

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 138**

51 Int. Cl.:

H01M 8/10 (2006.01)

C25B 13/08 (2006.01)

H01M 8/0234 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.08.2012 PCT/US2012/049750**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.03.2013 WO13043266**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2012 E 12833543 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 2739467**

54 Título: **Capas de membrana de intercambio de protones para celdas de combustible y aplicaciones relacionadas**

30 Prioridad:

04.08.2011 US 201161515207 P

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

07.03.2019

73 Titular/es:

**SIVARAJAN, RAMESH (100.0%)
53 Lebeaux Drive
Shrewsbury, MA 01545, US**

72 Inventor/es:

SIVARAJAN, RAMESH

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 703 138 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

Capas de membrana de intercambio de protones para celdas de combustible y aplicaciones relacionadas

5 Solicitudes relacionadas

Campo de la tecnología

10 La presente divulgación se refiere a celdas de combustible, especialmente celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC). En particular, la presente divulgación se refiere a una membrana de intercambio de protones (PEM) mejorada.

Antecedentes

15 Los PEM, como las membranas de electrolitos de polímeros, se utilizan para transportar protones entre el ánodo y el cátodo. Los PEM convencionales disponibles comercialmente están compuestos generalmente de un ionómero, normalmente un polímero con un esqueleto de fluoropolímero con colgantes que llevan un resto ionizable como grupos de ácido sulfónico. Hay muchas variaciones y productos comerciales disponibles. Uno de los ejemplos más conocidos del PEM comercial es NAFION.

20 Típicamente, los PEM basados en fluoropolímeros encuentran muchos modos de falla que llevan a una vida operativa más baja y una temperatura operativa más baja de alrededor de 80 °C y, por lo tanto, son propensos a la intoxicación por monóxido de carbono. Los principales modos de falla incluyen problemas de manejo del agua como inundación, secado, mala disipación del calor generado, fallas mecánicas como perforaciones o roturas y arrastre electro-osmótico derivado de la polarización de la concentración.

25 El documento US2006/0166069 divulga una celda de combustible PEM.

Resumen

30 En la reivindicación 1 se divulga una pila de membranas para uso en el transporte de protones en celdas de combustible PEM o electrolizadores.

35 En las reivindicaciones 11 y 14 se divulga un método para formar una pila de membranas para uso en el transporte de protones.

En ciertas realizaciones, la primera capa de polímero y la segunda capa de polímero son capaces de transportar protones.

40 En ciertas realizaciones, la capa de material de carbono nanoestructurado incluye nanotubos de carbono.

En ciertas realizaciones, los nanotubos de carbono incluyen aniones intercalados entre los nanotubos de carbono que están inmovilizados, en donde los protones correspondientes son móviles.

45 En ciertas realizaciones, los nanotubos de carbono incluyen además contraaniones intercalados entre los nanotubos de carbono, en donde los contraaniones son menos móviles que los protones.

En ciertas realizaciones, los nanotubos de carbono intercalados con protones y contraaniones se preparan exponiendo los nanotubos de carbono a uno o más superácidos.

50 En ciertas realizaciones, la primera capa de polímero, la segunda capa de polímero, o ambas capas de polímero primera y segunda incluyen un polímero conductor iónico.

En ciertas realizaciones, el polímero conductor iónico incluye un fluoropolímero derivado con grupos conductores iónicos.

55 En ciertas realizaciones, el polímero conductor iónico incluye regiones hidrófobas y regiones hidrófilas.

En ciertas realizaciones, la primera capa de polímero o la segunda capa de polímero, o ambas capas de polímero primera y segunda incluyen un polímero nanoporoso que comprende poros que pueden hidratarse y, por lo tanto, son capaces de transportar protones.

60 En ciertas realizaciones, el tamaño de los poros es de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 nm.

65 En ciertas realizaciones, el polímero nanoporoso puede incluir polietileno, polipropileno, fluoruro de polivinilideno (PVDF), politetrafluoroetileno, ácido poliestireno sulfónico, cloruro de polivinilo, policarbonato, membranas de fibra de vidrio, copolímeros de los mismos o combinaciones de los mismos.

En ciertas realizaciones, el material de carbono de la nanoestructura incluyen nanotubos de carbono, carbono de la nanoestructura amorfa, fullerenos, negro de carbono nanoestructurado, grafito nanofásico negro fullerénico, o combinaciones de los mismos.

5 En ciertas realizaciones, los nanotubos de carbono están recubiertos con una o más partículas superácidas sólidas.

En ciertas realizaciones, se divulga una celda de combustible que incluye la pila de membrana descrita en el presente documento.

10 En ciertas realizaciones, se divulga un electrolizador que incluye la pila de membrana descrita en el presente documento.

En ciertas realizaciones, el método incluye la modificación química del material de carbono nanoestructurado (como se divulga en el presente documento) para ser seguido por el recubrimiento uniforme y conformalmente de un material polimérico iónicamente conductor.

15

En ciertas realizaciones, el recubrimiento conformado del material de nanotubos de carbono modificado químicamente con un polímero iónicamente conductor tal como NAFION se puede lograr a través de un proceso químico de polimerización por deposición de vapor (CVD-P). (Ver, por ejemplo, Gleason et al., *Advanced Materials*, Vol. 22, Pp.1993-2027, 2010.)

20

En ciertas realizaciones, la red de nanotubos de carbono modificados químicamente puede reforzarse con una matriz inerte, tejida o no tejida, como membranas o ropa de fibra de vidrio o de polímero.

Descripción detallada de los dibujos

25

La presente divulgación se describe con referencia a las siguientes figuras, que se presentan solo con fines ilustrativos y no pretenden ser limitantes.

30 La figura 1 muestra una vista en despiece de una celda de combustible de membrana de intercambio de protones convencional (PEMFC) (100)

La figura 2 muestra una sección transversal esquemática de un pequeño manojito (210) de nanotubos de carbono de pared (200) simple (SWCNT). Una red hexagonal formada por SWCNT (200) individual se intercala con una o más especies (240 y/o 250) intercalantes en el espacio (220) vacío triangular. El proceso de intercalación puede expandir el espacio entre el SWCNT (200) individual de acuerdo con ciertas realizaciones;

35

La figura 3 muestra una imagen (300) obtenida de un microscopio electrónico de barrido (SEM) de una película densa típica de nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT) sobre un sustrato sólido rígido de acuerdo con ciertas realizaciones;

40

La figura 4 muestra un diagrama esquemático de una capa o película (420) de CNT modificada químicamente o intercalada para ser empleada en una celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC). Una CNT intercalada o modificada químicamente admite el movimiento libre de protones y sirve como parte de una pila (400) de reservorios de protones y mejora de la movilidad intrínseca (PRIME). La capa o película (420) de CNT está intercalada por una capa de polímero en cada lado, marcada como 410 y 430, respectivamente, de acuerdo con ciertas realizaciones. La combinación de 410, 420 y 430 forma la pila de membrana de intercambio de protones (PEM) modificada o la pila (400) PRIME de acuerdo con ciertas realizaciones;

45

La figura 5 muestra un diagrama esquemático que muestra un método para producir la pila (400) PRIME mostrada en la FIG. 4 de acuerdo con ciertas realizaciones;

50

La figura 6 muestra un método alternativo para producir la pila (400) PRIME mostrada en la FIG. 4 de acuerdo con ciertas realizaciones;

La figura 7 muestra un esquema de una vista lateral de la sección lateral y una vista en sección transversal de la interfaz (700) de polímero CNT intercalada entre un polímero ionomérico, tal como NAFION, de acuerdo con ciertas realizaciones; y

55

La figura 8 muestra un esquema de la vista lateral de la sección lateral y de la sección transversal de la interfaz (800) de polímero CNT intercalada por una membrana de polímero poroso, no ionomérica, de acuerdo con ciertas realizaciones.

60

Descripción detallada

La vista en despiece de una PEMFC (100) convencional que usa hidrógeno como combustible se muestra en la FIG. 1. El PEMFC incluye una placa de flujo de entrada/salida (I/O) para el gas (110) combustible de hidrógeno y una placa de flujo de gas similar para el lado (120) de oxígeno. También incluye una capa de difusión de gas y una capa de soporte de

65

catalizador para el lado (130) del ánodo, y para el lado (140) del cátodo como se muestra. Las trayectorias de flujo de gas para el lado (150) de hidrógeno y el lado (160) de oxígeno están marcadas en consecuencia.

5 El gas hidrógeno del combustible que ingresa a través de las trayectorias (150) de flujo en el lado del ánodo se ioniza a protones y electrones en la superficie del catalizador en el ánodo (130). Los protones se transportan a través del PEM (170) y llegan al cátodo (140). Los electrones que salen del ánodo viajan a través de una carga externa (no mostrada) para alcanzar el cátodo, donde reaccionan con el oxígeno/aire suministrado como oxidante a través de los canales (160) de flujo en el lado del cátodo y forman aniones de óxido. Los protones que llegan al cátodo reaccionan con los iones de óxido generados en el cátodo para formar agua. El PEM (170) funciona como medio de transporte para que los protones
10 viajen desde el ánodo al cátodo.

La presente divulgación proporciona y mejora el material PEM. En ciertas realizaciones, el material PEM mejorado puede proporcionarse como una capa única o como una pila de diferentes materiales. Por ejemplo, el material PEM mejorado puede incluir una estructura de sándwich o pila que incluye una primera capa de polímero adyacente a una película que
15 contiene materiales nanoestructurados seguidos de una segunda capa o película de polímero. Tal material PEM mejorado también se menciona en esta divulgación como Depósito de Protones y pila de Mejora de Movilidad Intrínseca (PRIME). Alternativamente, la pila PRIME puede denominarse una pila PEM modificada o una capa PRIME.

La presente divulgación proporciona una pila PRIME que incluye membranas poliméricas y una capa de materiales de carbono nanoestructurados químicamente modificados (NCM).
20

Los NCM sintetizados pueden modificarse químicamente para funcionar como materiales conductores de protones. Dicha modificación química puede implicar la intercalación de los NCM con una especie conductora de protones, como un superácido. En ciertas realizaciones, dicha modificación química puede incluir además una derivación química covalente o no covalente de los NCM con restos químicos que contienen grupos ionizables que pueden liberar un protón (por
25 ejemplo, -COOH, SOOH, POOH, etc.).

Como se usa en el presente documento, "intercalación" se refiere a un material que se inserta entre un material huésped para cambiar el espaciado medio de la red del material huésped. En ciertas realizaciones, la intercalación puede ocurrir con una especie huésped neutra con carga (por ejemplo, grafito) o con especies huésped que tienen galerías cargadas o
30 espaciados (por ejemplo, arcilla). Por ejemplo, en ciertas realizaciones, la intercalación se refiere a la inserción de especies externas entre los NCM individuales, como los que se encuentran en los manojos de SWCNT.

Además, como se usa en el presente documento, "protón" se refiere a una especie cargada positivamente, como H⁺, cationes y similares.
35

Los superácidos que caen bajo varias clases tal como superácidos de Bronsted, se pueden utilizar superácidos de Lewis o superácidos de conjugados de Bronsted-Lewis.

40 Los superácidos de Bronsted incluyen ácidos con acidez igual o superior a la del ácido sulfúrico al 100% o ácido fosfórico al 100%. Algunos ejemplos de superácidos de Bronsted incluyen ácido clorosulfúrico, ácido perclórico, ácido fluorosulfúrico, ácido fluorosulfónico, ácido clorosulfónico y ácidos perfluoroalcanosulfónicos, entre otros.

Los ejemplos de superácidos de Lewis incluyen pentafluoruro de arsénico, pentafluoruro de antimonio, pentafluoruro de niobio y pentafluoruro de tantalio, entre otros. Cabe señalar que, si bien los superácidos de Lewis pueden no tener un
45 protón, pueden generar protones en presencia de agua.

Los ejemplos de superácidos de Bronsted-Lewis conjugados incluyen Oleum (ácido sulfúrico que contiene SO₃), o ácidos polisulfúricos, mezclas de ácido polifosfórico-oleum, mezclas de ácido bórico-ácido sulfúrico, ácido fluorosulfúrico-pentafluoruro de antimonio entre otros ejemplos de ácidos conjugados con ácidos de Friedel-Crafts como HBr:AlBr₃ y HCl:AlCl₃ entre otros.
50

Varios superácidos discutidos en la patente de EE.UU. número 7.288.238 puede utilizarse.

55 Los NCM adecuados incluyen nanotubos de carbono (CNT), tales como nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT), nanotubos de carbono de doble pared (DWCNT), y nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT), carbono nanoestructurado amorfo, fullerénicos, varias formas de negro de carbono nanoestructurado, partículas de grafito nanofásico negro fullerénico o una composición que contiene una combinación de lo anterior en diferentes proporciones.

60 CNT se refiere a una población de nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT) o nanotubos de carbono de doble pared (DWCNT) o nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT) con más de dos paredes o una composición que contiene una combinación de los anteriores en diferentes proporciones.

La CNT también puede incluir impurezas carbonosas no tubulares tales como nanopartículas de carbono grafitico u otras
65 formas de impurezas de carbono amorfo que se forman durante la síntesis, purificación o dispersión de los nanotubos de

carbono. La CNT también puede incluir niveles detectables de impurezas de metales de transición tales como hierro, cobalto, níquel que se originan del material catalizador utilizado para el crecimiento de los nanotubos de carbono.

5 A menos que se haga referencia específicamente a un tipo dado de nanotubos de carbono, el término CNT en las siguientes descripciones se refiere a cualquiera de los tipos de nanotubos de carbono o una combinación de ellos junto con un grado variable de pureza del metal traza y otras impurezas carbonáceas no tubulares.

10 La CNT se puede sintetizar mediante cualquier método, incluido el método de descarga por arco, el método de horno láser, el método de deposición química de vapor (CVD), la CVD del catalizador flotante, el método de monóxido de carbono a alta presión (HiPco) o la síntesis de combustión.

La CNT puede ser de cualquier longitud, dispersa estrecha o ampliamente en términos de sus longitudes, diámetro, diámetro de manojos y longitud de manojos.

15 En las siguientes descripciones, la presente divulgación se refiere a una capa de CNT, una película de CNT o una membrana de CNT que corresponde a una esterilla no tejida de CNT de cualquier espesor, tamaño o forma.

En ciertas realizaciones, la CNT individual puede tener diámetros que pueden oscilar entre 0,6 nm y 3 nm.

20 La figura 2 muestra una sección transversal esquemática ejemplar de un NCM, como un manojos (210) de CNT (por ejemplo, CNT de pared sencilla), que se han intercalado con una especie conductora de protones, como un superácido. Cabe señalar que aunque solo se muestra una red hexagonal (un nanotubo rodeado por otros seis nanotubos), un experto en la técnica entenderá fácilmente que las secciones transversales del paquete NCM pueden tener de unos pocos a varios miles de nanotubos.

25 Tomando el esquema ejemplar de CNT intercalado con un superácido mostrado en la FIG. 2, la sección transversal muestra que los CNT pueden tener una distancia de separación media entre los CNT, como la distancia de separación media que se produce debido al empaquetamiento hexagonal de los nanotubos.

30 Sin desear estar limitado por la teoría, el siguiente mecanismo puede ocurrir en la intercalación. Las moléculas superácidas intercaladas pueden entrar en el espacio (220) vacío entre las CNT. En ciertas realizaciones, las moléculas superácidas y la CNT pueden tener una interacción química que incluye una transferencia de carga débil entre el carbono y las especies intercalantes. Tras la inserción en el espacio (220) vacío o antes de eso, la molécula superácida puede disociarse en un protón (250) y el correspondiente anión (240) base conjugado. En la Fig. 2, los protones (250) no se muestran en su forma hidratada ni se muestran en número estequiométrico. En cualquier caso, la intercalación puede llevar a una expansión de la separación entre los CNT (200) individuales, lo que lleva a una red de CNT intercalada, que se muestra como 230.

40 Además, debido al menor tamaño y la capacidad de hidratarse en presencia de agua, los protones pueden ser móviles y aumentar la conductividad del protón en el sistema. Particularmente, los protones (250) disociados pueden ser más libres para moverse a través de la red de CNT intercalada.

45 Por otro lado, el anión de base conjugada, debido a su tamaño más grande y la interacción química con los nanotubos de carbono, puede estar prácticamente inmovilizado entre las separaciones de red de las CNT. En otras palabras, los aniones de la molécula (240) superácida intercalante, una vez disociados de los cationes después de la intercalación, pueden tener una movilidad restringida.

50 Sin embargo, debe observarse que el anión de base (240) conjugada se representa esquemáticamente como una estructura (240) tetraédrica regular. Sin embargo, dependiendo de la naturaleza de las especies conductoras de protones intercalados, si se forma un anión de base conjugada, puede tener una variedad de formas moleculares. Algunas formas ejemplares incluyen tetraédrica regular, tetraédrica distorsionada, octaédrica regular o distorsionada, trigonal, bi-piramidal o una estructura plana en sus formas regular o distorsionada.

55 Además, en ciertas realizaciones, las especies conductoras de protones que se intercalan pueden polimerizarse, tal como en el caso de ácidos polisulfónicos o ácidos polifosfóricos. Sin embargo, incluso en su forma polimerizada, la misma ilustración se utiliza por simplicidad.

60 En ciertas realizaciones, se puede utilizar cualquier especie de anión de base conjugada restringida en movilidad debido a la intercalación pero la carga que equilibra los protones disociados que se mueven libremente en la red expandida de las NCM.

En ciertas realizaciones, la relación de NCM a la especie conductora de protones puede ser 1 protón (o hidrogenión cargada positivamente) por cada 1000 carbonos a una abundancia de protones donde hay hasta un solo protón por cada átomo de carbono.

65

La figura 3 muestra una imagen típica de microscopio electrónico de barrido de una densa red de nanotubos de carbono de pared sencilla. La densidad de los nanotubos de carbono puede variar desde una red muy dispersa hasta una película densa y gruesa de CNT.

5 Se puede obtener la capa de CNT en forma prístina o en forma modificada químicamente, y luego se deposita a partir de una dispersión de CNT en un disolvente orgánico o una dispersión o tinta de CNT en una suspensión acuosa donde los CNT se suspenden mediante el uso de un surfactantes catiónico, aniónico o polimérico u otros tipos de surfactantes comúnmente utilizados.

10 La capa de CNT también puede obtenerse depositando una dispersión libre de surfactante de los CNT en disolventes orgánicos, agua o utilizando dispersiones con agentes dispersables extraíbles o de ajuste de la viscosidad. Una de estas dispersiones se describe en detalle por Sivarajan et al en la publicación de solicitud de patente estadounidense número 2011/0048277.

15 En ciertas realizaciones, los CNT pueden derivarse químicamente de forma covalente o no covalente con restos colgantes que tienen grupos ionizables.

20 Después de la deposición y/o dispersión, las capas de CNT pueden obtenerse utilizando métodos como la filtración y la transferencia, el recubrimiento por rociado, el recubrimiento por hilado, el recubrimiento por inmersión, el recubrimiento capa por capa, el recubrimiento por fotograbado, el recubrimiento con barra Meyer o la impresión por chorro de tinta, entre otros métodos de recubrimiento conocidos.

25 La figura 4 muestra un diagrama esquemático de un PEMFC que tiene una pila PRIME. Como se muestra, la pila PRIME incluye una capa o película (420) de CNT modificada químicamente/intercalada. La capa o película 420 de CNT incluye la CNT 230 químicamente modificada/intercalada mostrada en la FIG. 2. Además, como se muestra en la FIG. 4, la pila PRIME incluye además una estructura de sándwich o pila (400) que incluye una capa (410) de polímero adyacente a la capa o película (420) de CNT intercalada seguida de una segunda capa de polímero o película (430).

30 La figura 5 muestra un esquema ejemplar de cómo la pila (400) PRIME mostrada en la FIG. 4 se pueden construir. En una primera etapa, una capa de CNT se deposita en una capa 410 de polímero, dejando un área libre de CNT a lo largo del perímetro como se muestra. La capa de CNT depositada se trata químicamente para formar la película 420 de CNT intercalada en 410. Sobre la estructura resultante, se aplica una capa (430) de polímero de tamaño al menos tan grande como 410 en la siguiente etapa (440) que resulta en la pila (400) de PRIME. Las capas 410 y 430 encapsulan la película 420 de CNT como se muestra en la vista en sección transversal.

35 La figura 6 muestra un método alternativo de cómo se puede construir la pila (400) PRIME con parches discontinuos de la capa CNT. En una primera etapa, los parches o islas de CNT se depositan en una capa 410 de polímero, dejando áreas libres de CNT como se muestra. Los parches o islas de CNT depositados se tratan químicamente para formar los parches 620 de CNT intercalados. Sobre la estructura resultante, se aplica una capa (430) de polímero de tamaño al menos tan grande como 410 en la siguiente etapa (440) que resulta en la pila (400) de PRIME. Las capas 410 y 430 encapsulan 620 como se muestra en la vista (400) en sección transversal. Las islas de forma cuadrada son solo para ilustración, pueden variar en tamaño, forma, grosor y método de formación. En una de las realizaciones, los parches o islas pueden ser impresos en la superficie de 410.

45 La aplicación de las capas (410) y (430) de polímero también se puede lograr mediante otros métodos. Por ejemplo, el polímero se puede disolver en un solvente adecuado y se puede aplicar en cualquiera de los lados (o en ambos lados) de 420 o 620 por medio de recubrimiento por rociado, recubrimiento por rotación, recubrimiento con barra Meyer, recubrimiento de bobina a bobina, impresión por chorro de tinta, entre otros.

50 En otra modificación más, la CNT puede ser intercalada y/o modificada químicamente y dispersada en un sistema de solvente apropiado antes de su aplicación en 410 para formar 420 o 620. Por ejemplo, los NCM, como los CNT, pueden introducirse en una solución que contiene especies conductoras de protones, como un superácido. Algunas concentraciones adecuadas de la solución de la especie conductora de protones incluyen del 0,1% al 100%. En el caso de oleum esto puede ser tan alto como 107%. Algunas cantidades adecuadas de CNT introducidas en la solución de la especie conductora de protones incluyen del 0,01% en peso al 10% en peso. Tras la dispersión de los CNT en la solución, las especies conductoras de protones pueden intercalarse entre los CNT. Luego, la dispersión se puede moldear en forma de una película o una capa. Las capas de polímero se pueden aplicar alrededor de la película que contiene NCM intercaladas con especies conductoras de protones.

60 En ciertas realizaciones, se pueden formar NCM con formas particuladas de las especies conductoras de protones entre las dos capas de polímero. Posteriormente, se puede introducir un disolvente adecuado para permitir la intercalación de las especies conductoras de protones entre los nanotubos.

65 En ciertas realizaciones, la capa de CNT está aislada eléctricamente de los lados del ánodo y del cátodo por las partes 410 y 430 de membrana polimérica. Sin desear estar limitado por la teoría, esta configuración puede evitar o minimizar el carbón que se oxida electroquímicamente a especies gaseosas durante la operación de la celda de combustible PEM.

La figura 7 muestra los esquemas de la sección lateral y las vistas en sección transversal de la interfaz (700) del polímero CNT en el caso de un polímero ionomérico como NAFION. En la vista de la sección transversal, solo se muestra la red hexagonal de CNT orientada normal a los nanoporos del polímero. Varios modelos sobre el mecanismo de conducción de protones en NAFION sugieren unas regiones iónicas altamente agregadas llamadas agrupaciones. En una vista simplificada, el polímero incluye dominios interconectados que tienen regiones (710) hidrófobas que contienen la estructura principal de fluorocarbono polimérico y regiones (720) hidrófilas que contienen los grupos iónicos (grupos de ácido sulfónico, por ejemplo) y sus contraiones. La conducción iónica en el polímero puede tener lugar a través de la libre movilidad de los protones a través de la región hidrófila. La vista en sección transversal muestra una de las posibles orientaciones donde los extremos de los manojos (320) de CNT intercalados son normales a la superficie del polímero. Sin embargo, como resultaría fácilmente evidente para un experto en la técnica, la CNT o los manojos no necesitan necesariamente orientarse normal a la superficie del ionómero para que los protones libres del polímero intercalado se transporten a través de la región 720 hidrófila. Los paquetes de CNT o CNT pueden estar paralelos (o en cualquier otra configuración) a la superficie del ionómero.

La figura 8 muestra un esquema de la sección lateral y las vistas en sección transversal de la interfaz (800) del polímero CNT en el caso de una membrana (810) de polímero poroso no ionomérico. En la vista de la sección transversal, solo se muestra la red hexagonal de CNT orientada normal a los nanoporos del polímero. Los poros en la membrana (820) polimérica son típicamente menores que 100 nm, de modo que el material de la CNT intercalada no pasa a través de la membrana. Por otro lado, los protones que se mueven libremente se pueden transportar a través de los poros hidratados. La vista en sección transversal muestra una posible orientación donde los extremos de los manojos (330) de CNT intercalados son normales a la superficie del polímero. Sin embargo, como resultaría fácilmente evidente para un experto en la técnica, los manojos intercalados no necesitan orientarse de forma normal a los poros para el transporte de protones a través de los poros 820 hidratados. Los manojos de CNT o CNT pueden estar paralelos (o en cualquier otra configuración) a la superficie del ionómero.

La membrana (810) de polímero no ionomérico puede incluir cualquier sistema polimérico adecuado. Ejemplos no exhaustivos incluyen polietileno, polipropileno, copolímeros de polietileno o polipropileno con óxidos de polietileno, fluoruro de polivinilideno (PVDF), copolímeros de fluoruro de polivinilideno con otros polímeros, politetrafluoroetileno, ácido poliestirenosulfónico, cloruro polivinilo, policarbonato, membranas de fibra de vidrio y similares.

Los poros pueden modificarse para proporcionar hidrofiliidad cuando sea necesario. Por ejemplo, puede llevarse a cabo la exposición a un ambiente químico oxidante o la exposición al plasma de oxígeno.

Sin desear estar limitado por la teoría, la conductividad mejorada de los protones mediante el uso de los nanotubos de carbono intercalados (o NCM) puede surgir debido al siguiente mecanismo. El superácido puede solvatar los nanotubos de carbono por protonación directa y permitir que el anión base conjugado del superácido se intercale entre los manojos de nanotubos de carbono a niveles individuales.

Aunque no es necesario para la operación (debido al aislamiento eléctrico de la red de CNT de los electrodos), la intercalación de la CNT con la base conjugada también puede agotar los electrones de los primeros estados electrónicos de vanHove en los nanotubos de carbono, lo que hace que los nanotubos de carbono sean conductores electrónicos pobres.

La pila (400) PRIME también puede servir como capa amortiguadora para agua hidratada y libre capaz de solvatar los protones sin obstaculizar su movilidad.

Además, la conductividad térmica en el plano de la red de nanotubos de carbono en la pila (400) PRIME puede proporcionar la disipación uniforme del calor generado, permitiendo que la temperatura de operación de la membrana se incremente significativamente en comparación con las membranas monolíticas convencionales.

Debido al aumento de la temperatura operativa de la celda de combustible, la tolerancia al envenenamiento del catalizador por el monóxido de carbono puede aumentar considerablemente.

Un conjunto de electrodo de membrana (MEA) más delgado en una celda de combustible puede ser posible, ya que la red de soporte de la CNT puede llevar a un gradiente de temperatura más bajo en todo el espesor de la membrana, lo que reduce las posibilidades de secado.

Además, un gradiente de temperatura más bajo en el grosor de la membrana puede minimizar la polarización de la concentración y, por lo tanto, minimizar el arrastre electro-osmótico.

La alta resistencia mecánica de la red CNT como parte de la estructura en sándwich puede proporcionar además la integridad mecánica de toda la pila laminada, así como las membranas de polímero en cada lado, minimizando las posibilidades de rupturas mecánicas, poros y similares, incluso a temperaturas elevadas o en membranas de polímero más delgadas.

Dependiendo del polímero, el agente intercalante y los espesores involucrados, se puede utilizar más de un conjunto de (polímero de CNT intercalado con polímero) dentro del MEA.

5 En otra realización más, las membranas de polímero que emparedan los CNT intercalados (410 y 430 en las Figuras 4, 5 y 6) pueden ser copolímeros de bloque con o sin nanoporos (tamaño de poro medio de 1 a 200 nm)

10 En otra realización más, las membranas de polímero que emparedan las CNT intercaladas (410 y 430 en las Figuras 4, 5 y 6) pueden estar hechas de diferentes polímeros, diferentes copolímeros de bloques o una combinación donde uno es un polímero normal y el otro es un copolímero de bloque, ya sea con o sin poros de tamaño nanométrico o ambos.

15 En otra realización más, se puede fabricar un material conductor de protones recubriendo de manera conformacional una red de nanotubos de carbono modificados químicamente o intercalados con una capa de materiales poliméricos iónicamente conductores. Una de las formas de realizar dicho revestimiento conformado es la deposición en fase de vapor de los monómeros correspondientes en la red de nanotubos de carbono intercalados, seguida de la polimerización superficial de los monómeros. Por ejemplo, Gleason et al., *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 1993-2027, 2010, describe un método químico de polimerización por deposición de vapor (CVD-P) como uno adecuado para hacer recubrimientos conformes de fluoropolímeros y polímeros conductores.

20 En otra realización más, el material conductor de protones puede reforzarse mecánicamente reforzando la red de nanotubos de carbono con un soporte inerte, tal como una tela tejida o no tejida hecha de una fibra de polímero estructural o fibras de vidrio o fibras cerámicas. Dichas redes de nanotubos de carbono reforzadas pueden prepararse mediante recubrimiento por pulverización de tintas de nanotubos de carbono sobre las telas de soporte, sumergiendo/empapando la tela de soporte en una tinta/dispersión o filtración de una tinta/dispersión de nanotubos de carbono a través de la tela de soporte de manera que ambos lados de la red de soporte se depositan con una capa de nanotubos de carbono/nanomateriales de espesor deseado. Una vez que se han fabricado dichas redes compatibles, se pueden tratar como redes de nanotubos de carbono normales para un procesamiento adicional como se divulga en la mayoría de las realizaciones en esta solicitud.

25 En ciertas realizaciones, se proporciona una celda de combustible que contiene la pila PRIME descrita en este documento.

30 En otras realizaciones más, uno o más de los tipos de arquitectura en tipo sándwich, la pila PRIME descrita en esta presente descripción, se puede usar en un electrolizador PEM en lugar de una celda de combustible PEM.

35 Un electrolizador PEM es un dispositivo donde el agua se divide electroquímicamente en hidrógeno y oxígeno utilizando energía eléctrica suministrada externamente. Tales electrolizadores basados en PEM convencional son conocidos y tienen aplicaciones que van desde la producción rentable de hidrógeno utilizando fuentes de energía renovable hasta la producción de oxígeno para aplicaciones críticas como en un submarino.

40 Un experto en la técnica apreciará que pueden realizarse muchas variaciones, modificaciones y otras aplicaciones. Un experto en la técnica apreciará adicionalmente que la invención no está limitada a lo que se ha descrito anteriormente, sino que se proporciona simplemente para proporcionar realizaciones ejemplares de la invención. Más bien, la invención está limitada únicamente por las siguientes reivindicaciones:

REIVINDICACIONES

1. Una pila de membranas para uso en el transporte de protones que comprende:
- 5 una primera capa de polímero,
una segunda capa de polímero,
10 una capa de material de carbono nanoestructurado encapsulada entre la primera capa de polímero y la segunda capa de polímero,
en el que el material de carbono nanoestructurado está aislado eléctricamente de un ánodo y un cátodo por la primera capa de polímero y la segunda capa de polímero, y
- 15 en el que la capa de material de carbono nanoestructurado comprende una pluralidad de material de carbono nanoestructurado intercalado con superácidos.
2. La pila de membranas de la reivindicación 1, en la que la primera capa de polímero, la segunda capa de polímero, o ambas capas de polímero primera y segunda comprenden un polímero de conducción iónica capaz de transportar protones.
- 20 3. La pila de membranas de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la capa de material de carbono nanoestructurado comprende nanotubos de carbono o manojos de nanotubos de carbono; opcionalmente,
- 25 en el que los nanotubos de carbono comprenden protones, intercalados entre los nanotubos de carbono, en el que los protones son móviles, además, opcionalmente
- en el que los nanotubos de carbono comprenden contraaniones intercalados entre los nanotubos de carbono, en el que los contraaniones son menos móviles que los protones, además, opcionalmente
- 30 en el que los nanotubos intercalados con protones y contraaniones se preparan exponiendo los nanotubos de carbono a uno o más superácidos.
4. La pila de membranas de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polímero conductor iónico incluye un fluoropolímero derivado con grupos conductores iónicos, opcionalmente
- 35 en el que el polímero conductor iónico comprende regiones hidrófobas y regiones hidrófilas.
5. La pila de membranas de la reivindicación 1, en la que la primera capa de polímero y la segunda capa de polímero están en contacto físico parcial entre sí a través de espacios o poros en la capa de material de carbono nanoestructurado;
- 40 o
- en el que la primera capa de polímero, la segunda capa de polímero, o ambas, la primera y la segunda capa de polímero comprenden un polímero nanoporoso que comprende poros que pueden hidratarse y, por lo tanto, son capaces de transportar protones, opcionalmente
- 45 en el que el tamaño de poro promedio del polímero nanoporoso es aproximadamente 1 a aproximadamente 100 nm, además opcionalmente en el que el polímero nanoporoso comprende polietileno, polipropileno, fluoruro de polivinilideno (PVDF), politetrafluoroetileno, ácido poliestireno sulfónico, cloruro de polivinilo, policarbonato, membranas de fibra de vidrio, copolímeros de los mismos o combinaciones de los mismos.
- 50 6. La pila de membranas de la reivindicación 5, en la que los poros en el polímero nanoporoso están modificados química o físicamente para promover la humectación con agua.
- 55 7. La pila de membranas de la reivindicación 1, en la que el material de carbono de nanoestructura incluye nanotubos de carbono, carbono de nanoestructura amorfa, fullerenos, negro de carbono nanoestructurado, negro fullerénico o grafito nanofásico, o combinaciones de los mismos.
- 60 8. La pila de membranas de la reivindicación 3, en donde los nanotubos de carbono están recubiertos con una o más partículas superácidas sólidas.
9. Una celda de combustible que comprende la pila de membranas de cualquiera de las reivindicaciones 1-8.
10. Un electrolizador que comprende la pila de membranas de cualquiera de las reivindicaciones 1-8.
- 65 11. Un método para formar una pila de membranas para uso en el transporte de protones, comprendiendo el método:

- proporcionar una primera capa de polímero;
- 5 proporcionar una capa de material de carbono nanoestructurado; y
- proporcionar una segunda capa de polímero;
- 10 en el que la capa de material de carbono nanoestructurado está encapsulada entre la primera capa de polímero y la segunda capa de polímero,
- en el que el material de carbono nanoestructurado está aislado eléctricamente de un ánodo y un cátodo por la primera capa de polímero y la segunda capa de polímero; y
- 15 en el que la capa de material de carbono nanoestructurado comprende una pluralidad de material de carbono nanoestructurado intercalado con superácidos.
12. El método de la reivindicación 11, en el que la primera capa de polímero y la segunda capa de polímero son capaces de transportar protones.
- 20 13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, en el que la capa de material de carbono nanoestructurado comprende nanotubos de carbono, opcionalmente
- comprende además exponer los nanotubos de carbono a uno o más superácidos, además opcionalmente
- 25 en el que la primera capa de polímero, la segunda capa de polímero, o tanto la primera como la segunda capa de polímero comprenden un polímero conductor iónico.
14. Un método para formar una pila de membranas para uso en el transporte de protones, el método comprende:
- 30 proporcionar una capa de membrana que comprende una pluralidad de materiales de carbono nanoestructurados intercalados con superácidos; y
- proporcionar un revestimiento conformado de un material polimérico sobre el material de carbono nanoestructurado para encapsular el material de carbono nanoestructurado entre el material de polímero para aislar eléctricamente el material de carbono nanoestructurado de un ánodo y un cátodo.
- 35 15. El método de la reivindicación 14, en el que el revestimiento conformacional de polímero sobre el material de carbono nanoestructurado se obtiene mediante un proceso químico de deposición de vapor-polimerización (CVD-P); opcionalmente, en el que el revestimiento conformado de polímero sobre el material de carbono nanoestructurado es capaz de transportar protones.
- 40

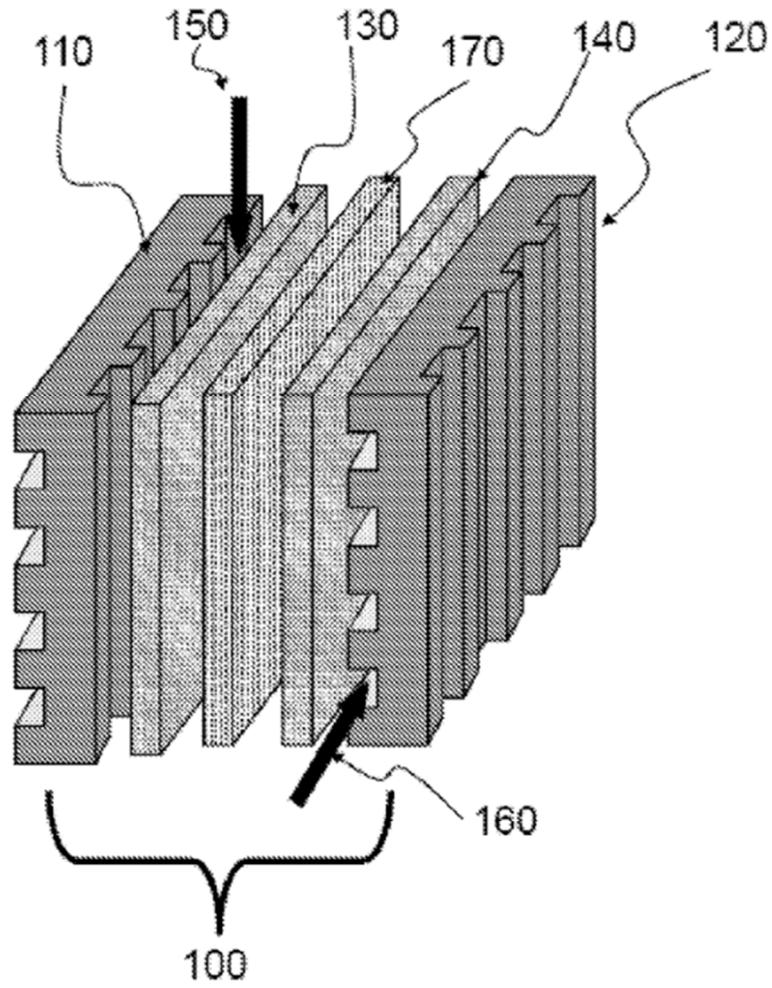


Figura 1

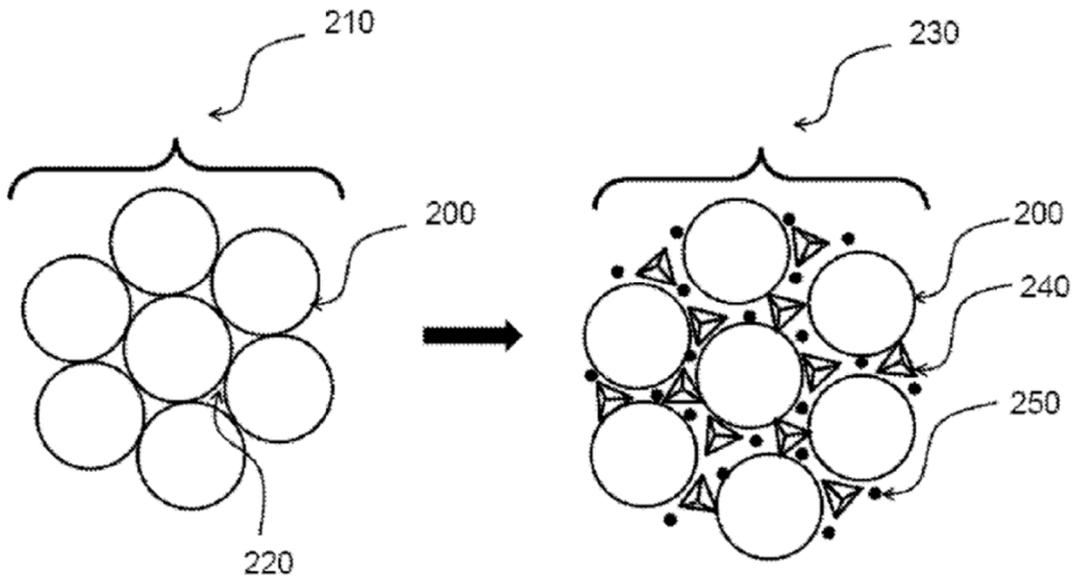


Figura 2

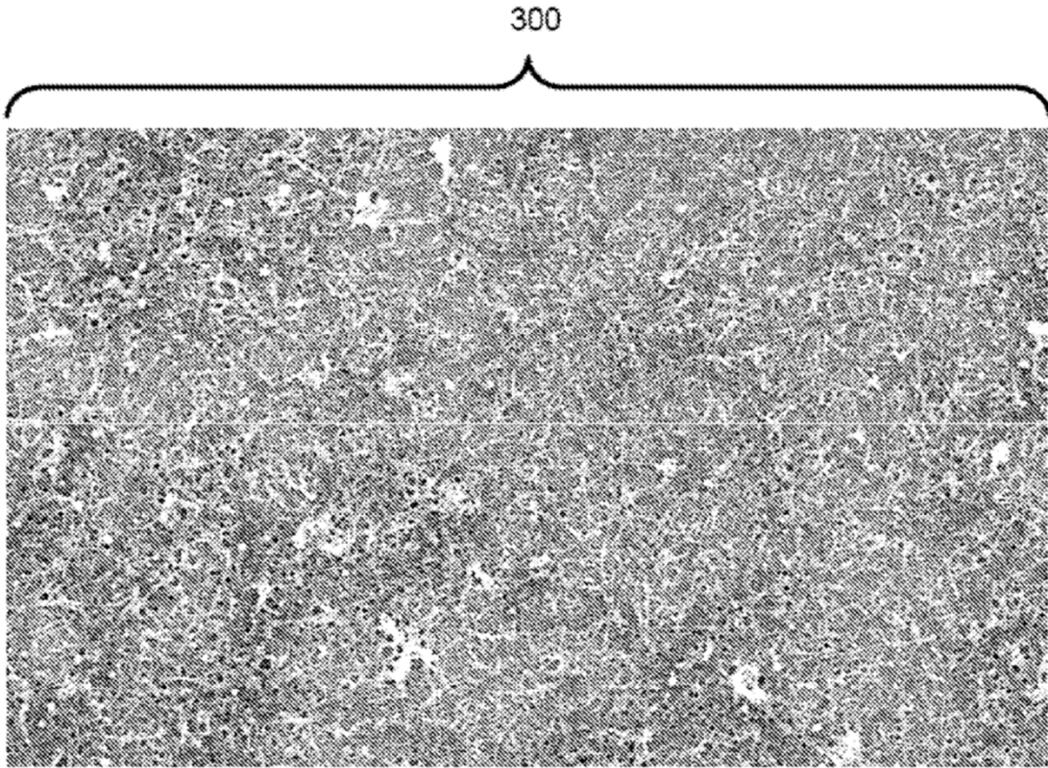


Figura 3

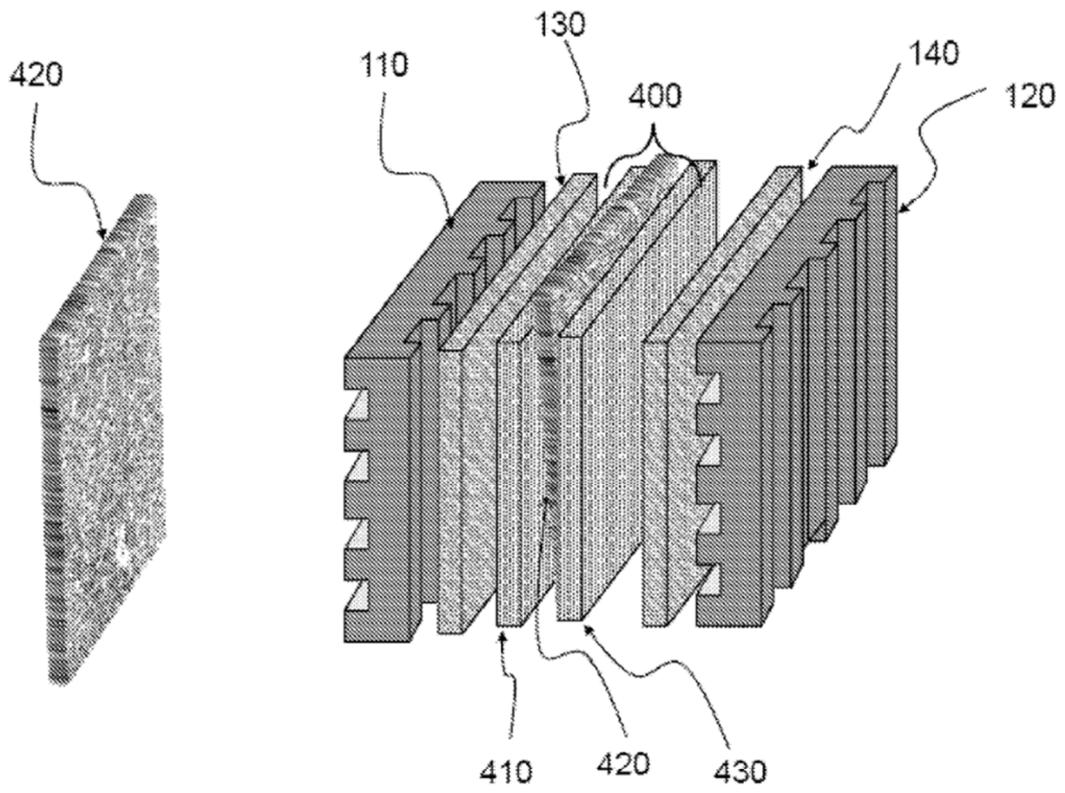


Figura 4

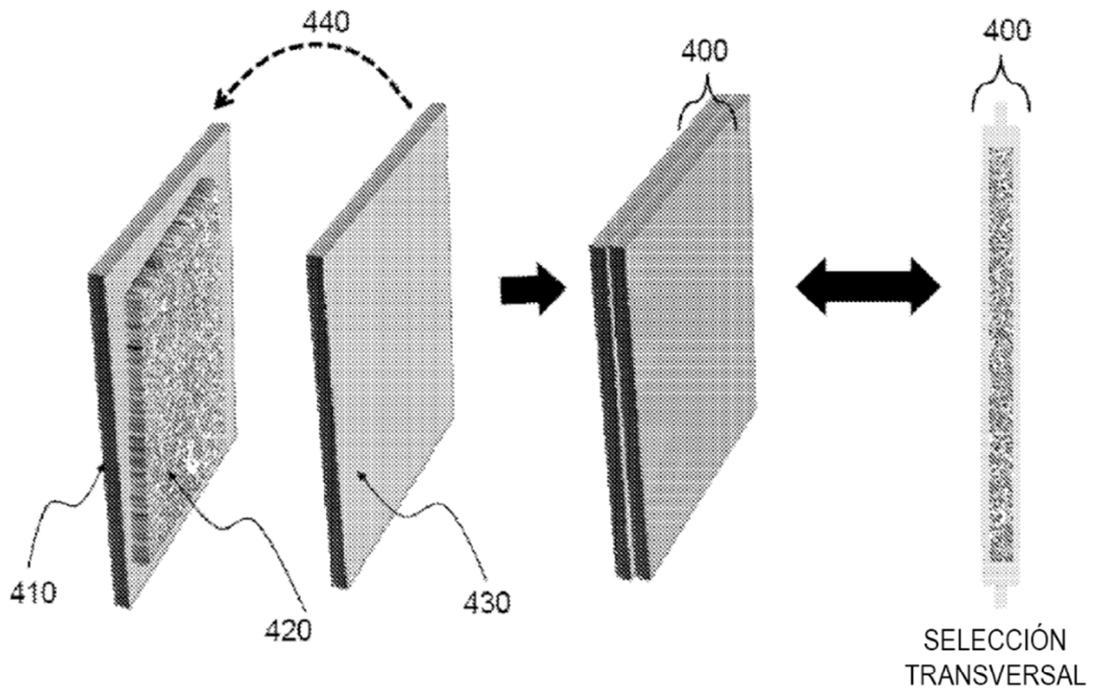


Figura 5

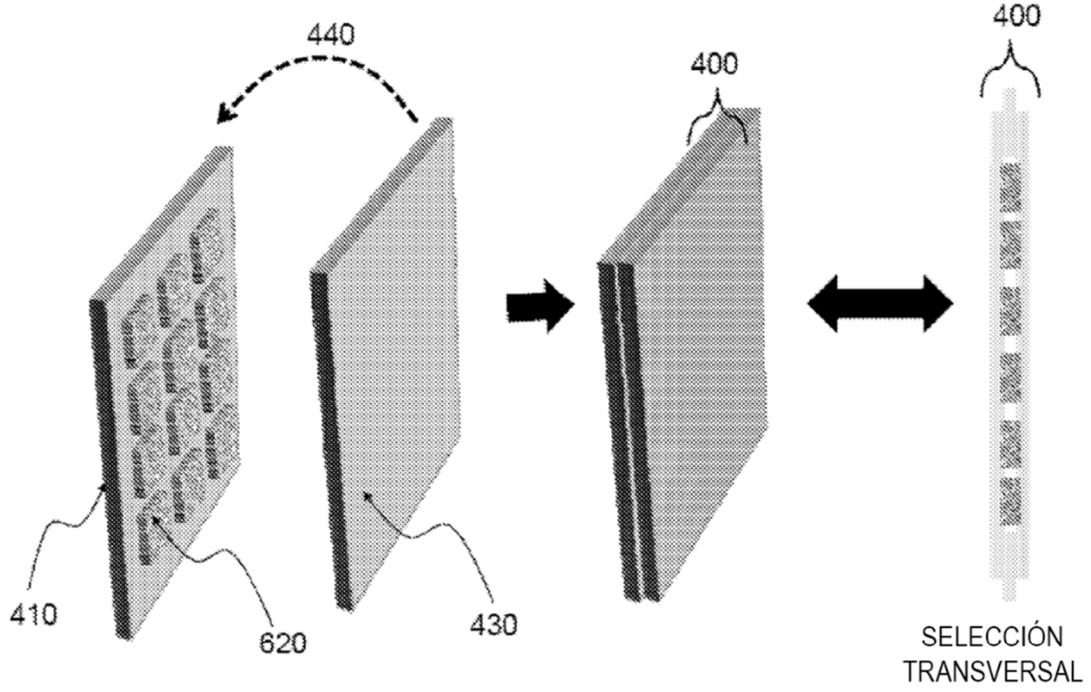


Figura 6

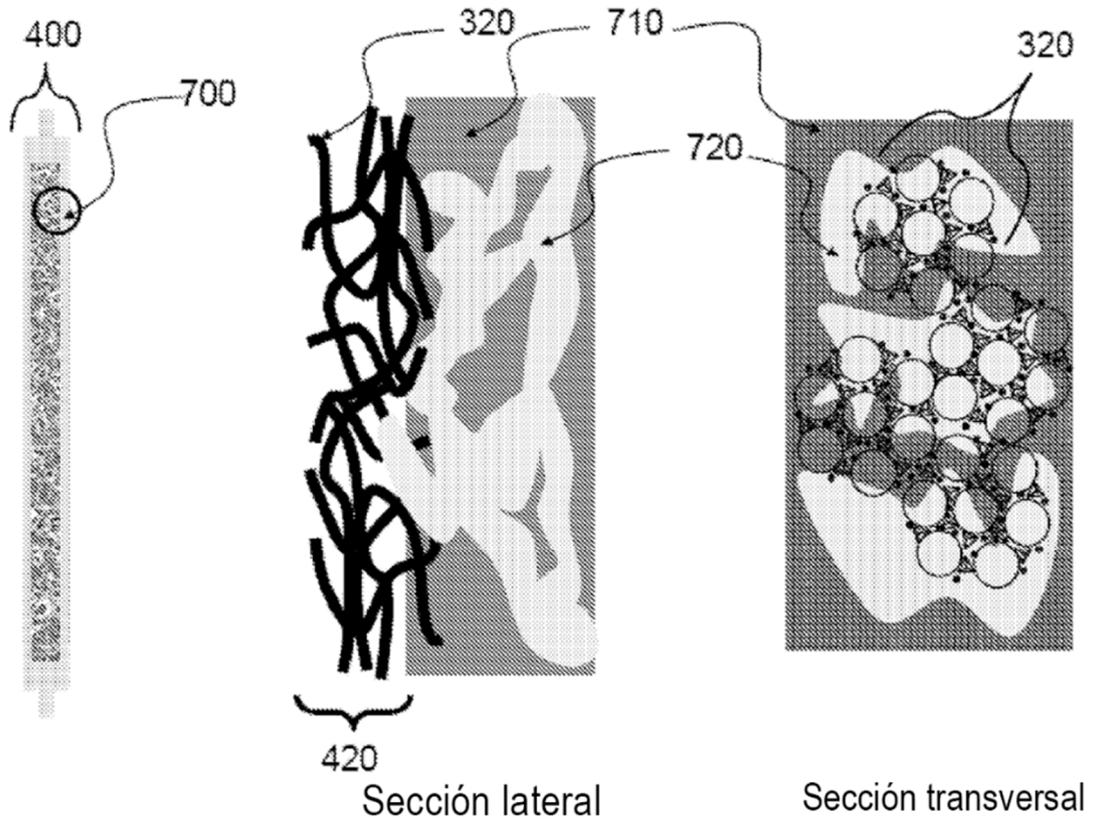


Figura 7

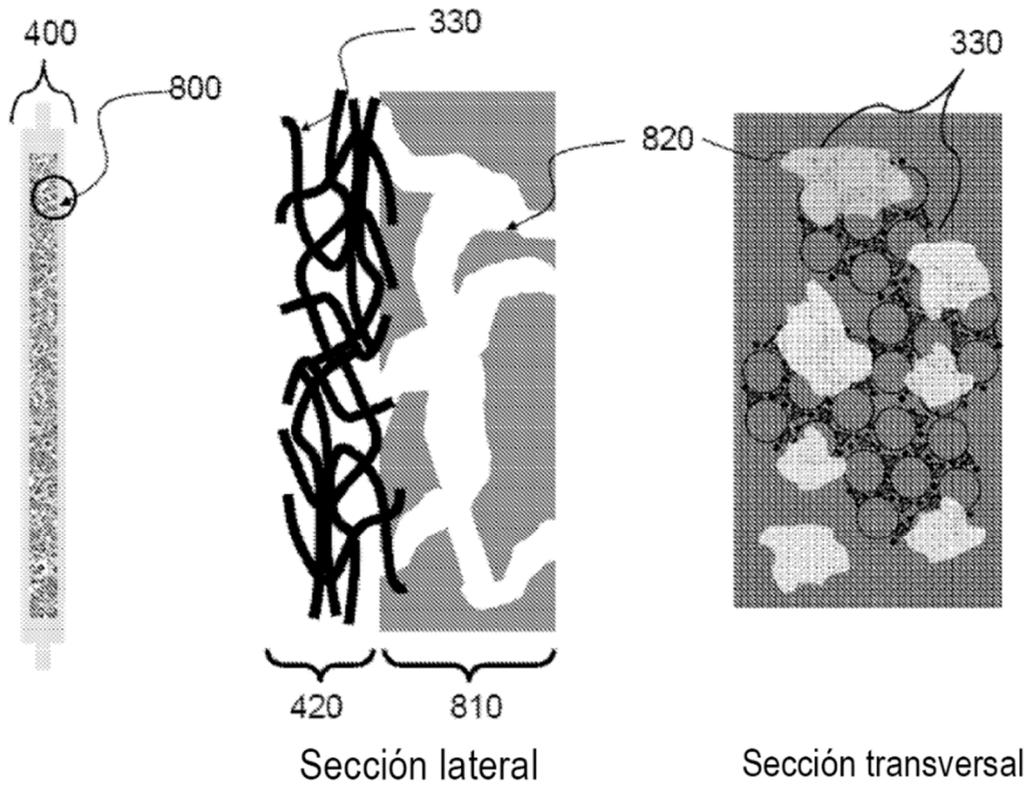


Figura 8