánicas mediante puesto en contacto con las mismas con una solución que comprende el polímero preparado en la etapa anterior.

Cuando el polímero comprende grupos precursores de los grupos ácidos de intercambio de protones, el método comprenderá, después de la etapa de funcionalización, una etapa de transformación de dichos grupos precursores en dichos grupos ácidos adecuados.

Por ejemplo, si el polímero que comprende ciclos de benceno en sus unidades de repetición, es posible concebir una transformación de los grupos -CH- de dichos títulos en grupos -C-COOH mediante una reacción de carboxilación.

Los monómeros que se han mencionado anteriormente responden a la misma definición que los precursores de los polímeros que se han descrito para el primer modo de realización.

Los grupos adecuados para su injerto en la superficie de las partículas inorgánicas también pueden ser idénticos a los que se han descrito para el primer modo de realización.

Las partículas de invención presentan, como se ha indicado anteriormente, una conducción de protones mediante la naturaleza de los polímeros injertados en su superficie, conducción de protones que se puede ajustar jugando con el número de unidades de repetición portadoras de al menos un grupo de intercambio de protones.

Por lo tanto estas partículas presentan un interés muy particular para entrar en la constitución de materiales conductores de protones, tales como las membranas de pila de combustible. La matriz polimérica es una matriz de polímero (s) no conductor(es) de protones, en cuyo caso las partículas proporcionarán al material propiedades de conducción de protones.

Los polímeros de este tipo pueden ser polímeros fluorados tales como politetrafluoroetileno (PTFE), polifluoruro de vinilideno (PVDF), copolímero de tetrafluoroetileno/etileno (ETFE) y sus derivados. Los polímeros fluorados tienen en particular como ventaja presentar una buena resistencia mecánica así como una buena resistencia química.

Los polímeros de este tipo también pueden ser polímeros aromáticos o heterocíclicos. Se precisa que, por polímeros aromáticos o heterocíclicos, se hace referencia a un polímero en el que la cadena principal comprende un encadenamiento de motivos aromáticos (por ejemplo, fenileno) o heterocíclicos (por ejemplo, bencimidazol). Entre estos polímeros, se pueden mencionar las polisulfonas, las poliariletercetonas, las poliimididas, los polibencimidazoles, los polioxidos de fenileno, los policarbonatos. Los polímeros de este tipo tienen como particularidad transmitir al material compuesto, en el que se integran, una rigidez y una resistencia química y térmica elevadas, sin necesitar la incorporación de aporte de refuerzo o de carga al material compuesto.

Un ejemplo de material compuesto de este tipo puede ser un material que comprende una matriz de polifluoruro de vinilideno y partículas de sílice injertadas con poli(4-vinilbencenosulfonato sódico) dispersas en dicha materia.

En este caso, las propiedades electroquímicas y de conducción de protones son proporcionadas únicamente por las partículas inorgánicas injertadas, lo que representa un aporte significativo en el campo de los materiales compuestos conductores de protones.

El material compuesto de acuerdo con la invención se presenta de forma ventajosa en forma de una película, que presenta por ejemplo un grosor de 20 a 200 μm .

La invención también se refiere a métodos de preparación de un material compuesto conductor de protones tal como se ha definido anteriormente.

Para preparar un material compuesto conductor de protones de la invención, se pueden concebir dos alternativas, de acuerdo con la invención.

De acuerdo con una primera alternativa, el método comprende de forma sucesiva las siguientes etapas:

- mezclar, en ausencia de disolvente, uno o varios polímeros que componen la matriz con partículas tal como se ha definido anteriormente;
- 5 - formar a partir de la mezcla obtenida del material compuesto mediante fusión.

Como variante, el método puede comprender de forma sucesiva las siguientes etapas:

- fundir, en ausencia de disolvente, uno o varios polímeros que constituyen la matriz;
- 10 - incorporar, en el polímero o la mezcla de polímeros fundidos partículas tal como se ha definido anteriormente.

De acuerdo con la primera alternativa, el cargamento térmico comprende por lo general una etapa de calentamiento de la mezcla obtenida después de la primera etapa a una temperatura que puede variar de 100 °C a 300 °C, con el fin de obtener una mezcla fundida y una etapa simultánea o consecutiva de conformado de la mezcla, con el fin de obtener el material compuesto deseado, esté conformado pudiendo consistir en un calandrado.

Entre los tratamientos térmicos mediante fusión apropiados, se puede mencionar la extrusión. En este caso, de forma más precisa, el polímero destinado a formar la matriz se introduce en una extrusora, que le lleva al estado fundido. A continuación, las partículas se introducen en la extrusora a nivel del polímero fundido y el tornillo realizará a continuación una mezcla homogénea que conduce, a la salida de la extrusora, a un material compuesto en el que las partículas se dispersan de forma adecuada para percolar. La utilización de un troquel plano puede permitir la obtención directamente de una película compuesta fina que posteriormente se puede acidificar opcionalmente.

De acuerdo con una segunda alternativa, el método comprende de forma sucesiva las siguientes etapas:

- una etapa de mezcla de una solución que comprende partículas tal como se ha definido anteriormente y uno o varios disolventes con uno o varios polímeros que constituyen la matriz;
- una etapa de formación, a partir de la mezcla obtenida, de un material compuesto por evaporación del o de los disolvente(s).

De acuerdo con esta segunda alternativa, la solución se puede colar sobre un soporte, por ejemplo, de vidrio, de alúmina o incluso de polietileno, y a continuación el material en forma de película se forma por evaporación del o de los disolventes. Al final de este método, se obtiene material en forma de película depositada sobre el soporte. La película obtenida se puede apartar del soporte fácilmente, para proporcionar una película de conducción de protones autosoportada.

Se especifica que los disolventes susceptibles de ser utilizados en el contexto del presente método se pueden elegir entre los disolventes polares apróticos tales como N-metil-2-pirrolidiona, dimetilformamida, dimetilacetamida, tetrahidrofurano, dimetilsiloxano, o incluso disolventes clorados tales como cloroformo, y también disolventes tales como alcoholes, éteres, acetona.

Como consecuencia de sus propiedades mecánicas, estos materiales se pueden usar de forma eficaz y pueden conducir a películas finas lo suficientemente resistentes como para ser utilizadas como membranas para pilas de combustible.

Por lo tanto la invención tiene como objetivo una membrana para pilas de combustible que comprende un material compuesto conductor de protones tal como se ha definido anteriormente.

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

Estas membranas presentan de forma ventajosa una impermeabilidad suficiente a los gases reactivos (tales como H₂ y O₂) y son estables, de preferencia, hasta una temperatura de al menos 150 °C.

De preferencia, el material compuesto que compone la membrana comprende de un 0,5 a un 50 % en peso de partículas tal como se ha definido anteriormente con respecto al peso total del material, cuando la matriz de polímero comprende uno o varios polímeros conductores de protones.

De de preferencia con el material compuesto que compone la membrana comprende de un 5 a un 80 % en peso de partículas tal como se ha definido anteriormente con respecto al peso total del material, cuando la matriz de polímero comprende uno o varios polímeros no conductores de protones.

Se especifica que los % que se han mencionado anteriormente se expresan con respecto al peso total del material compuesto.

Las membranas de la invención se preparan con métodos idénticos a los que se han definido anteriormente para el

material compuesto conductor de protones.

Las membranas tal como se ha definido anteriormente se pueden incorporar de forma ventajosa en dispositivos de pila de combustible.

5 Por lo tanto, la invención también se refiere a un dispositivo que comprende al menos un conjunto de electrodo-membrana-electrodo, en el que la membrana es tal como se ha definido anteriormente.

10 El dispositivo de pila de combustible comprende por lo general varios conjuntos de electrodo-membrana-electrodo.

Para preparar un conjunto de ese tipo, la membrana se puede colocar entre dos electrodos, por ejemplo en tejido o en papel de carbono impregnado con un catalizador. El conjunto formado por la membrana colocada entre los dos electrodos se lleva a continuación a una temperatura adecuada con el fin de obtener una buena adhesión de electrodo-membrana.

15 El conjunto de electrodo-membrana-electrodo se coloca a continuación entre dos placas asegurando la conducción eléctrica y la alimentación de reactivos a los electrodos. Estas placas se denominan habitualmente con la expresión placas bipolares.

20 La invención se va a describir a continuación en referencia a los ejemplos siguientes, proporcionados a modo ilustrativo y no limitante.

Exposición detallada de modos de realización en particular

25 Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de partículas de sílice insertadas con oligómeros obtenidos a partir de la polimerización del 4-vinilbencenosulfonato sódico.

30 Una suspensión de 4 g de partículas de sílice que presentan un diámetro de las partículas de 7 nm en 300 ml de tolueno se pone a reflujo con agitación magnética y con ultrasonidos durante 1 hora. A la suspensión se le añaden 4 ml de estiriletiltrimetoxisilano (comercializado por la compañía Aldrich) y de fórmula desarrollada tal como se ha representado en la descripción y se añade a la suspensión. La reacción se deja con agitación a reflujo durante 4 horas. A continuación las partículas se recuperan y se lavan con etanol, con el fin de eliminar el alcoxisilano no inyectado. El polvo obtenido se seca a continuación a vacío a 100 °C durante 24 horas.

40 Las partículas de sílice funcionalizadas con el grupo estirilvinílico se dispersan con ultrasonidos en dimetilformamida (80 ml) antes de añadir 4-vinilbencenosulfonato sódico (7 g) a la suspensión. La mezcla de reacción se deja con agitación durante 24 horas a temperatura ambiente, con el fin de obtener una mezcla homogénea. A continuación el azo-bis-isobutironitrilo (54 mg) se añade a la mezcla, que a continuación se lleva a 80 °C. La polimerización de los monómeros se realiza bajo atmósfera de argón durante 21 horas. Después de volver a temperatura ambiente, las partículas funcionalizadas se aíslan y se lavan con agua ultrapura, con el fin de eliminar los monómeros que no hayan reaccionado así como los oligómeros y los polímeros no inyectados sobre las partículas. El polvo obtenido se seca a continuación a 100 °C durante 24 las ha vacío. El análisis elemental de las partículas funcionalizadas conduce a una tasa de azufre de un 5 % que corresponde a una capacidad de intercambio iónico de 1,6 meq/g para estas partículas.

45 Ejemplo 2

50 Este ejemplo ilustra la preparación de partículas de sílice insertadas con oligómeros obtenidos a partir de la polimerización del 4-vinilbencenosulfonato sódico.

Una suspensión de 15,2 g de partículas de sílice que presentan un diámetro de 7 nm en 1 l de tolueno se pone a reflujo con agitación magnética y con ultrasonidos durante 1 hora. Después de la adición de 25 ml de clorometilfeniltrimetoxisilano de fórmula desarrollada de acuerdo con la descripción, la mezcla se deja reaccionar durante 4 horas a reflujo. Las partículas funcionalizadas de ese modo se aíslan a continuación y se lavan con etanol, con el fin de eliminar el clorometilfeniltrimetoxisilano no inyectado así como los productos de hidrólisis. El polvo obtenido se seca a vacío a 100 °C durante 24 horas.

60 A continuación las partículas funcionalizadas se dispersan en una mezcla de agua/metanol (3/1) antes de añadir el 4-vinilbencenosulfonato sódico a razón de 0,49 mol/l. La mezcla de reacción se homogeniza con agitación durante 24 horas, antes de añadir el cloruro de cobre y la biperidina (0,041 M/0,082 M), con el fin de cebar la polimerización. Después de 21 horas de polimerización en atmósfera de argón, las partículas funcionalizadas se aíslan y se lavan con una solución acuosa de EDTA, con el fin de eliminar los iones de cobre y los monómeros no inyectados sobre las partículas. El polvo obtenido se seca a continuación a vacío a 100 °C durante 24 horas. El análisis elemental de las partículas conduce a una tasa de azufre de un 8,6 % que corresponde a una capacidad de intercambio iónico de 2,7

meq/g para estas partículas.

Ejemplo 3

5 Este ejemplo ilustra la preparación de membranas nanocompuestas a través de disolvente.

10 Para realizarlo, una suspensión de 0,4 g de partículas funcionalizadas en 12,1 g de dimetilformamida se homogeniza con agitación mecánica durante 13 horas, antes de añadir a la misma 1,9 g de polifluoruro de vinilideno. A continuación la mezcla se homogeniza con agitación magnética durante 70 horas suplementarias. La mezcla homogénea se vierte a continuación sobre una placa de vidrio horizontal y el grosor de la película líquida se uniformiza con el paso de un aplicador con un calibre de 500 μm . Después del secado de la película sobre una campana de flujo laminar, la película compuesta se desprende fácilmente de su soporte por inmersión en agua. El grosor de la membrana es de 70 μm .

15 Ejemplo 4

20 Después de un tratamiento de activación de las membranas, que permite generar o regenerar los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, el material nanocompuesto se caracteriza en términos de conductividad de protones. Las mediciones de conductividad de protones se determinan mediante espectroscopía de impedancia compleja utilizando un banco de adquisición, formado por un analizador de frecuencia (Solartron SI 1255) acoplado a una celda de medición equipada con 2 electrodos de platino (Superficie del electrodo Pt = 0,5 cm). Las mediciones se realizan en un recinto climático, con el fin de fijar la tasa de humedad y la temperatura durante los ensayos.

25 La conductividad sostenida por una membrana híbrida de PVDF cargada a un 30 % de sílice sulfonada de acuerdo con la invención (ejemplo 3, partículas que presentan una CEI de 2,7 meq/g) es de $2 \cdot 10^{-2}$ S/cm. En comparación, una membrana híbrida nano compuesta de PSU (polisulfona no conductora de protones) cargada a un 30 % de sílice sulfonada injertado con grupos de fórmula $-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{H}$ (que presentan una CEI de 2,3 meq/g), la conductividad obtenida es de $1 \cdot 10^{-2}$ S/cm (siendo las mediciones de conductividad realizadas a temperatura ambiente de 25 °C con una tasa de humedad de un 98 %).

30 La conductividad sostenida con una membrana híbrida nanocompuesta de PVDF cargada a un 40 % de sílice sulfonada de acuerdo con la invención (ejemplo 3, partículas de sílice que presentan una CEI de 2,7 meq/g) es de $3 \cdot 10^{-2}$ S.cm⁻¹, en comparación, una membrana de Nafion® 115 presenta una conductividad de $2 \cdot 10^{-2}$ S.cm⁻¹ (a una temperatura de 25 °C y una HR de un 98 %).

35 Estos resultados validan el concepto de una conducción de protones en el interior de una membrana híbrida nanocompuesta por el único sesgo de las partículas incluidas en la membrana.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto conductor de protones que comprende una matriz polimérica de polímero(s) no conductor(es) de protones en el interior de la cual se dispersan partículas inorgánicas, en cuya superficie se injertan, por medio de un enlace covalente, polímeros que comprenden unidades de repetición que comprenden al menos un grupo ácido de intercambio de protones, opcionalmente en forma de sales, o un grupo precursor de dicho grupo ácido, dichas partículas siendo partículas de óxidos elegidos entre sílice, alúmina, circonia, óxido de titanio.
2. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las partículas son partículas de sílice.
3. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el grupo ácido de intercambio de protones es elegido entre $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{H}$.
4. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas son partículas hidrófilas que comprenden en su superficie grupos hidrófilos, tales como grupos $-\text{OH}$.
5. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas son partículas porosas.
6. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las unidades de repetición se obtienen a partir de la polimerización de monómeros vinílicos que presentan al menos un grupo ácido de intercambio de protones, opcionalmente, en forma de sales.
7. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 6, en el que los monómeros vinílicos son elegidos entre ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido vinilacético y sus sales.
8. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 6, en el que los monómeros vinílicos son monómeros estirénicos elegidos entre ácido 4-vinilbenzoico, ácido 3-vinilbenzoico, ácido 4-vinilbencenosulfónico, ácido 3-vinilbencenosulfónico, ácido 4-vinilbencenofosfónico, ácido 3-vinilbencenofosfónico, ácido 4-vinilbencenometilfosfónico y sus sales.
9. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 6, en el que los monómeros vinílicos son monómeros fluorados.
10. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que las partículas son partículas de sílice injertadas con polímeros obtenidos a partir de la polimerización del 4-vinilbencenosulfonato sódico.
11. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero no conductor de protones es un polímero fluorado.
12. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el polímero fluorado es elegido entre politetrafluoroetileno (PTFE), polifluoruro de vinilideno (PVDF), copolímero de tetrafluoroetileno/etileno (ETFE).
13. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero no conductor de protones es un polímero aromático o heterocíclico.
14. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el polímero aromático o heterocíclico es elegido entre polisulfonas, poliariletercetonas, poliimidazoles, polibencimidazoles, polióxidos de fenileno, policarbonatos.
15. Método de preparación de un material compuesto tal como se ha definido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende de forma sucesiva las siguientes etapas:
- mezclar, en ausencia de disolvente, uno o varios polímeros que componen la matriz con partículas tal como se ha definido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14;
 - formar a partir de la mezcla obtenida el material compuesto mediante fusión.
16. Método de preparación de un material compuesto tal como se ha definido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende de forma sucesiva las siguientes etapas:
- una etapa de mezcla de una solución que comprende partículas tal como se ha definido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, y uno o varios disolventes con uno o varios polímeros que componen la matriz;
 - una etapa de formación, a partir de la mezcla obtenida, de un material compuesto por evaporación del o de los disolvente(s).

17. Membrana de pila de combustible que comprende un material compuesto conductor tal como se ha definido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

5 18. Membrana de pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 17, que se presenta en forma de una película con un grosor que varía de 20 a 200 micrómetros.

19. Dispositivo de pila de combustible que comprende al menos un conjunto de electrodo-membrana-electrodo, en el que la membrana es tal como se ha definido de acuerdo con las reivindicaciones 17 o 18.