

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 452**

51 Int. Cl.:

D01D 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.01.2015 PCT/EP2015/000087**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.08.2015 WO15124251**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2015 E 15702132 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2019 EP 3108046**

54 Título: **Método para la preparación de fibras a partir de una disolución de catalizador**

30 Prioridad:

**20.02.2014 US 201461942497 P
05.05.2014 US 201461988514 P
07.05.2014 US 201461989724 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.07.2020

73 Titular/es:

**MERCK PATENT GMBH (100.0%)
Frankfurter Strasse 250
64293 Darmstadt , DE**

72 Inventor/es:

**KAS, ONUR;
TKACIK, GABRIEL;
MOORE, ASHLEY y
SYLVIA, RYAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 776 452 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

Método para la preparación de fibras a partir de una disolución de catalizador

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un método para la preparación de fibras a partir de una disolución de catalizador mediante electrohilatura.

Antecedentes y descripción de la técnica anterior

10 Las células de combustible de membrana de intercambio de protones muestran un gran potencial como fuente futura de energía eléctrica. Sin embargo, la comercialización ha sido dificultada por el coste. El coste del ensamblaje de membrana-electrodo (MEA) es una parte significativa del coste de la pila de celdas de combustible y se domina por el coste del platino (Pt), que se usa como un catalizador. Para la reducción del coste, es necesario reducir la carga de catalizador requerida, para lo cual un aumento en la actividad catalítica, particularmente para la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo en un cátodo de celda de combustible de hidrógeno/ aire, es necesario.

15 Se podrían realizar aumentos significativos en la utilización de platino, y correspondiente reducción de coste, si se emplea una capa de electrodo nanoestructurada, en lugar de un electrodo convencional pintado o rociado. En el documento WO 2012/058425, Pintauro y Zhang describen una capa de electrodo nanoestructurada preparada mediante electrohilatura a través de una aguja metálica. Se notificó un rendimiento mayor para un MEA de nanofibra con una carga de platino de 0,1 mg/cm² a 524 mW/cm² en comparación con 519 mW/cm² para un MEA de calcomanía con una carga de platino de 0,4 mg/cm². Los electrodos de nanofibra y su producción mediante electrohilatura a base de aguja también se dan a conocer en W. Zhang *et al.*, ChemSusChem 2011, 4 (12), 1753-1757 y en M. Brodt *et al.*, J. Electrochem. Soc. 2013, 160 (8), F744-F749.

20 Al ampliar la producción en un sistema de electrohilatura a base de aguja es difícil por múltiples razones y no conduce a una productividad de fibras suficientemente alta para reducciones de coste suficientes.

Por tanto es un objeto de la presente solicitud proporcionar un procedimiento que permita la producción de tales nanofibras mediante electrohilatura en una escala comercial.

25 También es un objeto de la presente solicitud que tales nanofibras puedan producirse con propiedades consistentes y reproducibles.

Además, es un objeto de la presente solicitud que tales nanofibras sean adecuadas para su uso como materiales de electrodos en aplicaciones de celdas de combustible.

30 Los objetos adicionales se hacen evidentes a partir de la siguiente descripción así como los ejemplos que ilustran la presente invención.

Sumario de la invención

Los presentes inventores ahora han encontrado sorprendentemente que los objetos anteriores pueden alcanzarse o bien individualmente o bien en cualquier combinación mediante el procedimiento de la presente solicitud.

35 Por lo tanto, la presente solicitud proporciona un procedimiento para producir una estera fibrosa electrohilada, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

(a) preparar una tinta de electrohilatura que comprende metal soportado sobre un portador, un ionómero, un polímero de electrohilatura y un disolvente mediante mezclado, en el que la duración del mezclado es al menos de 1 hora; y

(b) electrohilar en un equipo de electrohilatura dicha tinta de electrohilatura para obtener la estera fibrosa electrohilada, en la que la etapa (b) se realiza mediante electrohilatura sin boquilla.

40 También se describen en el presente documento una estera fibrosa electrohilada formada por dicho procedimiento, un ensamblaje de membrana-electrodo que comprende dicha estera fibrosa electrohilada así como una celda de combustible que comprende dicho ensamblaje de membrana-electrodo.

Breve descripción de las figuras

45 La figura 1 muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la estera fibrosa electrohilada del ejemplo 5.

La figura 2 muestra la carga de platino de la estera fibrosa electrohilada del ejemplo 6 en función del tiempo de hilatura.

La figura 3 muestra la polarización de la celda de combustible de hidrógeno/ aire del ejemplo 7.

La figura 4 muestra una representación esquemática de un ensamblaje de membrana-electrodo a modo de ejemplo.

Descripción detallada de la invención

5 Para los fines de la presente solicitud el término "electrohilatura sin boquilla" se usa para describir un procedimiento de electrohilatura en el que los conos de Taylor, que dan como resultado toberas de hilar, se forman en una superficie libre, como la superficie de un cilindro o una superficie de un alambre al ser recubierto por una disolución de polímeros (tal como se describe en la patente U.S. n.º 7.585.437 expedida a Jirsak *et al.*), en lugar de formarse en la punta de una aguja tras la inyección o extrusión de disolución de polímeros a través de esa aguja.

Para los fines de la presente solicitud el término "sccm" se usa para indicar "centímetro cúbico estándar por minuto".

10 Para los fines de la presente solicitud el término "ionómero" se usa para indicar un polímero compuesto por macromoléculas en el que una pequeña pero significativa proporción de las unidades constitucionales tiene grupos iónicos o ionizables o ambos (véase Pure and Applied Chemistry, Vol. 78, n.º 11, pág. 2067-2074, particularmente página 2071).

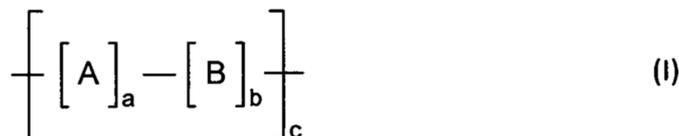
En términos básicos, la presente solicitud proporciona un procedimiento (o método) en el que en primer lugar se prepara una tinta de electrohilatura y en segundo lugar se electrohila dicha tinta de electrohilatura en el equipo de electrohilatura para obtener una estera fibrosa electrohilada.

15 La tinta de electrohilatura usada en el presente documento comprende metal soportado sobre un portador, un ionómero, un polímero de electrohilatura y un disolvente.

20 Mientras cualquier metal que puede soportarse sobre un portador puede usarse en el presente procedimiento, no obstante se prefiere que el metal se selecciona del grupo que consiste en Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, lantánidos, actínidos y cualquier combinación de los mismos. Más preferiblemente dicho metal puede seleccionarse del grupo que consiste en Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag y Au. Incluso más preferiblemente dicho metal puede seleccionarse del grupo que consiste en Ni, Pd, Pt, Cu, Ag y Au. Incluso aún más preferiblemente dicho metal puede seleccionarse del grupo que consiste en Ni, Pd y Pt. Lo más preferiblemente dicho metal es Pt.

25 El portador sobre el que el metal se soporta puede ser cualquier material inerte sobre el que los metales pueden soportarse. Los ejemplos adecuados de tales portadores pueden seleccionarse del grupo que consiste en carbono, óxidos, haluros y combinaciones de los mismos. Los óxidos adecuados pueden seleccionarse por ejemplo del grupo que consiste en alúmina, magnesia, sílice, y cualquier combinación de estos. Un haluro adecuado es por ejemplo cloruro de magnesio. El portador más preferido sobre el que se soporta el metal es carbono.

El ionómero usado en el presente documento puede describirse por la fórmula (I)



30 en la que

A es una unidad de repetición eléctricamente neutra;

B es una unidad de repetición iónica o ionizable;

a es al menos de 1 y como máximo de 50;

b es 1; y

35 c es al menos de 5 y como máximo de 10.000.

Las unidades de repetición eléctricamente neutras preferidas A pueden representarse por la fórmula general -CR¹R²-CR³R⁴-(X¹)_d- en la que R¹, R², R³, R⁴, X¹ y d son tal como se definen a continuación.

40 R¹, R², R³ y R⁴ son independientemente entre sí seleccionados del grupo que consiste en H, F, Cl, Br, I, alquilo que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono, arilo que tiene desde 6 hasta 10 átomos de carbono y arilo que tiene desde 6 hasta 10 átomos de carbono sustituidos con un alquilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono así como alquilo y arilo análogos en los que uno o más hidrógenos se reemplaza(n) por flúor. Más preferiblemente R¹, R², R³ y R⁴ son independientemente entre sí seleccionados del grupo que consiste en H, F, alquilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, arilo que tiene desde 6 hasta 10 átomos de carbono y arilo que tiene desde 6 hasta 10 átomos de carbono sustituidos con un alquilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono así como alquilo y arilo análogos en los que uno o más hidrógenos se reemplaza(n) por flúor. Incluso más preferiblemente R¹, R², R³ y R⁴ son independientemente entre sí seleccionados del grupo que consiste en H, F, metilo, etilo y fenilo así como los respectivos análogos de metilo, etilo y fenilo en los que uno o más hidrógenos se reemplaza(n) por flúor. Lo más preferiblemente R¹, R², R³ y R⁴ son F.

Los ejemplos de alquilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, t-butilo, 2-metilbutilo, n-pentilo, s-pentilo, ciclopentilo, neo-pentilo, n-hexilo, ciclohexilo, neo-hexilo, n-heptilo, cicloheptilo, n-octilo, ciclooctilo, 2-etilhexilo, nonilo y decilo así como los respectivos análogos fluorados en los que uno o más hidrógenos se reemplaza(n) por flúor. Los ejemplos preferidos de alquilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, s-butilo, n-pentilo y n-hexilo así como los respectivos análogos fluorados en los que uno o más hidrógenos se reemplaza(n) por flúor.

X¹ puede seleccionarse del grupo que consiste en O, S, NR⁵ y PR⁵, con R⁵ que se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono, arilo que tiene desde 6 hasta 10 átomos de carbono y arilo que tiene desde 6 hasta 10 átomos de carbono sustituidos con un alquilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono así como alquilo y arilo análogos en los que uno o más hidrógenos se reemplazan por flúor. Lo más preferiblemente X¹ es O.

d puede ser 0 ó 1. Preferiblemente d es 0.

Las unidades de repetición iónicas o ionizables preferidas B pueden representarse por la fórmula general -(CR⁶R⁷)_e-(CR⁸R⁹)_f- en la que R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y e son tal como se definen a continuación,

R⁶, R⁷ y R⁸ son independientemente entre sí seleccionados tal como se definieron anteriormente para R¹, R², R³ y R⁴.

e puede ser 0 ó 1. Preferiblemente e es 1.

R⁹ puede representarse por la fórmula general -(R¹⁰)_f-X² en la que R¹⁰, f y X² son tal como se definen a continuación.

f puede ser 0 ó 1. Preferiblemente f es 1.

X² puede ser -SO₃H o -PO₃H₂. Preferiblemente X² es -SO₃H.

R¹⁰ se representa por la fórmula general -(X³)_g-(R¹¹)_h-(X⁴)_i-(R¹²)_j- con X³, X⁴, R¹¹, R¹², g, h, i y j tal como se definen a continuación.

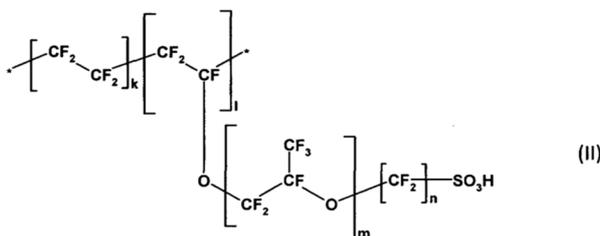
X³ y X⁴ son independientemente entre sí seleccionados del grupo que consiste en O, S, NR⁵ y PR⁵, con R⁵ tal como se definieron anteriormente. Preferiblemente X³ y X⁴ son O.

g, h, i y j pueden independientemente entre sí ser al menos 0 y como máximo de 10, preferiblemente al menos 1 y como máximo de 5.

R¹¹ y R¹² pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en alcandiilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, arileno que tiene desde de uno a 6 hasta 10 átomos de carbono y arileno que tiene desde 6 hasta 10 átomos de carbono sustituidos con un alquilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono así como alquilo y arilo análogos en los que uno o más hidrógenos se reemplaza(n) por flúor.

Los ejemplos de alcandiilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono son metileno (-CH₂-), etanodiilo, n-propanodiilo, i-propanodiilo etc. así como los respectivos análogos en los que uno o más hidrógeno se reemplaza(n) por un flúor.

Particularmente se prefieren ionómeros de fórmula general (II)



en la que k es al menos de 6 y como máximo de 10, l es 1, m es 0 ó 1 y n es al menos de 2 y como máximo de 4. Un ejemplo de un ionómero de ese tipo es Nafion™, que está disponible comercialmente de DuPont.

Los disolventes adecuados pueden seleccionarse del grupo que consiste en agua, éteres de fórmula general R¹³-O-R¹⁴, alcoholes de fórmula general R¹⁵-OH, cetonas de fórmula general R¹⁶-C(=O)-R¹⁷, amidas de fórmula general (R¹⁶)₂NC(=O)-R¹⁷ y cualquier combinación de los mismos, en la que R¹³, R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶ son independientemente entre sí seleccionados de alquilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono y alquilo fluorado que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, y R¹⁷ se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono y alquilo fluorado que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, o R¹³ y R¹⁴ juntos pueden seleccionarse de alcanodiilo que tiene desde 4 hasta 6 átomos de carbono y alcanodiilo fluorado que tiene desde 4 hasta 6 átomos de carbono, o R¹⁶ y R¹⁷ juntos pueden seleccionarse de alcanodiilo que tiene desde 4 hasta 6 átomos de carbono y alcanodiilo fluorado que tiene desde 4 hasta 6 átomos de carbono. Con respecto a R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁷ el término "fluorado" significa que al menos un hidrógeno se reemplaza por flúor.

Ejemplos de éteres particularmente adecuados son dimetiléter, etilmetiléter, dietiléter, butiletiléter, diisopropiléter, tetrahidrofurano, los respectivos análogos fluorados y cualquier combinación de ellos.

5 Ejemplos de alcoholes particularmente adecuados son metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2-metil-1-butanol, 2-metil-2-butanol, 3-metil-1-butanol, 3-metil-2-butanol, los respectivos análogos fluorados y cualquier combinación de ellos. Los ejemplos preferidos son metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, los respectivos análogos fluorados y cualquier combinación de ellos. Los ejemplos lo más preferidos son n-propanol, i-propanol y cualquier combinación de ellos.

10 Ejemplos de cetonas particularmente adecuadas son acetona, 2-butanona (etilmetilcetona), 2-pentanona, 3-pentanona, 2-hexanona, 3-hexanona, 4-hexanona, 2-ocatanona, 3-octanona, 4-octanona, acetofenona, los respectivos análogos fluorados y cualquier combinación de ellos. La cetona lo más preferido es acetona.

Ejemplos de amidas particularmente adecuadas son N,N-dimetilformamida ("DMF") y N,N-dimetilacetamida ("DMAc").

Preferiblemente dicho disolvente comprende agua y un alcohol de fórmula general R¹⁵-OH tal como se definieron anteriormente. Más preferiblemente dicho disolvente consiste en agua y un alcohol de fórmula general R¹⁵-OH tal como se definieron anteriormente.

15 La elección del polímero de electrohilatura no se limita particularmente. En principio todos los polímeros que pueden electrohilarse que se conocen bien por el experto pueden usarse como polímero de electrohilatura. Los ejemplos adecuados de polímeros de electrohilatura pueden seleccionarse del grupo que consiste en poli(ácido acrílico), polimetacrilato, poliamida, poliimida, poliuretano, polibenzimidazol, policarbonato, poliacrilonitrilo, poli(alcohol vinílico), poli(ácido láctico), óxido de polietileno, poliestireno, polianilina, polietileno tereftalato, tereftalato de polibutileno, poli(acrilamida), policaprolactona, poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol co-vinílico-etileno), polisulfona (PSU), poliétersulfona (PES), y cualquier combinación de ellos. Se ha encontrado que este poli(ácido acrílico) proporciona resultados particularmente buenos.

20

25 Se adiciona un polímero de electrohilatura por varios motivos. Por ejemplo, la adición de un polímero de electrohilatura puede usarse para cambiar la viscosidad de la tinta de electrohilatura, que a su vez influye en la formación de fibras en el procedimiento de electrohilatura. La adición de un polímero de electrohilatura también puede ayudar en la mejora de la capacidad de hilatura de una tinta de electrohilatura que de otra manera es difícil la hilatura debido a que sus componentes no se prestan bien a electrohilatura.

30 Las presentes tintas de electrohilatura se preparan mediante mezclado los respectivos componentes de la tinta de electrohilatura durante al menos 1 hora. Tal mezclado puede realizarse por ejemplo mediante molienda de bolas, agitación magnética, agitación mecánica, sacudida, sonicación, homogenización o cualquier método que hace uso de más de uno de ellos. La elección en el método de mezclado puede depender de la naturaleza de las composiciones que van a mezclarse. Por ejemplo puede ser útil mezclar mediante molienda de bolas si el metal soportado sobre el portador está presente en partículas más grandes, que necesitan reducirse en tamaño. La sonicación y agitación magnética y una combinación de ambos, posiblemente varios ciclos intermitentes de repetición de sonicación y agitación magnética han demostrado ser particularmente útiles.

35

La duración del mezclado no se limita particularmente, se proporciona al menos 1 hora, y también puede depender de la naturaleza de la respectiva composición. Por ejemplo la duración del mezclado puede elegirse en el rango de desde una hora hasta una semana o incluso más. Puede ser por ejemplo al menos 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, 9 h, 12 h, 15 h, 18 h, 21 h, 1 día, 2 días, 3 días, 4 días, 5 días, 6 días, 7 días o incluso más. Preferiblemente dicho tiempo de mezclado puede ser al menos 12 h, 15 h, 18 h, 21 h, 1 día, 2 días, 3 días, 4 días, 5 días, 6 días, 7 días o incluso más. Más preferiblemente dicho tiempo de mezclado es al menos de 1 día, 2 días, 3 días, 4 días, 5 días, 6 días, 7 días o incluso más. Incluso más preferiblemente dicho tiempo de mezclado es al menos de 2 días, 3 días, 4 días, 5 días, 6 días, 7 días o incluso más.

40

45 Como una alternativa a temperatura ambiente el mezclado también puede realizarse a temperatura mayor o menor. La elección en temperatura también puede depender de la naturaleza de la respectiva composición que va a mezclarse y por ejemplo puede elegirse basándose en la miscibilidad y/o solubilidad y/o estabilidad térmica de los componentes de la composición que va a mezclarse.

Preferiblemente la tinta de electrohilatura comprende al menos el 1% en peso (por ejemplo al menos el 1% en peso o el 2% en peso o el 3% en peso o el 4% en peso o el 5% en peso) de las fracciones combinadas de metal con portador, ionómero y polímero de electrohilatura, con el % en peso que es relativo al peso total de la tinta de electrohilatura.

50 Preferiblemente la tinta de electrohilatura comprende como máximo el 30% en peso (por ejemplo como máximo del 25% en peso o el 20% en peso o el 19% en peso o el 18% en peso o el 17% en peso o el 16% en peso o el 15% en peso o el 14% en peso o el 13% en peso o el 12% en peso o el 11% en peso o el 10% en peso o el 9% en peso o el 8% en peso) de las cantidades combinadas de metal con portador, ionómero y polímero de electrohilatura, con el % en peso que es relativo al peso total de la tinta de electrohilatura.

55 Preferiblemente la tinta de electrohilatura comprende metal con portador, ionómero y polímero de electrohilatura en una razón de A : B : C, en la que

A es decir metal junto con portador, es al menos de 10 partes y como máximo 80 partes, por ejemplo al menos 12 ó 14 ó 16 ó 18 ó 20 ó 22 ó 24 ó 26 ó 28 ó 30 ó 32 ó 34 ó 36 ó 38 ó 40 ó 42 ó 44 ó 46 ó 48 ó 50 partes, y por ejemplo como máximo de 80 ó 78 ó 76 ó 74 ó 72 ó 70 partes;

5 B es al menos de 1 parte y como máximo de 40 partes, por ejemplo al menos 2 ó 3 ó 4 ó 5 ó 6 ó 7 ó 8 ó 9 ó 10 ó 11 ó 12 ó 13 ó 14 ó 15 partes, y por ejemplo como máximo de 38 ó 36 ó 34 ó 32 ó 30 partes; y

C es como máximo de 50 partes, por ejemplo como máximo de 48 ó 46 ó 44 ó 42 ó 40 ó 38 ó 36 ó 34 ó 32 ó 30 ó 28 ó 26 ó 24 ó 22 ó 20 ó 18 ó 16 ó 14 ó 12 ó 10 ó 8 ó 6 ó 4 ó 2 ó 1,5 ó 1 ó 0,5 ó 0,1 ó 0,01 ó 0,001 partes,

siempre que la suma de A, B y C es 100 partes, con partes que se proporciona en porcentaje en peso relativo al peso total del catalizador (metal con portador), ionómero y polímero de electrohilatura.

10 La tinta de electrohilatura así obtenida se electrohila en el equipo de electrohilatura para obtener la estera fibrosa electrohilada.

15 La preparación de la tinta de electrohilatura va a realizarse como máximo de 12 horas, por ejemplo como máximo de 6 horas, como máximo de 4 horas, como máximo de 2 horas, como máximo de 1,5 horas, como máximo de 1 hora, como máximo de 45 min, como máximo de 30 min, como máximo de 20 min, como máximo de 15 min, como máximo de 10 min, como máximo de 5 min antes de la electrohilatura. El tiempo mínimo entre dicha preparación de la tinta de electrohilatura y la electrohilatura se determina por el tiempo que lleva para transferir la tinta de electrohilatura en el equipo de electrohilatura y empieza la electrohilatura, por ejemplo al menos 10 s, 30 s o 1 min. En general indicado se prefiere que el tiempo entre la preparación de la tinta de electrohilatura (es decir el final del procedimiento de preparación) y el inicio de electrohilatura es tan corto como sea posible.

20 El equipo de electrohilatura usado en la presente invención es un equipo de electrohilatura sin boquilla así denominado. El término "sin boquilla" es para indicar que la tinta de electrohilatura no se hace pasar a través de una aguja.

25 En un procedimiento de electrohilatura sin boquilla la tinta de electrohilatura en general se coloca en un baño, en el que se sumerge un tambor giratorio o alternativamente un electrodo de alambre giratorio. Una capa fina de tinta de electrohilatura se porta por el tambor giratorio o electrodo de alambre y se expone a un campo eléctrico que se establece entre una fuente de alto voltaje y un electrodo de tierra, o una fuente cargada de manera opuesta. Debido al campo eléctrico se generan varios chorros de tinta de electrohilatura y se recogen en una cinta de recogida móvil, que se coloca preferiblemente entre el tambor giratorio o el electrodo de alambre y electrodo de tierra de modo que de cómo resultado una estera fibrosa electrohilada.

30 El procedimiento de electrohilatura sin boquilla y el respectivo equipo se dan a conocer por ejemplo en los documentos WO 2005/024101, WO 2006/131081 y WO 2008/106903, todos asignados a Elmarco S.R.O. (Liberec, Republica Checa), un proveedor comercial de equipo de electrohilatura sin boquilla.

Los parámetros de electrohilatura pueden depender de la naturaleza y propiedades de la tinta de electrohilatura. La determinación de tales parámetros de electrohilatura está, sin embargo, bien dentro de las capacidades del experto.

35 Se prefiere que la distancia entre la superficie del baño (10), en el que se mantiene la tinta de electrohilatura, y la cinta de recogida móvil es al menos de 0,01 m y como máximo de 2 m. Dicha distancia puede ser por ejemplo al menos de 0,05 m o 0,1 m o 0,2 m o 0,3 m o 0,4 m o 0,5 m. Dicha distancia por ejemplo puede ser como máximo de 1,9 m o 1,8 m o 1,7 m o 1,6 m.

40 Se prefiere que el procedimiento de electrohilatura se realice a un voltaje aplicado de al menos 1,0 kV y de como máximo de 200 kV. Dicho voltaje aplicado puede ser por ejemplo al menos 2,0 kV o 3,0 kV o 4,0 kV o 5,0 kV o 10 kV. Dicho voltaje aplicado puede ser por ejemplo como máximo de 150 kV o 100 kV o 90 kV o 80 kV o 70 kV.

En un aspecto de la presente invención, cualquiera de una variedad de soportes o sustratos porosos simples o de multicapas pueden estar dispuestos en la cinta de recogida móvil que va a combinarse con la estera fibrosa electrohilada, formando de ese modo un material compuesto.

45 Los ejemplos de soportes o sustratos porosos simples o de multicapas incluyen, pero no se limitan a, materiales no tejidos hilados, materiales no tejidos soplados por fusión, materiales no tejidos punzonados, materiales no tejidos hidroligados, materiales no tejidos depositados por vía húmeda, materiales no tejidos unidos por resinas, tejidos, tejidos de punto, películas abiertas, papel, y combinaciones de los mismos.

50 La estera fibrosa electrohilada obtenida por el procedimiento de la presente invención puede unirse a un soporte o sustrato poroso. La unión puede realizarse mediante métodos conocidos en la técnica, incluyendo pero sin limitarse a calandrado térmico entre rodillos de corte lisos calentados, unión ultrasónica, y a través de la unión de gases. La unión aumenta la fuerza y la resistencia a la compresión del medio de modo que el medio pueda resistir las fuerzas asociadas con el manejo, formándose en un dispositivo útil, y dependiendo del método de unión usado, puede dar como resultado la adaptación de propiedades físicas tales como espesor, densidad, y el tamaño y forma de los poros.

5 Por ejemplo, puede usarse el calandrado térmico para reducir el espesor y aumentar la densidad y reducir la porosidad del medio de la estera de nanofibra electrohilada, y reducir el tamaño de los poros. Esto a su vez disminuye la velocidad de flujo a través del medio a una dada presión diferencial aplicada. En general, la unión ultrasónica se unirá a un área menor del medio de la estera de nanofibra electrohilada que el calandrado térmico, y por tanto tiene un efecto menor sobre el espesor, densidad y tamaño de poro. Aunque la unión de gases en general tiene un efecto mínimo sobre el espesor, densidad y tamaño de poro, por tanto este método de unión puede ser preferible en aplicaciones en las que se desea mantener la velocidad de flujo de fluido más alta.

10 Cuando se usa el calandrado térmico, se debe tener cuidado de no unir en exceso la estera fibrosa electrohilada, de modo que las nanofibras se funden e ya no retienen su estructura como fibras individuales. En el extremo, el exceso de unión daría como resultado las nanofibras que se funden completamente de modo que se formaría una película. Uno o ambos de los rodillos de corte usados se calienta hasta una temperatura de entre aproximadamente temperatura ambiente, por ejemplo, aproximadamente 25°C, y aproximadamente 300°C. La(s) estera(s) fibrosa(s) y/o soporte o sustrato poroso, puede(n) comprimirse entre los rodillos de corte a una presión que oscila desde aproximadamente 0 libras/pulgadas hasta aproximadamente 1000 libras/pulgadas (178 kg/cm). La(s) estera(s) de nanofibra puede(n) comprimirse a una velocidad de línea de al menos aproximadamente 10 pies/min (3 m/min).

15 Las condiciones del calandrado, por ejemplo, temperatura del rodillo, presión de corte y velocidad de línea, pueden ajustarse para lograr la solidez deseada. En general, la aplicación de mayor temperatura, presión, y/o tiempo de residencia bajo temperatura y/o presión elevada da como resultado una solidez aumentada.

20 Otras etapas mecánicas, tales como extensión, enfriamiento, calentamiento, sinterización, recocido, enrollado, desenrollado, y similares, pueden incluirse opcionalmente en el procedimiento global de formación, conformación y preparación de la estera fibrosa electrohilada según se desea.

25 Por ejemplo, la presente estera fibrosa electrohilada puede extenderse en una única etapa o una pluralidad de etapas según se desea. Dependiendo del método de extensión usado para extender la estera fibrosa electrohilada, la extensión puede ajustar las propiedades físicas de la estera incluyendo espesor, densidad, y el tamaño y forma de los poros formados en la estera. Por ejemplo, si la estera fibrosa electrohilada se extiende en una única dirección (extensión uniaxial), la extensión puede realizarse mediante una única etapa de extensión o una secuencia de etapas de extensión hasta que se alcance la razón de extensión final deseada.

30 De manera similar, si la estera fibrosa electrohilada se extiende en dos direcciones (extensión biaxial), la extensión puede realizarse mediante una única etapa de extensión biaxial o una secuencia de etapas de extensión biaxial hasta que se alcancen las razones de extensión finales deseadas. La extensión biaxial también puede realizarse mediante una secuencia de una o más etapas de extensión uniaxiales en una dirección y una o más etapas de extensión uniaxiales en otra dirección. Las etapas de extensión biaxiales en las que la estera fibrosa electrohilada se extiende simultáneamente en dos direcciones y las etapas de extensión uniaxiales pueden realizarse en secuencia en cualquier orden.

35 Métodos para la extensión de la estera fibrosa electrohilada no se limitan particularmente, y el uso puede hacerse de rameado habitual, laminado, o inflación o una combinación de dos o más de estos. La extensión puede realizarse de manera uniaxial, biaxial, etc. En el caso de extensión biaxial, extensión máquina-dirección y extensión transverso-dirección puede realizarse o bien simultánea o bien sucesivamente.

40 Diversos tipos de aparato de extensión se conocen bien en la técnica y pueden usarse para realizar la extensión de la estera fibrosa electrohilada según la presente invención. La extensión uniaxial se realiza habitualmente mediante la extensión entre dos rodillos en los que el segundo o posterior rodillo gira a una velocidad periférica mayor que el primer o anterior rodillo. La extensión uniaxial también puede realizarse en una máquina de rameado estándar.

45 La extensión biaxial puede realizarse mediante extensión simultáneamente en dos direcciones diferentes en una máquina de rameado. Más comúnmente, sin embargo, la extensión biaxial se realiza por primera extensión de manera uniaxial entre dos rodillos de rotación de manera diferencial tal como se describió anteriormente, seguido por o bien extensión de manera uniaxial en una dirección diferente usando una máquina de rameado o bien por extensión de manera biaxial usando una máquina de rameado. El tipo más común de extensión biaxial es el que las dos direcciones de extensión son aproximadamente en ángulos rectos entre sí. En la mayoría de los casos en los que una lámina continua está siendo extendida, una dirección de extensión es al menos aproximadamente paralela al eje largo de la lámina (dirección de la máquina) y la otra dirección de extensión es al menos aproximadamente perpendicular a la dirección de la máquina y está en el plano de la lámina (dirección transversal).

50 Después de que la estera fibrosa electrohilada ha sido extendida o bien de manera uniaxial o bien de manera biaxial, la estera fibrosa electrohilada porosa extendida de nuevo puede calandrarse. La estera fibrosa electrohilada extendida puede enviarse a un par de rodillos de calandrado calentados que actúa cooperativamente de modo que forma una estera de espesor reducido en comparación con la estera que sale del aparato de extensión. Al regular la presión ejercida por estos rodillos de calandrado junto con la temperatura, el tamaño de poro de la estera fibrosa electrohilada final puede controlarse según se desea, permitiendo de ese modo el ajuste del tamaño de poro promedio.

55 La estera fibrosa electrohilada puede calentarse por cualquiera de una amplia variedad de técnicas antes de, durante, y/o después de la extensión. Los ejemplos de estas técnicas incluyen calentamiento radioactivo tal como el proporcionado

por calentadores infrarrojos disparados a gas o calentados de manera eléctrica, calentamiento convectivo tal como el proporcionado por aire caliente de recirculación, y calentamiento conductivo tal como el proporcionado por contacto con rodillos calentados. Las temperaturas que se miden para fines de control de temperatura pueden variar según el aparato usado y preferencia personal.

5 En general, la temperatura o temperaturas puede(n) controlarse de modo que la estera fibrosa electrohilada se extiende aproximadamente de manera uniforme de modo que las variaciones, si hay alguna, en espesor de la estera extendida están dentro de los límites aceptables y de modo que la cantidad de estera fibrosa electrohilada microporosa extendida fuera de los límites es baja de manera aceptable. Será evidente que las temperaturas usadas para fines de control pueden o no pueden ser cercanas a las de la propia estera fibrosa electrohilada ya que dependen de la naturaleza del aparato
10 usado, las ubicaciones de los dispositivos que miden la temperatura, y las identidades de las sustancias u objetos cuyas temperaturas se miden.

En una posterior etapa las esteras fibrosas electrohiladas, o bien como se obtiene directamente del procedimiento de electrohilatura o bien tratado posteriormente tal como se describió anteriormente, puede usarse como ánodo o cátodo o ambos en un ensamblaje de membrana-electrodo.

15 Una representación esquemática de un ensamblaje (600) de membrana-electrodo, como se usa por ejemplo en una celda de combustible, tal como por ejemplo una celda de combustible de membrana de intercambio de protones, se muestra en la figura 4. Un ensamblaje de membrana-electrodo típico para una celda de combustible comprende dos capas (630a, 630b) de difusión de gas (GDL), con capas (620a, 620b) de electrodo de catalizador adyacente, cátodo y ánodo. En el ánodo, una primera capa de catalizador ayuda en la separación de hidrógeno en protones y electrones. Entonces los protones resultantes se desplazan a través de la membrana (610) de intercambio de protones al cátodo, en el que una segunda capa de catalizador ayuda en la combinación de los protones con oxígeno y electrones para formar agua y calor. En cada lado, tal ensamblaje de membrana-electrodo puede comprender además un dispositivo, tal como por ejemplo una placa de flujo-campo, que dirige hidrógeno al ánodo y el oxígeno al cátodo.

20 Las capas 620a y 620b de catalizador pueden ser iguales o diferentes. En un aspecto de la presente invención tales capas de catalizador comprenden la estera fibrosa electrohilada según la presente invención. Como catalizador de celda de combustible frecuentemente se usa platino.

La membrana (610) de intercambio de protones puede producirse por ejemplo de Nafion™.

Métodos de prueba

30 Método de medición de conductividad: Se midió la conductividad de las muestras de tinta usando un medidor de conductividad Mettler Toledo Seven-Compact equipado con una sonda de conductividad InLab 731. Se colocaron aproximadamente 15 ml de disolución en un frasco de 20 ml y se taparon. Entonces se mantuvieron las muestras en un baño con agua a 25°C durante al menos 30 min para equilibrio de la temperatura. Entonces se sumergió la sonda en el frasco y se recogieron los datos de conductividad de la tinta.

35 Cálculo de carga de platino: Se calculó la carga del catalizador de platino multiplicando el peso de la estera electrohilada (determinado a partir del peso del electrodo antes y después de la electrohilatura) por las fracciones de peso del catalizador de Pt usado en su preparación, y se notificó en $\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$, suponiendo una distribución de partículas de catalizador homogénea dentro de la estera fibrosa.

40 Medición del diámetro de la fibra: Se determinó el diámetro de la fibra tal como sigue: se tomó una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) a 20.000 veces de aumento de cada muestra de estera de nanofibra. Se midieron los diámetros de al menos diez (10) nanofibras claramente distinguibles de cada imagen de SEM, se registraron y se promediaron.

45 Determinación del área de superficie electroquímica: Se determinó el área de superficie electroquímica activa del cátodo de la celda de combustible (electrodo de trabajo) mediante voltametría cíclica *in situ* en un dispositivo de prueba de celda de combustible a 30°C con H_2 y N_2 completamente humidificados que fluye al ánodo y cátodo, respectivamente. Usando un potentiostato VersaSTAT 4 (Princeton Applied Research, Oak Ridge, TN), el voltaje del electrodo de trabajo se cicló desde 0,04 hasta 0,9 V (vs. SHE) a 100 mVs para retirar óxidos de la superficie de la superficie del catalizador, y a 20 mVs para el cálculo del área de la superficie. Se determinó el área de superficie activa integrando los picos de adsorción/desorción de H_2 de la curva, restando la capacitancia de doble capa, y promediando para obtener la densidad de la carga de adsorción de hidrógeno (q_{H} , Coulomb/ cm^2). Se calcula el área de superficie activa a partir de la siguiente ecuación:
50

$$ESA\left(\frac{m_{\text{Pt}}^2}{g_{\text{Pt}}}\right) = \frac{q_{\text{H}}}{\Gamma \cdot L}$$

en la que Γ es la carga requerida para reducir una monocapa de protones en una superficie de Pt lisa ($\Gamma = 210 \mu\text{C}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$), y L es la carga del catalizador del electrodo, en $\text{g}_{\text{Pt}}/\text{m}^2_{\text{electrodo}}$.

5 Evaluación del rendimiento de la celda de combustible: Se evaluó el rendimiento de una única celda en una celda de combustible de hidrógeno/aire (5 cm^2 MEA) conectada a un banco de pruebas 850E de Scribner Associates, Inc. (Southern Pines, NC). Se mantuvo la temperatura de la célula a 80°C sin contrapresión, con flujos de gas reactivo de 125 sccm de H_2 en el ánodo y 500 sccm de air en el cátodo, tanto en 80°C como la RH al 100% (% de humedad relativa). Se obtuvieron las curvas de polarización mediante voltaje de barrido desde 0,2 V hasta voltaje de circuito abierto, con un minuto de equilibrio entre los registros.

Ejemplos

10 Los siguientes ejemplos no limitativos son para ilustrar adicionalmente las ventajas de la presente invención.

Ejemplo 1 - Preparación de tintas de electrohilatura (Procedimiento general)

Se prepararon tintas de electrohilatura que comprenden aproximadamente el 63% en peso de Pt/C, el 22% en peso de ionómero, y el 15% en peso de poli(ácido acrílico) en alcohol/agua disolvente, con el % en peso relativo al peso total de la tinta, mediante un método de mezclado similar a lo dado a conocer en J. Electrochem. Soc. 2013, 160(8), F744-F749.

15 Se mezclan una cantidad de catalizador y una cantidad de agua desionizada para un total de 90 minutos mediante sonicación intermitente y agitación magnética. Se añade una cantidad de ionómero a la mezcla de catalizador, formando una tinta, seguido por iteraciones de sonicación y agitación magnética. Finalmente, se añaden la disolución de polímero de electrohilatura e isopropanol a la tinta. Se continúa la agitación magnética durante aproximadamente dos días.

Ejemplo 2 - Electrohilatura método (Procedimiento general)

20 Se realizó electrohilatura en un instrumento NS LAB200, (Elmarco s.r.o. Liberec, CZ), una unidad de electrohilatura equipada con una bandeja de volumen bajo (aprox. 25 ml), un electrodo giratorio de alambre giratorio y un electrodo de recogida de alambre. Se produjeron las esteras fibrosas electrohiladas estáticamente en las que el espesor de la muestra se determina mediante un tiempo de hilatura. Como un sustrato se usaron materiales no tejidos convencionales para muestras de SEM (es decir Hirose), y se usaron capas de difusión de gas para prueba de rendimiento de celda de combustible.

Ejemplo 3 - Preparación de ensamblaje de membrana-electrodo (Procedimiento general)

30 Se dispusieron dos electrodos de difusión de gas (GDE), que consisten en papel carbón en capas, una capa microporosa y una capa de catalizador, con capas de catalizador orientadas hacia adentro, en cualquiera de los lados de una membrana Nafion™ 211. Se dispuso el ensamblaje de membrana-electrodo entre láminas de polímero de alta-temperatura, con áreas abiertas un poco más grandes que el tamaño del electrodo, entre placas de aluminio. Entonces se prensó el caliente el ensamblaje entero a 140°C y 1,6 MPa durante 1 minuto en una prensa hidráulica de mesa Carver (n.º 3912, Carver Inc., Wabash, EN, EE.UU.).

Ejemplo 4

35 Se preparó una tinta de electrohilatura según el método de mezclado del ejemplo 1 con el 40% en peso de platino sobre negro de carbón (polvo de catalizador HiSpec™ 4000 Pt/C, Johnson Matthey Plc, London, R.U.) primero se mezcló con agua desionizada, luego con resina de intercambio iónico Nafion™ (D2021 el 20% de ionómero en alcohol/agua, DuPont, Wilmington, DE) con agitación intermitente y sonicación. Entonces se añadió una disolución de polímero de electrohilatura que comprende poli(ácido acrílico) que tiene un peso molecular promedio Mw de 450 kDa (Sigma-Aldrich Corp., St. Louis, MO). La razón en peso de Pt/C : Nafion™ : PAA en la tinta de electrohilatura fue 63 : 22 : 15, y el polímero total y el contenido de catalizador de la suspensión de tinta fue del 14% en peso.

Después de la adición del polímero de electrohilatura, se agitó la tinta en un agitador magnético durante un total de 4 días. Durante estos 4 días se tomaron muestras a 20 horas, 47 horas, 69 horas y 91 horas de agitación para la medición de la viscosidad y para la electrohilatura sin boquilla, con la muestra tomada a 69 horas también electrohilada desde una aguja (véase el ejemplo 5 a continuación).

45 Para la electrohilatura sin boquilla se vertieron 20 ml de la muestra de tinta respectiva en el baño de electrohilatura y se hilaron en el sustrato no tejido usando un electrodo giratorio de 4 alambres en un campo eléctrico nominal de 40 kV con una distancia de 100 cm entre la superficie del baño de electrohilatura y el sustrato. No fue posible obtener ninguna fibra de las muestras tomadas a 20 horas y 47 horas de agitación. Sólo se pudo obtener una cantidad de fibras muy pequeña de las muestras tomadas a 69 horas y 91 horas debido a la quema de fibras durante el procedimiento de electrohilatura.

50 Ejemplo 5 (comparativo)

Para electrohilatura a partir de una aguja también se sometió a electrohilatura la muestra de tinta del ejemplo 4 tomada a 69 horas de agitación en un aparato de electrohilatura NS LAB 200 S (Elmarco s.r.o. Liberec, CZ) que se ha renovado con una bomba de jeringuilla (Fischer Scientific, Waltham, MA) y una aguja metálica para la hilatura. La posible diferencia

entre la aguja metálica y el electrodo de recogida fue aproximadamente 17,0 kV y la distancia del hilador al colector y la velocidad de flujo de la tinta fueron aproximadamente 10 cm y 0,6 ml/h, respectivamente. El sustrato de recogida usado fue un sustrato no tejido liso adquirido de Hirose Paper Manufacturing Co., Ltd, Tosa-City, Kochi, Japón, número de pieza n.º HOP-60HCF. La figura 1 muestra una imagen de SEM de las fibras de electrohilatura recogidas. Tal como puede observarse en la figura, se obtuvieron nanofibras uniformemente decoradas, lisas demostrando que se escaló la tinta con éxito a un volumen mayor.

Ejemplo 6

Se preparó una tinta de electrohilatura tal como se describe en el ejemplo 4 con la diferencia que se redujeron el polímero total y el contenido del catalizador de la suspensión de tinta hasta aproximadamente el 8% en peso.

Se cortó una capa de difusión de gas de papel carbón hidrofobizada con un recubrimiento microporoso (Sigracet 25BC con un espesor promedio de 235 μm y un peso de área promedio de 86 g/m^2 , SGL Group, Wiesbaden, Alemania) en 5 cm^2 y se montó en un sustrato no tejido liso (número de pieza n.º HOP-60HCF, Hirose Paper Manufacturing Co., Ltd, Tosa-City, Kochi, Japón).

Para la electrohilatura sin boquilla se vertieron 20 ml de la tinta de electrohilatura en el baño de electrohilatura y se sometió a hilatura en el sustrato no tejido usando un electrodo giratorio de 4 alambres en campo eléctrico nominal de 40 kV con una distancia de 100 cm entre la superficie del baño de electrohilatura y el sustrato. Fue posible producir nanofibras sin la quema de fibra. Se ajustó la carga de platino de la estera fibrosa electrohilada en el electrodo mediante la duración de la electrohilatura y se calculó a partir del peso total de la estera fibrosa electrohilada, tal como se describe en los métodos de prueba anteriormente. La figura 2 muestra la carga de platino en la estera fibrosa electrohilada en función del tiempo de hilatura.

Ejemplo 7

Se produjo un ensamblaje de membrana-electrodo según el método general del ejemplo 3 anterior usando dos esteras fibrosas electrohiladas del ejemplo 6 como electrodos. Las cargas de platino calculadas fueron 0,109 $\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ para el ánodo y 0,101 $\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ para el cátodo. Se recogieron los datos de rendimiento para el ensamblaje de membrana-electrodo en una celda de combustible de hidrógeno/aire a 80°C y la humedad relativa al 100% sin ninguna contrapresión. La figura 3 muestra un gráfico de polarización de celda de combustible de hidrógeno/aire para el ensamblaje de membrana-electrodo producido a partir de la tinta preparada en el ejemplo 6, es decir con la suspensión de tinta que tiene un polímero total y contenido de catalizador de aproximadamente el 8% en peso. Tal como se muestra el ensamblaje de membrana-electrodo entregó aproximadamente 695 mA/cm^2 a 0,65 V con una densidad de potencia máxima de más de 560 mW/cm^2 .

Los presentes ejemplos proporcionan evidencia de que el presente procedimiento permite una ampliación de la producción de esteras fibrosas electrohiladas que en términos generales comprenden un metal soportado sobre un portador, y más particularmente platino sobre carbón, conduciendo de ese modo a una reducción en el tiempo de fabricación para los electrodos de ensamblajes de membrana-electrodo como se usan por ejemplo en celdas de combustible. Los resultados también muestran que el rendimiento de las celdas de combustible producidos según el presente procedimiento es comparable al de las celdas de combustible que comprenden electrodos con esteras fibrosas electrohiladas con agujas. Sin querer restringirse a ninguna teoría, la similitud en el rendimiento parece una indicación de que las morfologías de las nanofibras electrohiladas producidas según el presente procedimiento y de las esteras electrohiladas con agujas pueden considerarse básicamente muy similares. Sin embargo, se observa que los ensamblajes de membrana-electrodo producidos según la presente invención muestran estabilidad mejorada en las respectivas pruebas de estabilidad para celdas de combustible, tales como por ejemplo la prueba de FCCJ.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de una estera fibrosa electrohilada, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de
- 5 (a) preparar una tinta de electrohilatura que comprende metal soportado sobre un portador, un ionómero, un polímero de electrohilatura y un disolvente mediante mezclado, en el que la duración del mezclado es al menos de 1 hora; y
- (b) electrohilar en un equipo de electrohilatura dicha tinta de electrohilatura para obtener la estera fibrosa electrohilada, en la que la etapa (b) se realiza mediante electrohilatura sin boquilla.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el metal se selecciona del grupo que consiste en Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, lantánidos, actínidos y cualquier combinación de los mismos.
- 10 3. Procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el portador se selecciona del grupo que consiste en carbono, sílice, metal óxidos, haluros de metal y cualquier combinación de los mismos.
4. Procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el mezclado en la etapa (a) se realiza mediante sonicación, agitación, molienda de bolas, homogenización o una combinación de todos.
- 15 5. Procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el ionómero comprende unidades de repetición eléctricamente neutras y unidades repetidas ionizadas o ionizables.
6. Procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente se selecciona del grupo que consiste en agua, alcoholes, cetonas, éteres, amidas y cualquier combinación de los mismos.
- 20 7. Procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el equipo de electrohilatura comprende dos electrodos, la distancia entre la cual es al menos de 0,01 m y como máximo de 2 m.
8. Procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que la electrohilatura se realiza con un voltaje aplicado de al menos 1,0 kV y de como máximo 200 kV.
9. Procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que la tinta de electrohilatura comprende al menos el 1% en peso y como máximo el 30% en peso de las cantidades combinadas de metal con portador, ionómero y polímero de electrohilatura, con el % en peso que es relativo al peso total de la tinta de electrohilatura.
- 25 10. Procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que la tinta de electrohilatura comprende al menos el 1% en peso y como máximo el 15% en peso de las cantidades combinadas de metal con portador, ionómero y polímero de electrohilatura, con el % en peso que es relativo al peso total de la tinta de electrohilatura.
- 30 11. Procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que la tinta de electrohilatura comprende al menos el 1% en peso y como máximo el 12% en peso de las cantidades combinadas de metal con portador, ionómero y polímero de electrohilatura, con el % en peso que es relativo al peso total de la tinta de electrohilatura.
12. Procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que la tinta de electrohilatura comprende el metal con portador, el ionómero y el polímero de electrohilatura en una razón de A : B : C con A siendo al menos 10 partes y como máximo 80 partes, B siendo al menos 1 parte y como máximo 40 partes y C siendo como máximo 50 partes, con la suma de A, B y C siendo 100 partes, con partes que son proporcionadas como partes en peso.
- 35 13. Procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento comprende además la etapa de
- (c) usar dicha estera fibrosa electrohilada como ánodo o cátodo o ambos en un ensamblaje de membrana-electrodo.

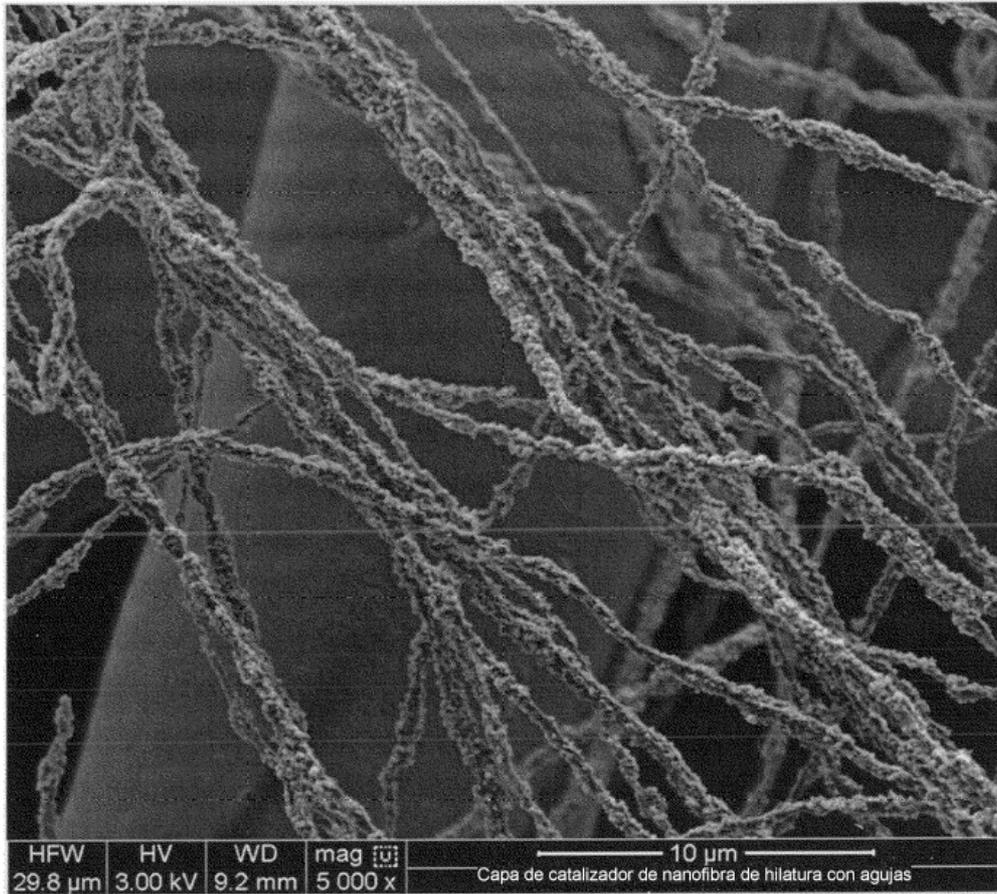


Figura 1

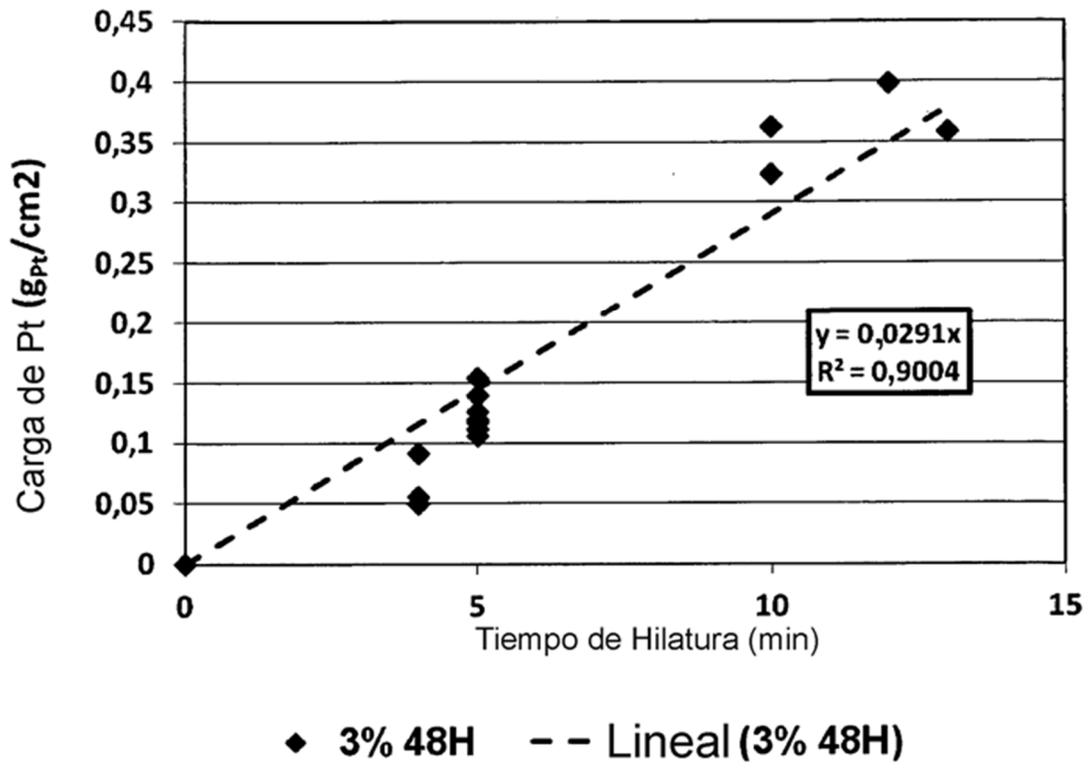


Figura 2

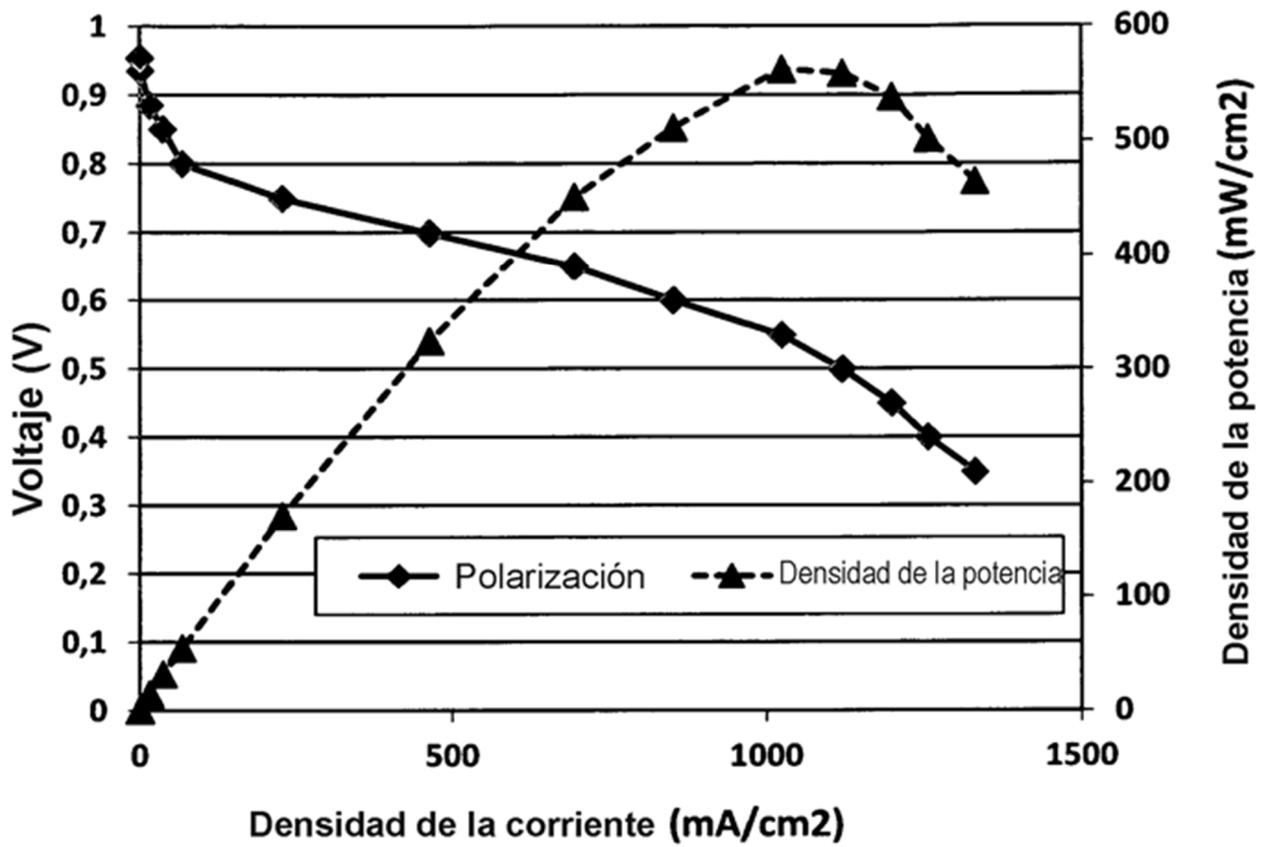


Figura 3

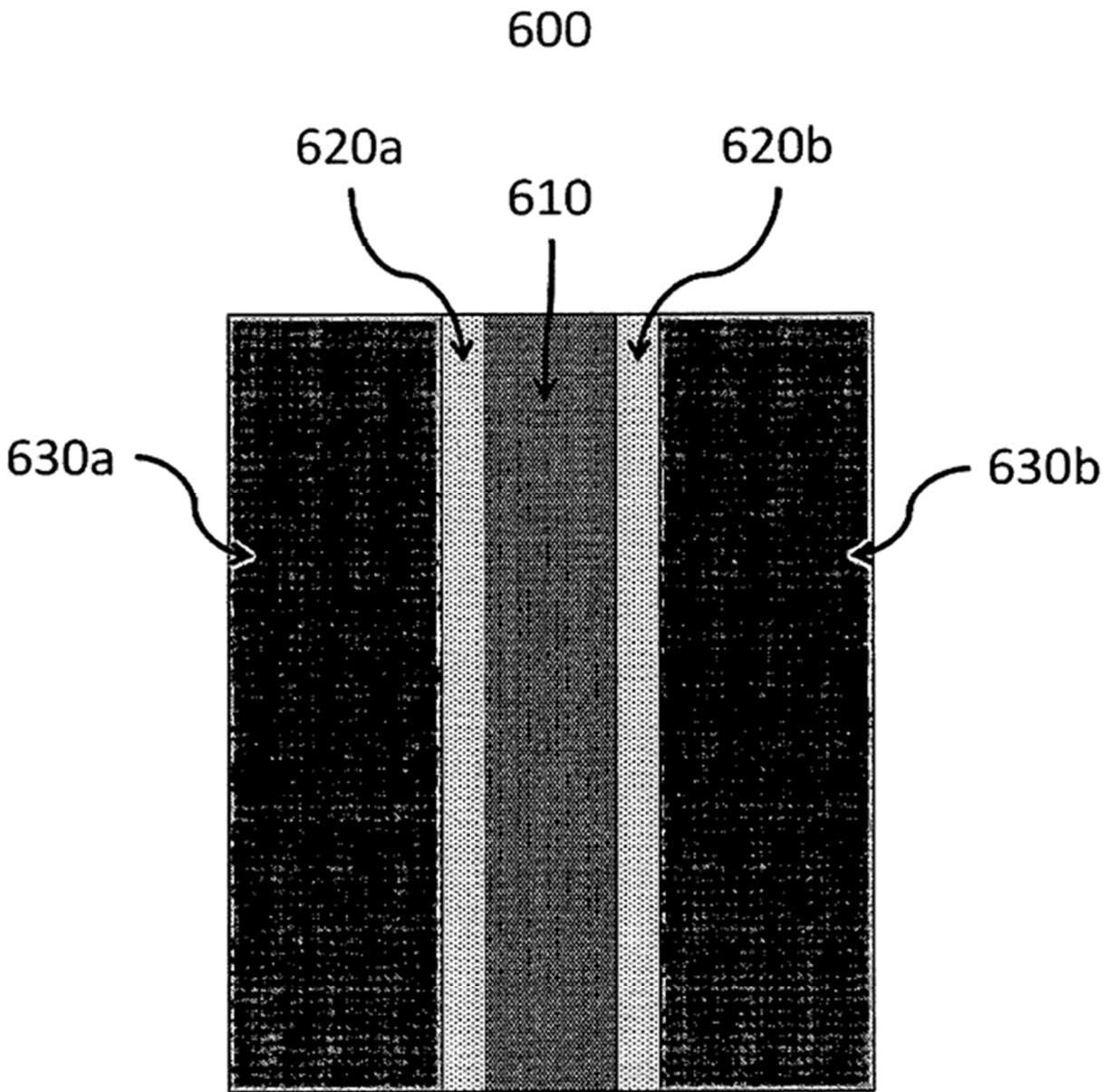


Figura 4