

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 599**

51 Int. Cl.:

H01M 8/1037 (2006.01)

H01M 8/1072 (2006.01)

H01M 8/106 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2014 PCT/EP2014/070564**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015 WO15044308**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2014 E 14777064 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 3050145**

54 Título: **Soporte catiónico que forma una membrana aniónica híbrida**

30 Prioridad:

27.09.2013 FR 1359366

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

14.05.2019

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (100.0%)
3, rue Michel-Ange
75016 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**GAUTHIER-MANUEL, BERNARD y
EL MANSOURI EL MOUDEN, JAMAL**

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 712 599 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

Soporte catiónico que forma una membrana aniónica híbrida

5 **[0001]** La presente invención se refiere a un soporte catiónico que forma en particular una membrana aniónica híbrida. Más particularmente, la presente invención se refiere a una membrana aniónica para una pila de combustible, en particular del tipo PEM ("*Polymer Exchange Membrane*").

[0002] Uno de los componentes esenciales para el buen funcionamiento de una pila de combustible de tipo PEM es la membrana conductora de iones en el interior de la pila. Tradicionalmente, estas pilas funcionan en modo catiónico y esta función está garantizada por un costoso conductor protónico ionomérico, tal como Nafion®. Sin embargo, esto plantea el problema técnico de la imposición de funcionar en régimen catiónico. Además, también requiere trabajar con platino como catalizador. Estos problemas técnicos constituyen un freno para el desarrollo de estos dispositivos. El platino es un metal raro y costoso que debe ser reemplazado, por ejemplo, con otros metales menos costosos como el níquel, etc. Dichos metales se utilizan actualmente en instalaciones estacionarias de gran potencia que funcionan a altas temperaturas para trabajar en un régimen aniónico y, por lo tanto, reemplazar el platino. Sin embargo, estos procedimientos requieren trabajar a altas temperaturas y sería necesario disponer de membranas que permitan trabajar a temperatura ambiente. Esto debería traducirse en pilas de combustible aniónicas en miniatura.

20 **[0003]** Entre las soluciones previstas en los últimos años se pueden citar polímeros con funciones de amonio cuaternario pero que presentan la desventaja de ser frágiles e inestables, en particular debido a la hinchazón inducida por la hidratación inherente a su uso.

25 **[0004]** La presente invención tiene por objeto resolver los problemas técnicos mencionados anteriormente.

[0005] Más particularmente, la presente invención tiene por objeto proporcionar una membrana aniónica que pueda funcionar a temperatura ambiente en una pila de combustible. La presente invención también tiene por objeto proporcionar una membrana aniónica que permita reemplazar al platino con otros metales particularmente menos costosos, como el níquel en una pila de combustible. La presente invención también tiene por objeto proporcionar una membrana aniónica estable en un medio alcalino.

[0006] Por lo tanto, la presente invención tiene por objetivo proporcionar una membrana económica, estable y cuyo rendimiento conductimétrico se aproxime al de las membranas protónicas convencionales utilizadas en las pilas de combustible. Más particularmente, la invención tiene por objeto proporcionar una membrana utilizada en dispositivos o procedimientos de generación de hidrógeno y/u oxígeno por electrólisis del agua.

[0007] La presente invención aún tiene por objeto proporcionar una membrana para su uso en un dispositivo biológicamente compatible en especial para implantarse en un cuerpo humano o animal.

40 **[0008]** Mery y col. Covalent grafting of ion-exchanging groups on porous silicon for microsystem application Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 126, no. 1, 13 de diciembre de 2006 (2006-12-13), páginas 120-125, ISSN: 0925-4005, DOI: 10.1016/J.SNB.2006.11.003) describe una funcionalización de silicio poroso con bromuro de trimetilamonio y grupos ácido alquilsulfónico en medio anhídrido para aplicaciones como un componente de microsistemas como dispositivos de cromatografía iónica o sensores electroquímicos.

[0009] La solicitud EP 1 548 863 describe una membrana electrolítica que puede comprender en la superficie un acoplamiento de una molécula estable por un agente de acoplamiento que puede ser un silano. Los silanos previstos son: clorosilano, metoxisilano y etoxisilano.

50 **[0010]** Estos dos documentos no sugieren la presente invención.

[0011] La presente invención se refiere según un primer aspecto a un soporte catiónico que comprende un soporte inorgánico sólido que comprende poros, dichos poros que comprenden al menos en la superficie, unido por enlace covalente al soporte inorgánico, un gel de sílice que comprende grupos catiónicos, denominado en este caso como "gel de sílice catiónico" o "sol de sílice catiónico".

[0012] Ventajosamente, y en el contexto de la presente invención reivindicada, el soporte inorgánico sólido que comprende poros es un silicio poroso, un carburo de silicio poroso, una alúmina porosa o un vidrio poroso.

60 **[0013]** Según una realización preferida, los grupos catiónicos son grupos de amonio cuaternario.

[0014] Según una variante ventajosa, los grupos catiónicos, y en particular los amonios cuaternarios, están unidos al gel de sílice mediante al menos un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido.

65 **[0015]** Según una realización, los poros están completamente o en parte llenos por el gel de sílice catiónico.

[0016] Según una realización, un grupo alquilo se selecciona entre metilo, etilo, propilo, butilo.

[0017] Ventajosamente, el soporte inorgánico de la presente invención es un silicio poroso.

5 **[0018]** Ventajosamente, el soporte inorgánico es un semiconductor.

[0019] Un semiconductor utilizado como soporte sólido permite controlar el porcentaje de porosidad y las dimensiones de los poros. La matriz microporosa electroquímicamente inerte impermeable a los gases y, en cierta medida, a ciertos líquidos, proporciona las propiedades de resistencia mecánica y constituye una barrera para la
10 difusión de moléculas de combustible, especialmente para aplicaciones de membrana aniónica, en particular en pilas de combustible. Además, el uso de un semiconductor proporciona superficies de calidad para el tratamiento de electrodos por deposición.

[0020] El uso de un semiconductor también permite la implementación de procedimientos que utilizan
15 microtecnologías para el mecanizado y la deposición de capas metálicas y técnicas de unión ("bonding") convencionales. Las microtecnologías permiten producir depósitos metálicos multicapas de espesor optimizado. De esta forma es posible integrar los circuitos electrónicos de gestión de energía. El potencial de microfabricación colectiva a partir de obleas "wafers" de materiales semiconductores permite la implementación de un número limitado de operaciones, compatible con bajos costos de producción.

20 **[0021]** El semiconductor es preferentemente silicio. Se utiliza ventajosamente en forma de obleas (wafers) con dimensiones estándar, tales como 4 pulgadas (10,16 cm), 6 pulgadas (15,24 cm) u 8 pulgadas (20,32 cm). El espesor es generalmente de 200 a 800 μm . El semiconductor se oxida preferentemente al menos en la superficie para hacerlo eléctricamente aislante en zonas predeterminadas. El sustrato de silicio es generalmente una placa de
25 silicio. Este sustrato contiene preferentemente a lo sumo 10^{19} cm^{-3} impurezas atómicas tales como boro o fósforo, por ejemplo. El sustrato de silicio poroso utilizado preferentemente en la presente invención es, por ejemplo, un sustrato convencional microelectrónico, tal como un silicio dopado con fósforo, con una resistividad normalmente del orden de 0,012 $\Omega\cdot\text{cm}$ a 0,016 $\Omega\cdot\text{cm}$, o un silicio dopado con boro, con una resistividad por ejemplo del orden de 0,005 $\Omega\cdot\text{cm}$.

30 **[0022]** El soporte poroso que forma la membrana aniónica se realiza ventajosamente por grabado ácido de un soporte inorgánico. Según una realización, el soporte poroso que forma una membrana aniónica se realiza ventajosamente por grabado ácido de un semiconductor, por ejemplo, los mencionados anteriormente.

35 **[0023]** Para el soporte poroso que forma una membrana aniónica, se prefieren las realizaciones que consisten en fabricar el silicio poroso por anodización electroquímica. El soporte presenta una gran superficie específica y una rugosidad de superficie elevada. Dependiendo del procedimiento utilizado para fabricar el soporte poroso, una capa de dióxido de silicio, que es un aislante eléctrico, puede depositarse sobre el silicio. El espesor del soporte puede ser inferior al espesor habitual de 100 micrómetros para las membranas de pila de combustible y, por
40 lo tanto, puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 40 micrómetros. Un límite del espesor es la rigidez mecánica de la membrana. El soporte inorgánico poroso que forma una membrana aniónica presenta, por ejemplo, un espesor comprendido entre 10 y 500 micrómetros, y preferentemente entre 20 y 100 micrómetros, y más preferentemente entre 30 y 50 micrómetros.

45 **[0024]** El diámetro de los canales y la porosidad del soporte están definidos por las condiciones de anodización y pueden ajustarse según los parámetros del procedimiento.

[0025] Para la realización de una membrana iónica para pila de combustible, es necesario que la membrana presente suficiente poro a través del espesor de la membrana para permitir una conductividad iónica (iones
50 hidróxidos). Este resultado se puede validar después de la preparación de la membrana al verificar su conductividad iónica.

[0026] Según una realización preferida, el silicio poroso empleado está constituido por silicio mesoporoso, es decir, que incluye poros de tamaño comprendido entre 2 y 50 nm (mesoporos) y/o microporosos, es decir, que
55 incluye poros de tamaño inferior a 2 nm (microporos).

[0027] La presencia de poros (especialmente mesoporos y/o microporos) permite, entre otras cosas, aumentar la superficie específica del sustrato de silicio. La porosidad del silicio está comprendida entre aproximadamente 10 % y aproximadamente 70 % en volumen. La superficie específica del silicio está comprendida
60 entre aproximadamente 200 y aproximadamente 900 $\text{m}^2\cdot\text{cm}^{-3}$. Esta superficie específica puede, por ejemplo, ser determinada por el procedimiento BET cuando el silicio está en una cantidad suficiente. El procedimiento BET mencionado anteriormente es el procedimiento de BRUNAUER-TELLER descrito en particular en The Journal of American Chemical Society, volumen 60, página 309, febrero de 1938 y que corresponde a la norma internacional ISO 5794/1. La superficie específica de un silicio se puede determinar, más generalmente, cuantificando la masa de
65 una monocapa de silano autoensamblada en la superficie del silicio poroso a caracterizar.

[0028] El silicio poroso se puede obtener por tratamiento electroquímico de un sustrato de silicio con un ácido, siendo este ácido ventajosamente ácido fluorhídrico.

[0029] En una realización, el tratamiento electroquímico es una anodización electroquímica que se lleva a cabo preferentemente sobre un sustrato de silicio monocristalino, policristalino o amorfo. Después del tratamiento electroquímico, el sustrato de silicio se volvió mesoporoso y/o microporoso.

[0030] El silicio poroso obtenido generalmente incluye nanocristalitas y/o nanopartículas de silicio de varias formas geométricas, interconectadas o no entre sí, de las cuales al menos una dimensión es inferior o igual a aproximadamente 100 nm y cuya suma de las superficies de cada cristallita y/o nanopartícula es mayor que la superficie plana ocupada por el silicio.

[0031] Los diámetros de los poros del soporte inorgánico sólido de silicio están preferentemente comprendidos entre 5 y 40 nm (este diámetro se refiere a los poros del soporte inorgánico antes de unirse al gel de sílice). El diámetro de los poros se mide por microscopía electrónica de barrido (MEB) en una sección del material obtenido por escisión. Se trata del diámetro de poros observados en MEB.

[0032] El hecho de que el silicio esté altamente dopado permite la medición directa sin una metalización previa de la muestra utilizando un MEB con efecto de campo.

[0033] Más particularmente, el soporte inorgánico se prepara según los procedimientos conocidos del estado de la técnica. Se puede obtener anodizando un soporte de silicio en medio de ácido fluorhídrico, generalmente en presencia de etanol o tensioactivo. Por ejemplo, el soporte de silicio poroso se puede preparar a partir de un silicio cuya superficie está oxidada, por ejemplo, por oxidación térmica en un medio oxidante, y luego se realiza una fotolitografía utilizando una máscara para desoxidar en condiciones desoxidantes únicamente las partes expuestas a las condiciones desoxidantes, como por ejemplo un decapado químico con BHF en un medio alcalino, luego los poros se crean en la capa superficial de dióxido de silicio por anodización. Los poros pueden hacerse hidrófilos por tratamientos convencionales. Por ejemplo, se puede hacer referencia a la descripción de la solicitud internacional WO 2004/091026 o al artículo de Tristan Pichonat, Bernard Gauthier-Manuel, A new process for the manufacturing of reproducible mesoporous silicon membranes, Journal of Membrane Science 280 (2006) 494. Acto seguido, tiene lugar el acoplamiento con el gel de sílice y el crecimiento del gel de sílice injertado en la superficie de poro del soporte poroso.

[0034] Según una variante, el silicio poroso se prepara a partir del soporte de silicio poroso hidrogenado descrito en la solicitud de patente internacional WO 2008/148988, cuya superficie de poro está acoplada al gel de sílice. Opcionalmente, la superficie de los poros del soporte de silicio poroso hidrogenado se oxida e hidroxila antes del acoplamiento con el gel de sílice.

[0035] Un soporte inorgánico que no presenta funciones Si-H o Si-OH en la superficie puede activarse (para el injerto según la invención) por una etapa de activación de la superficie para crear funciones OH disponibles para el injerto por un sol-gel de sílice. Dicha etapa de activación se puede llevar a cabo, por ejemplo, activando la superficie del soporte inorgánico con un tratamiento con UV-ozono como se describe, por ejemplo, según la invención para membranas de silicio poroso. El soporte se puede utilizar para el injerto de sol-gel de sílice. Dicho procedimiento puede llevarse a cabo sobre un soporte inorgánico que comprende o está constituido por vidrio poroso, por ejemplo.

[0036] Según una variante, la porosidad del volumen está preferentemente comprendida entre 40 y 60 % con respecto al volumen del soporte inorgánico poroso inicial.

[0037] La porosidad del volumen corresponde a la relación entre el volumen de poros presente en la muestra y el volumen de la muestra. Esta porosidad se determina, por ejemplo, calculando el índice de refracción del silicio poroso a partir de una medición de reflectometría óptica, o por el pesaje comparando las masas de la muestra antes y después de la anodización.

[0038] El soporte inorgánico puede presentar una superficie macroscópica externa de 10 mm² (superficie de la muestra, excluyendo la superficie de los poros).

[0039] El soporte catiónico presenta ventajosamente, después del acoplamiento e injerto del gel de sílice, las siguientes características:

Una estabilidad dimensional, asegurada por el esqueleto inorgánico, independientes del grado de hidratación del gel contenido en los poros. Una conductividad iónica en general superior a 5 mS/cm, preferentemente superior a 8 mS/cm, y aún más preferentemente superior a 10 mS/cm. La conductividad iónica se mide, por ejemplo, por espectrometría de impedancia en una atmósfera saturada de agua (HR > 98 %) después de la deposición de una capa de oro de 20 nm de espesor por pulverización catódica en cada cara de la membrana.

[0040] Ventajosamente, la concentración de grupos catiónicos está comprendida entre 0,5 y 10 mol/l de grupos catiónicos. Esta concentración se mide, por ejemplo, precisamente mediante espectrometría infrarroja en

transmisión, aprovechando la transparencia óptica del silicio poroso dopado en este intervalo de frecuencia. La cuantificación precisa resulta de la calibración preliminar del área de la banda asociada a un enlace covalente característico del grupo catiónico, por ejemplo, la del doblete característico de los enlaces N-CH₃ a 1481 y 1492 cm⁻¹ para los grupos de amonio cuaternarios, que utilizan el reactivo en solución en un disolvente, por ejemplo, metanol, a una concentración conocida y se coloca en una celda líquida cuyo espesor se mide con precisión de forma simultánea mediante interferometría. Esta concentración está relacionada con la concentración efectiva de gel de sílice teniendo en cuenta el volumen de la porosidad de la muestra.

[0041] Según un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un soporte catiónico según la presente invención, comprendiendo dicho procedimiento una reacción de acoplamiento por enlace covalente (o injerto) entre la superficie de poros de un soporte inorgánico sólido poroso, previamente reactivo, y un silano o una mezcla de silano que comprende al menos un grupo catiónico y al menos un grupo reactivo con la superficie reactiva del soporte inorgánico, y la obtención de un soporte inorgánico sólido cuyos poros comprenden al menos en la superficie un gel de sílice que comprende grupos catiónicos, denominado aquí como "gel de sílice catiónico" o "sol de sílice catiónico".

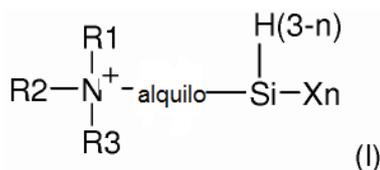
[0042] El silano según la presente invención puede representarse por la fórmula general Si_mH_{2m+2}, en el que al menos un átomo de hidrógeno se reemplaza con un grupo reactivo con el soporte inorgánico, como un grupo halógeno o alcoxi, y al menos otro átomo de hidrógeno se reemplaza con un sustituyente que lleva un grupo catiónico, m representa el número de átomos de silicio en el silano. Según una variante preferida, m representa el número 1.

[0043] Ventajosamente, el sustituyente comprende un grupo espaciador entre el átomo de silicio y el grupo catiónico. Según una variante, un grupo espaciador es un grupo alquilo que comprende opcionalmente uno o más heteroátomos, por ejemplo, seleccionado entre O, N y S, y/o que opcionalmente comprende uno o más grupos aromáticos.

[0044] Uno o más de los átomos de hidrógeno presentes en el grupo espaciador pueden reemplazarse, por ejemplo, con un átomo de halógeno, y preferentemente con un átomo de flúor. El grupo espaciador puede comprender en particular un grupo -CF₂-.

[0045] Según una realización particular, al menos uno de R₁, R₂, R₃ es un grupo alquilo. Según una variante R₁=R₂=R₃.

[0046] Ventajosamente, el silano es un N-dialcoxisililalquilo o N-trialcoxisililalquil-N,N,N-trialcoxiamonio de fórmula (I):



en la que n representa el número 1, 2 o 3, "alquilo" es un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido, R₁, R₂ y R₃ son sustituyentes del átomo de nitrógeno, idénticos o diferentes, X es un grupo reactivo con un grupo Si-OH.

[0047] Preferentemente, n representa el número 2 o 3 (silano difuncional o trifuncional).

[0048] Por ejemplo, un grupo X reactivo con un grupo Si-OH o Al-OH es un grupo hidroxilo o alcoxi. Entre los grupos alcoxi se pueden mencionar especialmente los grupos alcoxi C₁-C₄ y más particularmente los grupos metoxi, etoxi y propoxi. Es posible prever el uso de clorosilanos (grupo Cl), pero las condiciones son más difíciles de controlar, particularmente con respecto al control de la higrometría.

[0049] Según una variante, el grupo X es un grupo metoxi.

[0050] Ventajosamente, el silano lleva dos o tres grupos X reactivos.

[0051] Ventajosamente, la presencia de al menos una parte de la mezcla de silano incluye 3 grupos X reactivos para permitir el crecimiento tridimensional del injerto.

[0052] Preferentemente, en la fórmula (I), los sustituyentes R₁, R₂ y R₃ se seleccionan entre un alquilo C₁-4 o un átomo de cloro.

- [0053]** Se puede utilizar ventajosamente un silano seleccionado entre: cloruro de dimetiloctadecil[3-(trimetoxisilil)propil]amonio (número de registro CAS 27668-52-6); cloruro de N,N-didecil-N-metil-N-(3-trimetoxisililpropil)amonio (número de registro CAS 68959-20-6); clorhidrato de 3-(N-estirilmetil-2-aminoetilamino)-propiltrimetoxisilano (número de registro CAS 34937-00-3); cloruro de tetradecildimetil(3-trimetoxisililpropil)amonio (número de registro CAS 41591-87-1).
- [0054]** Preferentemente se utiliza un cloruro de N-trimetoxisililpropil-N,N,N-trimetilamonio (número de registro CAS 35141-36-7) como silano reactivo para injertar grupos catiónicos en el soporte inorgánico poroso.
- 10 **[0055]** Según una primera variante, el soporte es un silicio poroso, y dicho procedimiento comprende una oxidación del silicio poroso (Si-H) en la superficie de los poros para obtener la función Si-O-Si, y una hidroxilación de la sílice obtenida en la superficie de los poros para la obtención de funciones (Si-OH), antes de la reacción de acoplamiento.
- 15 **[0056]** La superficie de los poros del soporte inorgánico está más o menos oxidada dependiendo del seguimiento de la superficie considerada, y en particular dependiendo de las condiciones de almacenamiento, el procedimiento de enjuague y las condiciones de oxidación.
- [0057]** Normalmente, las condiciones de oxidación son las siguientes:
- 20 El silicio poroso hidrogenado se sumerge, por ejemplo, en una solución de ácido nítrico al 35 % durante 4 minutos. La oxidación con una mezcla piraña o con ácido nítrico concentrado resulta ser demasiado potente y las tensiones causadas por el espesor de la capa de óxido conducen a la destrucción de las membranas.
- [0058]** Un procedimiento de oxidación se describe, por ejemplo, en la solicitud WO 2004/091026.
- 25 **[0059]** Normalmente, las condiciones de hidroxilación (obteniendo las funciones Si-OH) pueden ser las siguientes:
El silicio poroso se sumerge en una solución ácida acuosa a pH 4 a 80 °C durante varios minutos u horas, normalmente 30 minutos.
- 30 **[0060]** Se puede colocar ventajosamente el silicio poroso en presencia de ozono, por ejemplo, obtenido a partir del oxígeno por iluminación con luz ultravioleta (28 mW/cm², 30 minutos en cada cara) que genera directamente funciones hidroxilo.
- 35 **[0061]** Las funciones Si-OH son particularmente adecuadas para el acoplamiento por enlace covalente con una molécula de silano que lleva grupos reactivos. Estas condiciones deben permitir evitar la presencia de funciones de Si-H o O-Si-H residuales que podrían causar la disolución del silicio en un medio básico. Es posible verificar mediante espectroscopia infrarroja que las funciones Si-H en cuestión estén bien oxidadas. La ausencia de enlaces Si-H o O-Si-H en la superficie hace posible estabilizar el soporte inorgánico en un medio alcalino.
- 40 **[0062]** Se lleva a cabo la activación previa (oxidación) del soporte poroso: el silicio poroso hidroxilado (superficie con funciones de Si-OH hidrófilas y, por lo tanto, cubiertas con una película de agua) se oxida primero, por ejemplo, mediante calentamiento, por ejemplo, a 120 °C durante varios minutos en un horno para crear funciones de Si-OH no hidratadas y, por lo tanto, reactivas. Normalmente, las condiciones de injerto son las siguientes: La reacción de injerto tiene lugar, por ejemplo, sumergiendo el soporte poroso en una solución de silano en un alcohol, como, por ejemplo, metanol en condiciones alcalinas (pH 8-10, por ejemplo). La concentración másica de silano en el alcohol, preferentemente metanol, está comprendida entre 20 y 70 %, y es preferentemente alrededor de 50 %. Normalmente, el silano que lleva las funciones catiónicas (amonio cuaternario, por ejemplo) previamente hidrolizado por la acción del agua a temperatura ambiente y suplementado con cloruro de potasio 1 M para detectar las cargas eléctricas se introduce en al menos una parte del volumen poroso y se deja la reacción proseguir durante varias horas a pH 9. Luego, las muestras se pueden enjuagar y luego secar, por ejemplo, a 120 °C durante varios minutos. Los iones K⁺ y Cl⁻ procedentes del cloruro de potasio se pueden eliminar, por ejemplo, por inmersión en agua que contiene resinas de intercambio iónico.
- 50 **[0063]** Según una segunda variante, el soporte es un silicio poroso, y el acoplamiento entre la superficie porosa del soporte inorgánico sólido poroso y el silano o mezcla de silano se lleva a cabo mediante reacción entre la superficie porosa del soporte inorgánico sólido poroso que incluye funciones Si-H y un silano portador de uno o más grupos alcoxi, y preferentemente metoxi.
- 55 **[0064]** Esta variante permite ventajosamente evitar las etapas de hidroxilación y activación (oxidación) de la primera variante descrita anteriormente. Ventajosamente, un acoplamiento (injerto) de una primera monocapa de gel de sílice se lleva a cabo sumergiendo el soporte poroso en una solución diluida de silano en un alcohol, preferentemente metanol. La concentración másica de silano en metanol varía, por ejemplo, de 0,1 a 10 %. La concentración de silano en metanol es normalmente del 5 %. El injerto se realiza preferentemente bajo un gas inerte.
- 60 **[0065]** Estas condiciones permiten reaccionar así un silano o una mezcla de silanos portadores de uno o más grupos alcoxi, preferentemente metoxi. El soporte se coloca luego en condiciones de hidrólisis para hidrolizar las moléculas de

silano injertadas. Por ejemplo, el soporte puede sumergirse en una solución hidrolizante, por ejemplo, una solución ácida con un pH de aproximadamente 3-5, normalmente a pH 4. Puede tratarse de una solución de ácido clorhídrico. Entonces se produce el crecimiento del gel de sílice. Por ejemplo, el crecimiento se lleva a cabo sumergiendo el soporte en una solución de silano en un alcohol, preferentemente metanol, en condiciones ácidas. Normalmente, este crecimiento se lleva a cabo sumergiendo el soporte en una solución de silano en metanol más concentrado que en la etapa de injerto de la monocapa. La concentración másica de silano en metanol varía, por ejemplo, de 1 a 20 %. Luego, las muestras se pueden enjuagar y luego secar, por ejemplo, a 120 °C durante varios minutos.

5
10 **[0065]** La espectroscopia infrarroja permite caracterizar con facilidad todas las etapas (oxidación, hidroxilación, injerto) con una sensibilidad inferior a la monocapa molecular injertada.

[0066] Ventajosamente, el uso de un silano trifuncional permite la construcción de una estructura multicapas tridimensional injertada en el interior de los poros del soporte poroso, y más particularmente para obtener un mayor volumen en el que los grupos catiónicos están presentes.

15 **[0067]** Ventajosamente, la reacción de acoplamiento se lleva a cabo según un procedimiento sol-gel, en particular para obtener un gel de sílice.

[0068] La invención también se refiere a un soporte catiónico preparado según el procedimiento de la invención.

[0069] Según un tercer aspecto, la presente invención se refiere a una membrana aniónica constituida por o que comprende un soporte catiónico según la presente invención. El soporte catiónico de la invención se puede utilizar en un medio alcalino, lo que hace posible su uso como membrana aniónica de iones hidróxidos.

25 **[0070]** Según un cuarto aspecto, la presente invención se refiere a un dispositivo que comprende una membrana aniónica como se define según la presente invención.

[0071] La membrana de la invención se puede integrar en una arquitectura bipolar o unipolar. La pila según la invención es particularmente adecuada para alimentar dispositivos electrónicos portátiles.

[0072] Ventajosamente, el dispositivo es una pila de combustible que comprende una membrana (10) que comprende o está constituida por un soporte inorgánico como se define según la invención.

35 **[0073]** Los procedimientos de preparación de pilas de combustible se describen en la técnica anterior y son aplicables por analogía. En particular, se puede hacer referencia a la solicitud WO 2004/091026.

[0074] Las micropilas actuales están constituidas por un apilamiento de membranas y electrodos que se comprimen para asegurar la estanqueidad.

40 **[0075]** Las micropilas según la invención pueden fabricarse en serie según los medios automatizados de la industria de los semiconductores. El tamaño y la disposición geométrica de las celdas se pueden adaptar fácilmente.

[0076] Entre las pilas de combustible se pueden mencionar, en particular, pilas de combustible agua-silicio hidrogenada.

[0077] Un silicio hidrogenado se describe en la solicitud de patente internacional publicada con el número WO 2008/148988, la solicitud de patente francesa FR 2.915.742 y americana US 12/598745.

50 **[0078]** Según una variante, el silicio hidrogenado se muele y se compacta opcionalmente.

[0079] Después del tratamiento electroquímico, la totalidad o parte de la superficie del sustrato de silicio, en particular del sustrato de silicio poroso, incluye grupos silicio unidos a hidrógenos, -Si-H de superficie, adecuados para la aplicación de la reacción (III) de producción de hidrógeno citada a continuación.

55 **[0080]** Según una realización, el dispositivo de suministro de dihidrógeno de la pila de combustible incluye un sistema de carga de silicio hidrogenado. Este sistema permite una introducción inicial de silicio hidrogenado. Además, el silicio hidrogenado adicional puede ser reintroducido en el dispositivo de suministro de hidrógeno de la pila a través de este sistema de carga, en el que el sustrato de silicio presente inicialmente está completamente consumido o cuando se consume más allá de un cierto umbral, por ejemplo, superior al 75 % o incluso al 85 %, mejor aún al 95 % del sustrato de silicio poroso hidrogenado inicialmente presente. El sistema de carga de silicio hidrogenado puede ser un sistema de carga externo o un sistema que permite el intercambio de un cartucho que contiene el silicio hidrogenado. El silicio hidrogenado suele estar contenido en un recipiente extraíble, por ejemplo, un cartucho que puede encajarse de manera hermética en la pila de combustible.

65 **[0081]** Una pila de combustible según la presente invención puede presentar ventajosamente:

- una parte catódica que comprende un cátodo;
 - una parte anódica que comprende un ánodo;
 - uno o más dispositivos para poner en contacto una fuente de agua y/o una fuente de oxígeno con la parte catódica;
- 5 - un silicio poroso hidrogenado en contacto con la parte anódica;
- dichas parte catódica y parte anódica están separadas físicamente por una membrana aniónica según la presente invención.

[0082] En funcionamiento, la parte catódica implementa la reacción (I):

10



la parte anódica implementa la reacción (II)

15



y

agua en contacto con silicio poroso hidrogenado hace posible llevar a cabo la reacción (III) produciendo hidrógeno:

20



[0083] Los iones hidróxidos OH⁻ se transfieren desde el cátodo al ánodo a través de la membrana aniónica según la presente invención.

25 **[0084]** La solución alcalina utilizada en el procedimiento de la invención es preferentemente una solución alcalina acuosa. El pH de la solución alcalina está comprendido preferentemente entre aproximadamente 8 y aproximadamente 14, preferentemente entre aproximadamente 9 y 13, por ejemplo, del orden de 10. La base puede ser seleccionada especialmente entre NaOH, KOH, y NH₄OH. Preferentemente, la solución alcalina acuosa es una solución acuosa de NaOH y/o KOH.

30

[0085] Por lo tanto, la invención se refiere a un procedimiento de producción de dihidrógeno, por ejemplo, a partir de agua y oxígeno.

35 **[0086]** Según la invención, la temperatura de reacción en el silicio hidrogenado está generalmente comprendida entre aproximadamente 10 °C y aproximadamente 40 °C, preferentemente esta temperatura se realiza a temperatura ambiente. La reacción se realiza preferentemente a presión atmosférica o a presiones ligeramente más elevadas, generalmente inferiores o iguales a aproximadamente 2 bar, comprendidas entre aproximadamente 1 bar y 1,5 bar.

40 **[0087]** Una ventaja de usar la reacción mencionada anteriormente es permitir la fabricación de dihidrógeno en una sola etapa.

[0088] Otra ventaja es permitir la regulación de la cantidad de agua proporcionada para la reacción con el silicio poroso hidrogenado. El control de la corriente eléctrica permite regular el aporte de dihidrógeno.

45

[0089] Según una realización, la pila de combustible comprende además un sistema de carga de agua en la parte catódica. Este sistema de carga hace posible introducir inicialmente el agua y regenerarla durante la vida útil de la pila, en particular para reabastecerla con agua. Este sistema de carga de agua que permite que la pila funcione, en particular, puede ser externo. El dispositivo puede funcionar de manera continua.

50

[0090] Según una variante particularmente ventajosa, el agua es suministrada por la atmósfera ambiental. De este modo, la fuente de agua permite poner en contacto la humedad contenida en la atmósfera con el cátodo para llevar a cabo la reacción (I) anterior.

55 **[0091]** Con mayor frecuencia, el cátodo de la pila funciona con dióxígeno. El dióxígeno proviene, por ejemplo, de una reserva constituida por aire, preferentemente aire enriquecido, de una reserva que incluye oxígeno puro o aire ambiente. El oxígeno se transporta, por ejemplo, utilizando un tubo o equivalente de la reserva al cátodo. Como tal, el cátodo está provisto de un orificio a través del cual se solidariza el tubo o equivalente.

60 **[0092]** Según una realización, la parte anódica y la parte catódica incluyen preferentemente un medio que distribuye dihidrógeno y dióxígeno, así como un catalizador.

[0093] El medio de distribución es generalmente un conductor electrónico y, por ejemplo, está constituido de fibras de carbono tejidas en las que se incluyen partículas de grafito porosas. En este caso, las moléculas de gas pasan a través de la malla de las fibras tejidas y los electrones son transportados por las fibras de carbono. Según otra realización, también está constituido por un polímero reticulado permeable a gases como PDMS

65

(polidimetilsiloxano) cargado con partículas de grafito porosas.

[0094] El catalizador a menudo está constituido por un metal finamente dividido incorporado en las partículas de grafito porosas. Se puede utilizar platino, pero como se indicó anteriormente, se desea evitar este metal. Por lo tanto, es posible reemplazar, por ejemplo, el níquel.

[0095] Se pueden utilizar varios procedimientos para apilar las capas activas de una pila de combustible. Un primer procedimiento consiste en superponer las capas entre sí, generalmente desde el ánodo al cátodo para formar un apilamiento completo de micropila. Un segundo procedimiento consiste en realizar el ánodo y el cátodo por separado y luego ensamblarlos, por ejemplo, en una prensa. Aunque son diferentes en su modo de ensamblaje final, estos dos procedimientos utilizan técnicas de deposición de capas similares. Por ejemplo, es posible comenzar desde una capa de difusión de gas (GDL), que corresponde, por ejemplo, a silicio hidrogenado capaz de generar dihidrógeno, luego depositar un colector de ánodo (por ejemplo, mediante pulverización catódica, evaporación o electrodeposición) y luego depositar un catalizador de ánodo para formar la parte anódica. El catalizador de ánodo puede depositarse mediante pulverización (espray), chorro de tinta o electrodeposición. Luego, la membrana anódica se puede depositar según la presente invención, por ejemplo, mediante pulverización (espray) o chorro de tinta. El catalizador del cátodo se puede depositar, por ejemplo, mediante pulverización (espray) o chorro de tinta, y luego el colector del cátodo para formar la parte catódica.

[0096] Según una variante, el procedimiento de la invención comprende sucesivamente una preparación de obleas de silicio virgen, una oxidación térmica de las mismas en la superficie, una pulverización catódica de metales conductores sobre la superficie oxidada, una deposición de una resina fotosensible, una fotolitografía de patrones a través de una máscara, una revelación de patrones aislados, un grabado ácido de capas metálicas conductoras, una desoxidación de la superficie destinada a recibir la membrana aniónica, un grabado ácido húmedo de las membranas, una anodización de la membrana para obtener una membrana de silicio poroso, un grabado ácido con plasma de la membrana posterior, una hidroxilación de la superficie de la membrana de silicio poroso, una activación térmica de la membrana de silicio poroso, el injerto y crecimiento por un procedimiento sol-gel de un gel de sílice que comprende grupos catiónicos.

[0097] Según otra variante particularmente ventajosa para limitar los esfuerzos mecánicos sobre el soporte inorgánico, el procedimiento de la invención comprende un injerto de una monocapa de un gel de sílice que comprende grupos catiónicos mediante un procedimiento de sol-gel, una hidrólisis de moléculas de silanos injertados, y un crecimiento mediante un procedimiento sol-gel del gel de sílice injertado. Ventajosamente, el procedimiento comprende sucesivamente una preparación de obleas de silicio virgen, una oxidación térmica de las mismas en la superficie, una pulverización catódica de metales conductores sobre la superficie oxidada, una deposición de una resina fotosensible, una fotolitografía de patrones a través de una máscara, una revelación de patrones aislados, un grabado ácido de las capas metálicas conductoras, una desoxidación de la superficie destinada a recibir la membrana aniónica, un grabado ácido en húmedo de las membranas, una anodización de la membrana para obtener una membrana de silicio poroso, un grabado ácido con plasma de la membrana en la cara posterior, un injerto de una monocapa de un gel de sílice que comprende grupos catiónicos por procedimiento sol-gel, una hidrólisis de las moléculas de silanos injertados y un crecimiento por un procedimiento sol-gel del gel de sílice injertado.

[0098] El soporte obtenido se enjuaga ventajosamente.

[0099] Para garantizar un control de calidad del producto durante su fabricación, es posible realizar análisis por espectrometría infrarroja (FTIR) entre ciertas etapas de fabricación. Más particularmente, es posible llevar a cabo dicho control antes y/o después del injerto y/o crecimiento del sol-gel.

[0100] Ventajosamente, los soportes preparados se almacenan en agua en presencia de resina de intercambio de iones hidróxidos.

[0101] Según una variante, el injerto y/o el crecimiento del gel de sílice catiónico se lleva a cabo sumergiendo las membranas en una solución de silano en un disolvente.

[0102] En comparación con el dispositivo de las solicitudes de patente mencionadas anteriormente, y en particular la solicitud WO 2008/148988, la presente invención tiene la ventaja particular de regular el caudal de dihidrógeno en particular regulando la cantidad de agua notificada en función de la corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo. Además, la presente invención tiene la ventaja de utilizar agua como reactivo y ya no como producto de la reacción. Por lo tanto, ya no es necesario proporcionar un recipiente de agua en contacto con el silicio poroso hidrogenado. Es más, el agua contenida en la atmósfera ambiente (humedad del aire) se puede utilizar como fuente de agua.

[0103] Más particularmente, el dispositivo de la invención, y más particularmente la pila de combustible, puede ser transportable o fijo.

[0104] Ventajosamente, el dispositivo puede ser biocompatible y comprender una membrana (10) que comprende o está constituida por un soporte inorgánico como se define según la invención.

[0105] En la invención, el uso del término "uno" o "una" significa "al menos uno" o "al menos una" respectivamente.

5

[0106] La figura 1 representa esquemáticamente una sección de una pila de combustible según una realización de la invención. La pila está compuesta por una pila de tres obleas de silicio (a,b,c). La oblea central (a) lleva la membrana aniónica (10). Sobre la superficie activa de cada cara de la oblea central (a) se deposita una tinta catalítica aniónica. La oblea inferior (b) está constituida por silicio poroso hidrogenado (20). La oblea superior (c) constituida por silicio macroporoso permeable al oxígeno contiene la reserva de agua (30). Una película impermeable al dióxido de carbono (PTFE, por ejemplo) (50) aísla la pila de cualquier contaminación externa.

10

[0107] La figura 2 representa una vista esquemática de una máscara para la preparación de membranas según la invención.

15

[0108] Otros objetos, características y ventajas de la invención resultarán evidentes para los expertos en la materia tras la lectura de la descripción explicativa que hace referencia a los ejemplos que se dan solo con fines ilustrativos y que de ninguna manera limitan el alcance de la invención. Así, cada ejemplo tiene un alcance general.

20

[0109] Por otra parte, en los ejemplos, todos los porcentajes se dan en masa, a menos que se indique lo contrario, y la temperatura se expresa en grados Celsius y a esa temperatura ambiente (20-25 °C), a menos que se indique lo contrario, y la presión es la presión atmosférica (101325 Pa), a menos que se indique lo contrario.

EJEMPLOS

25

Ejemplo 1 - Preparación del soporte catiónico según la invención

- Preparación de una oblea de silicio

30

[0110] Se prepara una oblea de silicio virgen. El silicio utilizado es del tipo N+ dopado con P, con una resistividad $\rho = 0,012-0,014 \Omega \cdot \text{cm}$, espesor $525 \pm 25 \mu\text{m}$, pulido a doble cara.

- Oxidación térmica

35

[0111] La oblea de silicio se oxida térmicamente en un horno a 1.000 °C bajo un flujo de oxígeno y vapor de agua durante un periodo de aproximadamente 6 horas 15 min para oxidar el silicio en un espesor de 1,2 a 1,4 μm .

- Pulverizaciones catódicas

40

[0112] Se efectúa a continuación una pulverización catódica de cromo (Cr) y luego de oro (Au) sucesivamente en cada una de las caras de la oblea en un vacío inferior o igual a $1,10^{-6}$ mbar. Aparato utilizado: Plassys MP 500.

[0113] Parámetros de deposiciones utilizadas:

45

- Limpieza del sustrato: 5 min a 150 W, presión de trabajo 0,13 mbar;
- Limpieza de la diana de Cr: 20 s a 0,5 A, presión de trabajo 0,07 mbar;
- Deposición de la capa de Cr: 20 s a 0,5 A (15 a 20 nm depositados), presión de trabajo idéntica;
- Deposición de la capa de Au: 2 min a 0,6 A (aproximadamente 800 nm depositados), presión de trabajo idéntica.

50

- Deposición de la resina fotosensible

[0114] La resina fotosensible Microposit® S 1813 se deposita en cada cara: Parámetros de desviación:

55

- Deposición previa de 2 ml de un promotor de adhesión de resina sobre el sustrato, HMDS (hexametildiclorosulfato):
- velocidad de rotación = 3000 rpm^{-1}
- aceleración = 3000 rpm^{-2}
- duración = 30 s
- deposición de resina (3 ml): parámetros de desviación idénticos.

60

[0115] Parámetros de recocido de la resina: 20 s en placa caliente a 120 °C y luego 5 min a temperatura ambiente.

- **Fotolitografía de patrones** a través de una máscara de vidrio cromado. La resina Microposit® S 1813 se expone con una energía de 60 mJ.

65

- **Revelación de los patrones expuestos** en el revelador AZ® 726 durante aproximadamente 30 s a cada cara de la oblea, con agitación (100 rpm), luego enjuague con agua desionizada y secado con nitrógeno.

5 - **Grabado ácido de la capa de Au** en la ubicación de las membranas reveladas, con una solución de grabado ácido con oro a base de yodo y yoduro MICROPUR (sociedad Sotra-chem) durante aproximadamente 1 minuto con un agitador (100 rpm), luego enjuague con agua desionizada y secado con nitrógeno.

10 - **Grabado ácido de la capa de Cr** en la ubicación de las membranas reveladas, con una solución adecuada de grabado ácido con Cr (Microposit® Cr Etch 18) durante aproximadamente 20 s con agitador (100 rpm), luego enjuague con agua desionizada y secado con nitrógeno.

- **Desoxidación** en la ubicación de la membrana con una solución de bifluoruro de amonio (BHF, compuesto por 7 volúmenes de NH₄F y 1 volumen de HF) y luego enjuague con agua desionizada y secado con nitrógeno.

15 - **Grabado ácido en húmedo de las membranas** en una solución de hidróxido de potasio (KOH, 10 mol.l⁻¹ a 55 °C). El espesor de las membranas se ajusta a 50 µm cronometrando el tiempo de grabado ácido (velocidades de grabado ácido parametrizadas → etapa subtratada). Enjuague con agua desionizada y secado con nitrógeno.

20 - **Anodización** en un baño compuesto por ácido fluorhídrico (en solución al 48 %) y etanol puro en proporciones 1:1.

[0116] Densidades de corriente utilizadas:
Para el tipo N+ considerado:

- 50 mA.cm⁻² para diámetros de poros de 10 nm
- 25 - 100 mA.cm⁻² para diámetros de poros de 20 nm
- 250 mA.cm⁻² para diámetros de poros de 30 nm.

Breve enjuague con agua desionizada. Secado con nitrógeno (llevar a cabo a baja presión).

30 - **Grabado ácido con plasma** (Reactive Ion Etching) de las membranas en la cara posterior:

Aparato utilizado: Plassys MG 200
Procedimiento estándar:

- 35 - 20 sccm de SF₆,
- 7 sccm de O₂,
- potencia: 75 W,
- presión: 100 µbar,
- duración: 4 min mínimo.

40

- **Geometría**

45 **[0117]** El chip es un cuadrado cuyo lado es igual a 78 mm. La membrana es un cuadrado cuyo lado equivale a 2,7 mm. Por lo tanto, la máscara está hecha de cuadrados de 3 mm de lado con una periodicidad de 0,8 mm (véase la figura 2). Los cortes se pueden efectuar según las líneas de corte finales (200).

- **Control FTIR**

50 **[0118]** Se verifica que el silicio poroso se encuentra principalmente en forma de Si-H y no existen remanentes de silicio en la cara posterior. La presencia de un poco de óxido no supone un problema, ya que la siguiente etapa consistirá en oxidar todas las funciones Si-H. Sin embargo, parece que en algunos casos la presencia de grupos OsiH presenta resistencia a la oxidación UVO (UV ozono).

- **Hidroxilación**

55 **[0119]** UV ozono 28 mW/cm² 30 minutos por cada cara (JELIGHT 42 UVO cleaner)

- **Control FTIR**

60 **[0120]** Se verifica que la superficie del silicio poroso tiene funciones Si-OH y que no existen funciones Si-H o funciones O-Si-H.

- **Activación**

65 **[0121]** El silicio se coloca en un horno a 120 °C durante 15 minutos.

- **Control FTIR**

[0122] Se verifica que la superficie del silicio poroso comprende funciones de Si-OH libres (banda delgada a 3840 cm^{-1}).

5 - Injerto sol-gel.

[0123] Inmersión de membranas en la solución de silano en metanol al 50 % (número de registro CAS 35141-36-7) + KCl 1 M a pH 9.

10 **[0124]** Reacción 9 horas a temperatura ambiente.

[0125] Enjuague y luego cocido a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 15 minutos.

- Control FTIR

15

[0126] Se mide la concentración de grupos de amonio cuaternario. Medición hecha posible por una calibración preliminar del doblete a 1480 cm^{-1} efectuado en una celda líquida de espesor fijo medida.

- Almacenamiento

20

[0127] Las membranas se sumergen en agua en presencia de resinas de intercambio iónico (tipo H+ y OH-) para eliminar los iones introducidos por el cloruro de potasio y reemplazar los iones cloruro del silano con iones hidróxidos.

25 Ejemplo 2- Preparación del soporte catiónico sin oxidación previa del silicio hidrogenado según la invención

- Preparación de una oblea de silicio

30 **[0128]** Se prepara una oblea de silicio virgen de 4 pulgadas de diámetro. El silicio utilizado es del tipo N+ dopado con P, con una resistividad $\rho = 0,012\text{-}0,014\ \Omega\cdot\text{cm}$, espesor $525\text{ } \pm\text{ } 25\ \mu\text{m}$, pulido a doble cara.

- Oxidación térmica

35 **[0129]** La oblea de silicio se oxida térmicamente en un horno a $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$ bajo un flujo de oxígeno y vapor de agua durante un periodo de aproximadamente 6 horas 15 min para oxidar el silicio en un espesor de 1,2 a $1,4\ \mu\text{m}$. Duración: alrededor de 6 h 15 min para un espesor de 1,2 a $1,4\ \mu\text{m}$.

- Pulverizaciones catódicas

40 **[0130]** Se efectúa a continuación una pulverización catódica de cromo (Cr) y luego de oro (Au) sucesivamente en cada una de las caras de la oblea en un vacío $\leq 1,10\text{-}6\text{ mbar}$. Aparato utilizado: Plassys MP 500.

[0131] Parámetros de deposiciones utilizadas:

- 45 - Limpieza del sustrato: 5 min a 150 W, presión de trabajo 0,13 mbar;
- Limpieza de la diana de Cr: 20 s a 0,5 A, presión de trabajo 0,07 mbar;
- Deposición de la capa de Cr: 20 s a 0,5 A (15 a 20 nm depositados), presión de trabajo idéntica;
- Deposición de la capa de Au: 2 min a 0,6 A (aproximadamente 800 nm depositados), presión de trabajo idéntica.

50 - Deposición de la resina fotosensible

[0132] La resina fotosensible Microposit® S 1813 se deposita en cada cara: Parámetros de desviación:

- Deposición previa de 2 ml de un promotor de adhesión de resina sobre el sustrato, HMDS (hexametildiclorosulfato):
- 55 - velocidad de rotación = 3000 rpm^{-1}
- aceleración = 3000 rpm^{-2}
- duración = 30 s
- deposición de resina (3 ml): parámetros de desviación idénticos.

60 **[0133]** Parámetros de recocido de la resina: 20 s en placa caliente a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ y luego 5 min a temperatura ambiente.

- **Fotolitografía** de patrones a través de una máscara de vidrio cromado. La resina Microposit® S 1813 se expone con una energía de 60 mJ.

65

- **Revelación de los patrones expuestos** en el revelador AZ® 726 durante aproximadamente 30 s a cada cara de

la oblea, con agitación (100 rpm), luego enjuague con agua desionizada y secado con nitrógeno.

- **Grabado ácido de la capa de Au** en la ubicación de las membranas reveladas, con una solución de grabado ácido con oro a base de yodo y yoduro MICROPUR (sociedad Sotra-chem) durante aproximadamente 1 minuto con un agitador (100 rpm), luego enjuague con agua desionizada y secado con nitrógeno.

- **Grabado ácido de la capa de Cr** en la ubicación de las membranas reveladas, con una solución adecuada de grabado ácido con Cr (Microposit® Cr Etch 18) durante aproximadamente 20 s con agitador (100 rpm), luego enjuague con agua desionizada y secado con nitrógeno.

10

- **Desoxidación** en la ubicación de la membrana con una solución de bifluoruro de amonio (BHF, compuesto por 7 volúmenes de NH_4F y 1 volumen de HF) y luego enjuague con agua desionizada y secado con nitrógeno.

- **Grabado ácido en húmedo de las membranas** en una solución de hidróxido de potasio (KOH , 10 mol.l^{-1} a $55 \text{ }^\circ\text{C}$). El espesor de las membranas se ajusta a $50 \text{ }\mu\text{m}$ cronometrando el tiempo de grabado ácido (velocidades de grabado ácido parametrizadas → etapa subtratada). Enjuague con agua desionizada y secado con nitrógeno.

- **Anodización** en un baño compuesto por ácido fluorhídrico (en solución al 48 %) y etanol puro en proporciones 1:1.

20 **[0134]** Densidades de corriente utilizadas:

Para el tipo N+ considerado:

- 50 mA.cm^{-2} para diámetros de poros de 10 nm
- 25 - 100 mA.cm^{-2} para diámetros de poros de 20 nm
- 250 mA.cm^{-2} para diámetros de poros de 30 nm.

[0135] Breve enjuague con agua desionizada. Secado con nitrógeno (llevar a cabo a baja presión).

30 - **Grabado ácido con plasma** (Reactive Ion Etching) de las membranas en la cara posterior:

Aparato utilizado: Plassys MG 200

Procedimiento estándar:

- 35 - 20 sccm de SF_6 ,
- 7 sccm de O_2 ,
- potencia: 75 W,
- presión: $100 \text{ }\mu\text{bar}$,
- duración: 4 min mínimo.

40

- **Geometría**

[0136] El chip es un cuadrado cuyo lado es igual a 78 mm. La membrana es un cuadrado cuyo lado equivale a 2,7 mm. Por lo tanto, la máscara está hecha de cuadrados de 3 mm de lado con una periodicidad de 0,8 mm (véase la figura 2). Los cortes se pueden efectuar según las líneas de corte final (200).

45

- **Control FTIR**

[0137] Se verifica que el silicio poroso se encuentra en forma de Si-H y no existen remanentes de silicio en la cara posterior. Si se detecta un principio de oxidación (banda SiO_2 u OsiH) se sumerge de nuevo la membrana en una mezcla HF50 % etanol 1:1 durante 10 minutos.

- **Injerto monocapa**

55 **[0138]** Inmersión de las membranas en una solución diluida de silano en metanol (menos de 0,014 % de agua) a una concentración del orden de 5 % (número de registro CAS 35141-36-7) durante 10 h. Un burbujeo de nitrógeno U (menos de 5 cm^3 de agua/ m^3) se mantiene de forma continua durante el periodo de injerto.

- **Control FTIR**

60

[0139] Se controla la presencia de grupos de amonio cuaternario (bandas características N-CH_3 y NC-H_3). Se verifica que las moléculas de silano injertadas aún contengan funciones metoxi no hidrolizadas. Se constata una disminución muy grande en las bandas características de las funciones Si-H.

65 - **Hidrólisis de moléculas de silano injertadas**

[0140] Inmersión de las membranas en una solución de ácido clorhídrico diluido a pH 4 durante unas pocas horas.

- Control FTIR

5

[0141] Se controla la estabilidad de los grupos de amonio cuaternario. Se verifica que las moléculas de silano injertadas ahora están completamente hidrolizadas.

- Crecimiento sol-gel

10

[0142] Inmersión de membranas en una solución de silano en metanol al 10 % (número de registro CAS 35141-36-7) a pH 4. Reacción 9 horas a temperatura ambiente. Enjuague y luego cocido a 120 °C durante 15 minutos.

15 - Control FTIR

[0143] Se mide la concentración de grupos de amonio cuaternario. Medición hecha posible por una calibración preliminar del doblete a 1480 cm^{-1} efectuado en una celda líquida de espesor fijo medida.

20 - Almacenamiento

[0144] Las membranas se sumergen en agua en presencia de resinas de intercambio iónico (tipo OH-) para reemplazar los iones cloruro del silano con iones hidróxidos.

25 [0145] El silano utilizado en los ejemplos 1 y 2 es cloruro de N-trimetoxisililpropil-N,N,N-trimetilamonio.

Ejemplo 3 Caracterización del soporte catiónico según la invención

Ejemplo 3.1 Concentración de grupos catiónicos

30

[0146] Es posible cuantificar por espectroscopía infrarroja las moléculas activas (grupos de amonio cuaternario) obtenidas después de una calibración del doblete característico de este grupo a aproximadamente 1480 cm^{-1} . Es posible cuantificar la concentración de moléculas activas en la membrana. Según las condiciones del ejemplo 1, las concentraciones obtenidas son del orden de 3 mol/l, lo que permite obtener una buena conducción aniónica. Dada la porosidad igual al 50 % de las membranas, la concentración efectiva de material activo en los poros es por lo tanto de 6 mol/l.

Ejemplo 3.2 - Conductividad

40

[0147] La conductividad puede caracterizarse por espectroscopia de impedancia. Se deposita una capa delgada de oro sobre cada superficie de una muestra obtenida según el ejemplo 1, luego se mide la conducción aniónica mediante espectroscopia de impedancia en una atmósfera con humedad controlada (HR = 97 %) a temperatura ambiente (20 °C). Normalmente se obtiene una conductividad de 20 mS/cm, que es bastante interesante para aplicaciones de membrana aniónica, especialmente para pilas de combustible.

45

Ejemplo 3.3 - Estabilidad en un medio alcalino

[0148] Las siguientes pruebas permitieron caracterizar la estabilidad en un medio alcalino.

50

[0149] Cuando una membrana de silicio poroso hidrogenado se pone en contacto con una solución alcalina, las burbujas de hidrógeno aparecen rápidamente, expresando la reacción III.

[0150] Una membrana de silicio poroso hidroxilado se sumerge después de medir el espectro infrarrojo en una solución de amoníaco a pH 11 durante 100 h y luego se enjuaga.

55

[0151] No aparece ninguna burbuja de gas. Para aclarar esta estabilidad, se utiliza este espectro infrarrojo que permite la medición de la trayectoria óptica n.e (n índice de refracción, espesor e) por las interferencias resultantes de las reflexiones en ambas caras de la membrana. No se observa variación de la trayectoria óptica.

60

[0152] La membrana es estable en un medio alcalino.

Ejemplo 3.4 Influencia de la concentración de gel de sílice en los poros

65

[0153] Los siguientes experimentos hicieron posible cuantificar la influencia de la concentración del gel de sílice catiónico en los poros sobre ciertas propiedades del soporte catiónico de la invención: Se producen varias membranas utilizando soluciones de silano de diferentes concentraciones y diferentes tiempos de injerto. Al final del

injerto, se mide la concentración del grupo de amonio cuaternario y, después de la deposición de una capa delgada de oro en cada cara de estas membranas, la conductividad iónica se mide mediante espectroscopia de impedancia. Los resultados se resumen en la tabla 1 a continuación:

5

[Amonio cuaternario] injertados mol/l	Conductividad mS/cm
0,5	9
1,3	14
2,9	20

[0154] A priori, el gel ocupa todo el volumen disponible.

Ejemplo 4 - Preparación de una pila de combustible

10

[0155] Un ejemplo de realización se muestra en la figura 1.

[0156] La pila está compuesta por un apilamiento de tres obleas (a, b, c) de silicio de dimensiones 7 mm x 7 mm x 0,5 mm pegadas. La oblea central (a) lleva la membrana aniónica (10) de 50 µm de espesor que ocupa una superficie de 10 mm² en el centro de la oblea (a). Se lleva a cabo mediante injerto de un gel de silano que lleva funciones de amonio cuaternario en la superficie de los poros de una membrana de silicio mesoporoso. Asegura la conductividad de los iones hidróxidos durante el funcionamiento de la pila.

[0157] Sobre la superficie de cada cara de la membrana (10) se deposita por spray o chorro de tinta o simplemente por deposición mediante una tinta catalítica aniónica constituida por una mezcla 10:1 de polvo de grafito poroso que lleva platino y un conductor aniónico (silano utilizado para producir la membrana) en solución en una mezcla de agua y metanol. La oblea inferior (b) está constituida por silicio poroso hidrogenado (20). Su función es generar hidrógeno por la acción del agua producida por el funcionamiento de la pila.

[0158] La oblea superior (c) constituida por silicio macroporoso (30), permeable al oxígeno, contiene la reserva de agua. Puede estar fabricada de silicio macroporoso impregnado con agua, por ejemplo, y perforada con orificios para el paso de oxígeno. La humedad del oxígeno ambiental también se puede utilizar si es suficiente con respecto al caudal de corriente requerida. Una película impermeable al dióxido de carbono (50) (por ejemplo, PTFE) aísla la pila de la contaminación externa.

30

[0159] Los contactos eléctricos se toman en la unión de las obleas con un adhesivo eléctricamente conductor.

[0160] El cátodo (35) está en contacto con el silicio macroporoso (30) que comprende la reserva de agua. El ánodo (25) está en contacto con el silicio poroso hidrogenado (20).

35

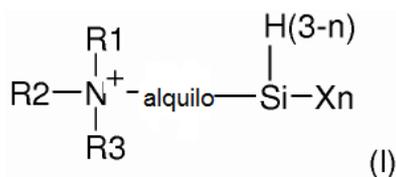
REIVINDICACIONES

1. Soporte catiónico que comprende un soporte inorgánico sólido seleccionado entre un silicio poroso, un carburo de silicio poroso, una alúmina porosa o un vidrio poroso, dicho soporte que comprende poros, dichos poros comprenden al menos en la superficie, unido por enlace covalente al soporte inorgánico, un gel de sílice que comprende grupos catiónicos, denominado aquí "gel de sílice catiónico" o "sol de sílice catiónico", **caracterizado porque** el gel de sílice forma una estructura multicapas tridimensional injertada en el interior de los poros del soporte poroso.
- 10 2. Soporte catiónico según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los grupos catiónicos son grupos de amonio cuaternario.
3. Soporte catiónico, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** los grupos catiónicos, y en particular amonio cuaternario, están unidos al gel de sílice con al menos un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido.
- 15 4. Soporte catiónico, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** los poros están total o parcialmente rellenos con el gel de sílice catiónico.
- 20 5. Membrana aniónica **caracterizada porque** está constituida o comprende un soporte catiónico como se define según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
6. Procedimiento de preparación de un soporte catiónico como se define según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** comprende una reacción de acoplamiento mediante enlace covalente o injerto entre la superficie de poros de un soporte inorgánico sólido poroso seleccionado entre un silicio poroso, un carburo de silicio poroso, una alúmina porosa o un vidrio poroso, previamente reactivo, y un silano o una mezcla de silano que comprende al menos un grupo catiónico y al menos un grupo reactivo con la superficie reactiva del soporte inorgánico, y la obtención de un soporte inorgánico sólido cuyos poros comprenden, al menos en la superficie, un gel de sílice que comprende grupos catiónicos, denominado aquí "gel de sílice catiónico" o "sol de sílice catiónico", dicho silano es un silano trifuncional que permite la construcción de una estructura multicapas tridimensional injertada en el interior de los poros del soporte poroso.
- 25 30 7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** comprende un injerto de una monocapa de un gel de sílice que comprende grupos catiónicos mediante un procedimiento sol-gel, una hidrólisis de las moléculas de silano injertadas y un crecimiento por un procedimiento sol-gel del gel de sílice injertada.
- 35 8. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** comprende sucesivamente una preparación de obleas de silicio virgen, una oxidación térmica de las mismas en la superficie, una pulverización catódica de metales conductores sobre la superficie oxidada, una deposición de una resina fotosensible, fotolitografía de patrones a través de una máscara, una revelación de patrones aislados, un grabado ácido de capas de metales conductores, una desoxidación de la superficie destinada a recibir el soporte catiónico, un grabado ácido en húmedo del soporte catiónico, una anodización del soporte catiónico para obtener una membrana de silicio poroso, un grabado ácido con plasma de la membrana de la cara posterior, una hidroxilación de la superficie de la membrana de silicio poroso, una activación térmica de la membrana de silicio poroso, el injerto y el crecimiento del procedimiento sol-gel de un gel de sílice que comprende grupos catiónicos.
- 40 45 9. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** comprende sucesivamente una preparación de obleas de silicio virgen, una oxidación térmica de las mismas en la superficie, una pulverización catódica de metales conductores sobre la superficie oxidada, una deposición de una resina fotosensible, fotolitografía de patrones a través de una máscara, una revelación de patrones aislados, un grabado ácido de capas de metales conductores, una desoxidación de la superficie destinada a recibir el soporte catiónico, un grabado ácido en húmedo del soporte catiónico, una anodización del soporte catiónico para obtener una membrana de silicio poroso, un grabado ácido con plasma de la membrana de la cara posterior, un injerto de una monocapa de un gel de sílice que comprende grupos catiónico por un procedimiento sol-gel, una hidrólisis de silanos injertados, y un crecimiento por un procedimiento sol-gel de un gel de sílice injertado.
- 50 55 10. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** el soporte es un silicio poroso y **porque** dicho procedimiento comprende una oxidación del silicio poroso que comprende funciones Si-H en la superficie de los poros para la obtención de una función Si-O-Si, y una hidroxilación de la sílice obtenida en la superficie de los poros para la obtención de funciones OH, antes de la reacción de acoplamiento.
- 60 11. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** el soporte es un silicio poroso y **porque** el acoplamiento entre la superficie porosa del soporte inorgánico sólido poroso y el silano o mezcla de silano se produce por reacción entre la superficie de los poros del soporte inorgánico sólido poroso que incluye funciones Si-H y un silano portador de uno o más grupos alcoxi, y preferentemente metoxi.
- 65

12. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** la reacción de acoplamiento se lleva a cabo según un procedimiento sol-gel.

13. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado porque** no comprende una etapa de hidroxilación y activación por oxidación del soporte poroso antes del acoplamiento con un silano.

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13, **caracterizado porque** el silano es un N-dialcoxisililalquilo o N-trialcoxisililalquil-N,N,N-tri-alcoxiamonio de fórmula (I):



10

en la que n representa el número 1, 2 o 3, "alquilo" es un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido, R1, R2 y R3 son sustituyentes del átomo de nitrógeno, idénticos o diferentes, X es un grupo reactivo con un grupo Si-OH.

15

15. Pila de combustible **caracterizada porque** comprende una membrana (10) que comprende o está constituida por un soporte catiónico como se define según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o se puede obtener mediante un procedimiento como se define según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 14.

20 16. Dispositivo biocompatible que comprende una membrana (10) que comprende o está constituida por un soporte catiónico como se define según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o se puede obtener mediante un procedimiento como se define según cualquiera de las reivindicaciones. 6 a 14.

17. Uso de un soporte catiónico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o se puede obtener
25 mediante un procedimiento como se define según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 14 como membrana aniónica, en particular de iones hidróxidos.

18. Uso de un soporte catiónico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o se puede obtener
30 mediante un procedimiento como se define según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 14 como membrana aniónica, en particular de iones hidróxidos, en una pila de combustible.

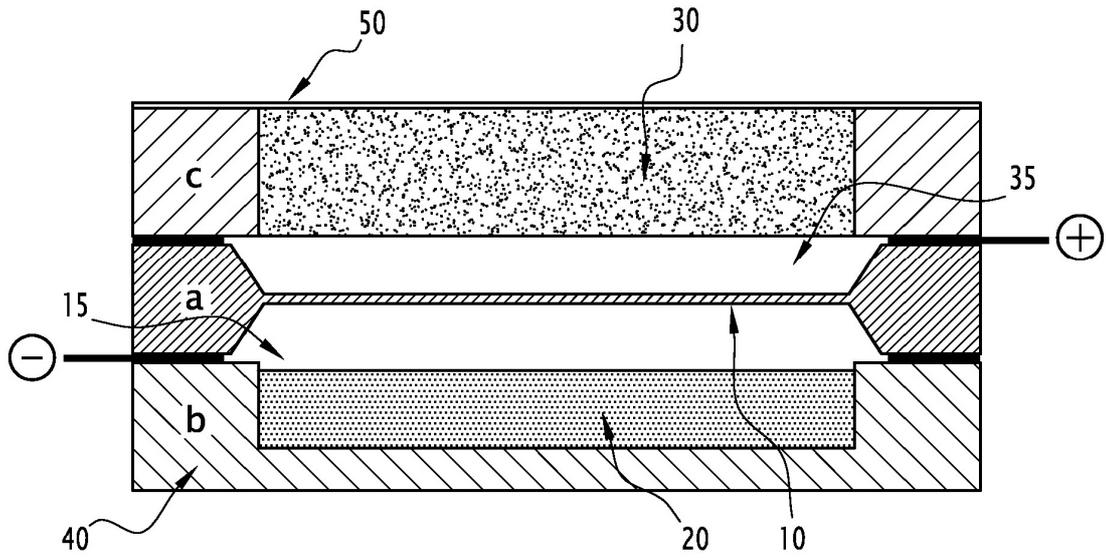


FIG.1

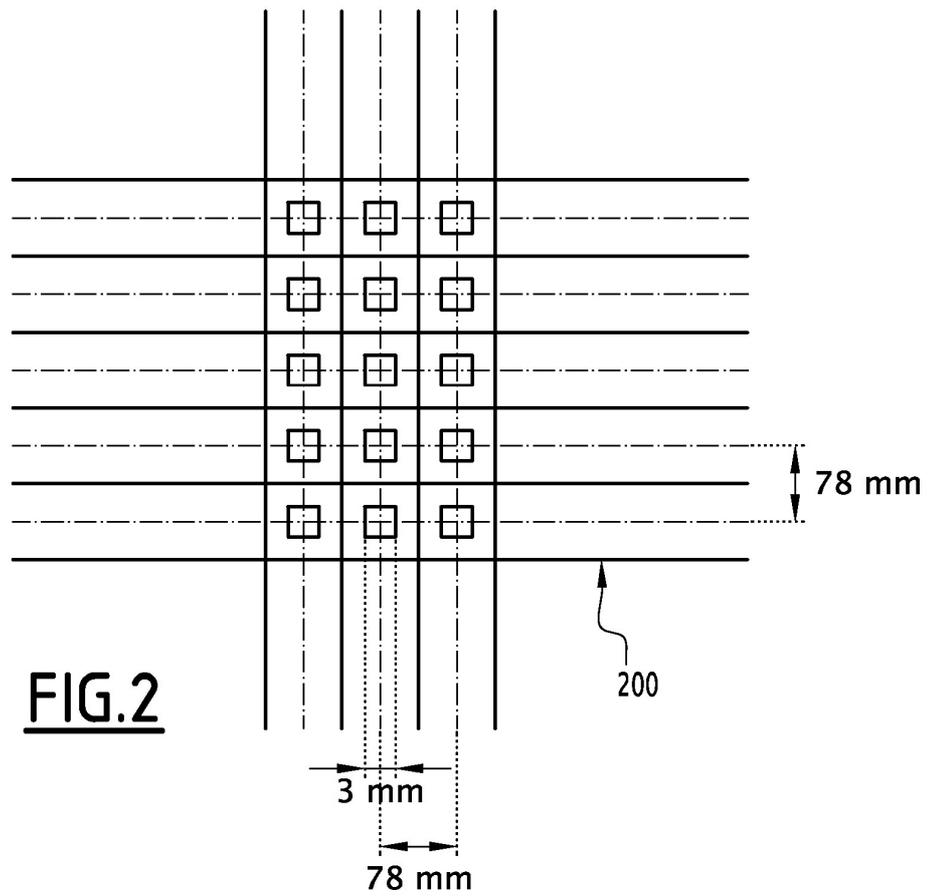


FIG.2