

HOJA TECNICA



(19)

I.N.P.I.
REPUBLICA ARGENTINA

(10) PUBLICACION N°: AR

(21) SOLICITUD N°:

(51) INT. CL.:

(12) ☒ PATENTE DE INVENCION

☐ MODELO DE UTILIDAD

(22) FECHA PRESENTACION:

(30) DATOS PRIORIDAD:

(41) FECHA PUBLICACION SOLICITUD:
BOLETIN N°:

(61) ADICIONAL A:

(62) DIVISIONAL DE:

(71) SOLICITANTE(S): **Comisión Nacional de Energía Atómica**

(72) INVENTOR(ES): Federico Andrés Viva, Mariano Martín Bruno, Horacio Roberto Corti, Liliana Díaz, Matías Lozano.

(74) AGENTE: 1812

(83) DEPOS. MICROORGANISMOS:

(54) TITULO DE LA INVENCION: **MÉTODO DE PREPARACIÓN DE MEMBRANA POLIMÉRICA DE INTERCAMBIO DE PROTONES**

(57) RESUMEN:

La invención se refiere a un método para la preparación de membranas poliméricas de intercambio de protones, más específicamente membranas poliméricas correspondientes a familias de polímeros como ser los polibenzimidazoles o polímeros del ácido perfluorosulfónico.

La aplicación principal del método de la invención es en la preparación de membranas de bajo espesor (entre 40 y 200 μm) para celdas de combustibles en la preparación del ensamblado electrodo-membrana.

El método se basa en la formación de la membrana a partir de un aerosol que permite la preparación de las mismas con tamaños y espesores deseados pudiendo estos ser altamente controlables si se utilizan soluciones muy diluidas de polímeros de la familia de los polibenzimidazoles o polímeros del ácido perfluorosulfónico.

El método comprende dos primeras etapas de preparación de la solución del polímero y la preparación del sustrato, siguiendo luego con las dos etapas novedosas de la preparación del dispositivo de pulverización y de la aplicación del aerosol del polímero. Finalmente, las últimas dos etapas son de común aplicación a la preparación de membranas poliméricas y constan de la remoción de la membrana del sustrato y del almacenamiento de la membrana.

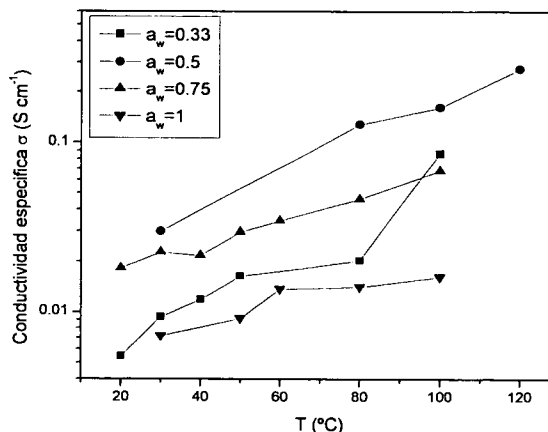


FIGURA MAS REPRESENTATIVA N°1

Memoria Descriptiva de la Patente de Invención

denominada

**“MÉTODO DE PREPARACIÓN DE MEMBRANA
POLIMÉRICA DE INTERCAMBIO DE PROTONES.”**

Solicitada por

Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), residente en
Av. del Libertador 8250, Capital Federal, República Argentina.

Inventores: Federico Andrés Viva
Mariano Martín Bruno
Horacio Roberto Corti
Liliana Díaz
Matias Lozano

Por el plazo de 20 años

La presente invención se refiere a un método para la preparación de membranas poliméricas de intercambio de protones.

El método consiste más específicamente en la preparación de membranas poliméricas correspondientes a familias de polímeros como ser los polibenzoimidazoles o polímeros del ácido perfluorosulfónico. La técnica también puede ser aplicada a otros polímeros como ser los polímeros de las familias de las polibenzoxazina, polieterimidaz, polifenilensulfuro, polisulfonas, polietersulfonas, polietercetona, polieteretercetona, y polifenilquinoxalinas entre otras. El requerimiento para aplicar el método al polímero es la buena solubilización del mismo en el solvente más adecuado para dicho polímero. Esta técnica permite un control muy preciso del tamaño y el espesor de las membranas obtenidas.

La aplicación principal del método de la invención es en la preparación de membranas de bajo espesor (entre 40 y 200 μm) para celdas de combustibles. Específicamente, estas membranas pueden ser utilizadas en la preparación del ensamblado electrodo-membrana.

Aplicaciones secundarias en la que estas membranas podrían ser utilizadas son: electrolizadores de membrana, membrana para diálisis, desalinización y purificación de gases.

La celda de combustible es un dispositivo para la generación de energía eléctrica a través de un proceso redox entre un combustible como puede ser hidrógeno, metanol, ácido fórmico, etanol u otro y un comburente (oxígeno). Las celdas de combustible se diferencian de acuerdo al electrolito conductor, de tal forma existen las celdas de ácido fosfórico, óxido sólido, carbonato fundido y electrolito polimérico. Estas celdas comparten el mismo principio básico de funcionamiento pero difieren en el tipo de combustible usado, temperatura de trabajo, catalizador y, como se menciona arriba, el electrolito. Las celdas de combustible de electrolito polimérico son dispositivos que contienen como medio electrolítico, es decir como medio de transporte de iones, una membrana

polimérica. Para que dicho polímero pueda ser utilizado en una celda de combustibles debe tener alta conductividad protónica en el caso de una celda ácida, baja permeabilidad al hidrógeno y oxígeno gaseosos y a compuestos como el metanol en el caso de celdas alimentadas con este alcohol, y ser estable a la temperatura de operación.

Entre los polímeros adecuados para ser utilizados como electrolito en una celda de combustible se pueden mencionar el ácido poliperfluorosulfónico cuya forma más conocida se comercializa bajo el nombre de Nafion (Du Pont, USA). El polibenzimidazol (PBI, Celazole® de Hoechst Celanese) es otro polímero cuya preparación en forma de membrana microporosa se describe en la patente U.S. Pat. No. 5.091.087. El PBI puede ser sulfonado (U.S. Pat. No. 4.814.399), fosfonado (U.S. Pat. No. 5.599.639) o dopado con un ácido fuerte (U.S. Pat. No. 5.525.436 y Journal of Electrochemical Society Vol.142 (1995), L21-L23) de manera que la membrana polimérica se transforma en un conductor protónico en un rango de temperatura que va desde temperatura ambiente hasta 200 °C. Este polímero puede ser utilizado como electrolito para celdas de combustible que utilizan combustibles tales como hidrógeno, metanol, trimetoximetano y ácido fórmico. El poli [2,5-benzimidazol] (ABPBI) es una alternativa al polibenzimidazol para la preparación de membranas con propiedades térmicas y conductoras similares al PBI.

El método tradicional para la preparación de membranas es el conocido como "tape casting" en donde por medio de una espátula, del tipo Dr. Blade, se esparce una solución de polímero sobre una superficie y al secar la solución se obtiene la membrana. El método tiene como desventaja no ser aplicable a cualquier polímero, por ejemplo en el caso del ABPBI, por ser soluble en pocos solventes, por la dificultad de obtener soluciones concentradas del polímero ABPBI, y por características del mismo no es posible esparcirlo homogéneamente y obtener membranas de espesores y tamaños deseados. El método de "tape casting" es un método conocido en el estado del arte.

Otro método de preparación de membranas poliméricas y sobre el cual existen patentes (ej. U.S. Pat No 5.091.087) es a partir del prensado del polímero en polvo a temperaturas entre 400 y 450 °C. Este método de preparación de membranas implica la obtención del polímero en polvo luego de la síntesis y la necesidad de una prensa calefaccionada con un límite alto de temperatura.

Por el contrario, el método de la invención se basa en la formación de la membrana a partir de un aerosol que permite la preparación de las mismas con tamaños y espesores deseados pudiendo estos ser altamente controlables si se utilizan soluciones muy diluidas de polímeros de la familia de los polibenzoimidazoles o polímeros del ácido perfluorosulfónico. Este método presenta como una de las ventajas la utilización de cualquier sustrato que sea adecuado para el depósito del aerosol del polímero a ser usado en la membrana y un dispositivo pulverizador.

Se realiza a continuación la enumeración de las etapas del método de preparación de membrana polimérica de la invención para una mejor descripción del desarrollo de la misma.

- a) PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DEL POLÍMERO.
- b) PREPARACIÓN DEL SUSTRATO.
- c) PREPARACIÓN DEL DISPOSITIVO DE PULVERIZACIÓN.
- d) APLICACIÓN DEL AEROSOL DEL POLIMERO
- e) REMOCIÓN DE LA MEMBRANA DEL SUSTRATO.
- f) ALMACENAMIENTO DE LA MEMBRANA.

Las etapas a, b, e y f se realizan por cualquier forma conocida por lo tanto son comunes a otros métodos de preparación de membrana. La novedad de la presente invención es la incorporación de las etapas c y d a fin de lograr las mejoras mencionadas.

A fin de una mejor comprensión de la presente invención se explican a continuación los dibujos adjuntos a los cuales se hacen referencia y ejemplos de aplicación de la invención.

La Figura 1 presenta la curva de tensión (MPa) vs deformación obtenida a partir de los ensayos de tracción para una membrana obtenida por el método presentado en la presente patente siguiendo la norma ASTM D-638.

La Figura 2 representa las curvas de conductividad eléctrica específica ($S\ cm^{-1}$) a distintas temperaturas y actividades de agua (a_w) ($a_w=HR/100$) para una membrana obtenida por el presente método de la invención.

La Figura 3 presenta los valores de coeficiente de permeación ($cm^2\ s^{-1}$) al metanol expresado en forma logarítmica vs temperatura expresado como $1000/T$ (K^{-1}) para una membrana obtenida por el presente método de la invención.

A fin de una mejor comprensión de la presente invención y mayor entendimiento de las ventajas comentadas, más las que los entendidos en la especialidad podrán agregar, se realiza a continuación la descripción detallada del método de preparación de membrana polimérica de la presente invención, que comprende las siguientes etapas:

a) PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DEL POLÍMERO.

Se disuelve el polímero a utilizar para preparar la membrana en el solvente más adecuado para dicho fin. De ser necesario se calienta agita o sónica para facilitar la disolución. La solución resultante se filtra de ser necesario, por ejemplo con una malla de acero inoxidable, para remover partículas sin disolver.

b) PREPARACIÓN DEL SUSTRATO.

El sustrato a utilizar donde será aplicado el aerosol de la membrana debe ser de un material que presente la adhesión adecuada para cada polímero en particular. Entre los sustratos de posible utilización para este fin se encuentran

vidrio, carbón, acero inoxidable, aluminio y otros. El mismo debe estar libre de suciedad y partículas por lo cual se lo limpia profundamente con algún solvente orgánico, como ser metanol, etanol, acetona u otros. Las dimensiones del sustrato serán preestablecidas de acuerdo al tamaño de la membrana que se quiera obtener.

c) PREPARACIÓN DEL DISPOSITIVO DE PULVERIZACIÓN.

Se utiliza un dispositivo o pistola pulverizadora previamente sometida a limpieza con algún solvente orgánico como ser metanol, etanol, acetona u otros. Como gas de arrastre se utiliza un gas limpio y libre de humedad como ser nitrógeno, argón, helio o aire seco. La presión del gas dependerá de las especificaciones del dispositivo utilizado para la pulverización. Se carga en el pulverizador una cantidad de solución del polímero determinada de acuerdo al tamaño y espesor de la membrana a preparar.

d) APLICACIÓN DEL AEROSOL DEL POLIMERO.

El aerosol se aplica sobre el sustrato por medio de la pistola pulverizadora con movimientos homogéneos lineales y de forma transversal, manteniendo una distancia de entre 5 y 10 cm entre el sustrato y el dispositivo y con un flujo de solución de aplicación constante obteniendo la uniformidad del espesor final de la membrana.

e) REMOCIÓN DE LA MEMBRANA DEL SUSTRATO.

La membrana obtenida se deja reposar un tiempo no menor a 30 minutos sobre el sustrato antes de removerla de éste. Para la remoción se sumerge el sustrato con la película de polímero adherida en un baño de agua. La membrana se despegará fácilmente y flota sobre el agua, de donde se retira.

f) ALMACENAMIENTO DE LA MEMBRANA.

Posterior al desprendimiento de la membrana del sustrato, esta ya se encuentra en agua con lo cual se la puede almacenar en la misma o puede ser

lavada y secada para almacenarla o también someterla a un preacondicionamiento, de acuerdo al polímero que se haya utilizado, para su uso inmediato en la aplicación específica.

Para mayor aclaración de la presente invención, y la manera que la misma ha de ser llevada a la práctica, se explica a continuación un ejemplo de realización del método de la invención con ABPBI como polímero a utilizar para preparar la membrana. En el ejemplo se prepara una membrana de poli [2,5-benzimidazol] (ABPBI) de espesores de 40 – 50 – 75 – 85 y 120 micrones (μm), muy uniformes y con buenas propiedades mecánicas.

La síntesis del poli [2,5-benzimidazol] (ABPBI) se realiza a través de una condensación del monómero 3,4-acido diaminobenzoico (DABA) en ácido polifosfórico (PPA) siguiendo procedimientos ya conocidos.

El polímero resultante se separa del resto de la mezcla de reacción por inmersión en agua, se remueve el polímero sólido, se muele y lava con agua destilada. Luego se introduce el polímero en polvo en una solución acuosa de NaOH al 10% con la cual se deja en contacto durante 20 horas, con agitación para eliminar el ácido polifosfórico remanente y nuevamente se lava hasta que se obtiene un pH neutro. Finalmente se seca a 90 °C y se conserva en forma de pastillas para la posterior disolución.

a) PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DEL POLÍMERO.

Para la obtención de las membranas se preparó una solución de ABPBI – NaOH – Etanol (2% - 2% - 96% p/p respectivamente) Dicha solución se obtuvo luego de 48 horas de agitación y reflujo en un balón de vidrio. La solución resultante se filtro con una malla de acero inoxidable, para remover partículas sin disolver.

b) PREPARACIÓN DEL SUSTRATO.

Como sustrato se utilizó un vidrio de borosilicato plano de 20 x 20 cm de lado, previamente lavado con etanol 96%.

c) PREPARACIÓN DEL DISPOSITIVO DE PULVERIZACIÓN.

Como pistola pulverizadora se utilizó un aerógrafo Badger serie 200. El mismo se lavó con agua y posteriormente con metanol 96%. Como gas de arrastre se utilizó directamente nitrógeno de tubo sin filtro intermedio. Se cargó en el pulverizador una cantidad de solución del polímero calculada de acuerdo al espesor de membrana requerido y a la superficie del sustrato, por ejemplo para la membrana de 40 μm de espesor y 10 x 10 cm de lado se cargó la pistola pulverizadora con 15 cm^3 de la solución del polímero.

d) APLICACIÓN DEL AEROSOL DEL POLIMERO.

El aerosol se aplicó sobre el sustrato con movimientos homogéneos lineales y de forma transversal, manteniendo una distancia de entre 5 y 10 cm entre el sustrato y el dispositivo pulverizador. El flujo de solución pulverizada se mantuvo constante manteniendo la presión de salida del tubo de nitrógeno, de modo de asegurar una buena uniformidad del espesor final de la membrana.

e) REMOCIÓN DE LA MEMBRANA DEL SUSTRATO.

La membrana obtenida se dejó reposar 30 minutos sobre el sustrato antes de removerla del mismo. Para la remoción se sumergió el sustrato, con la película de polímero adherida, en un baño de agua donde la película se despegó por sí sola sin necesidad de ninguna acción mecánica. La membrana obtenida fue de unos 10x10 cm de lado y un espesor promedio de 60 μm .

f) ALMACENAMIENTO DE LA MEMBRANA.

La membrana se almacenó en una solución de ácido fosfórico concentrado (entre 10 a 14 moles/litro) para dar lugar al dopado de la misma.

Siguen 9 reivindicaciones en página 9-.

REIVINDICACIONES

Habiendo descripto y determinado la naturaleza y alcance de la presente invención, y la manera que la misma ha de ser llevada a la práctica, se declara lo que se reivindica como invención y de propiedad exclusiva:

1) Método de preparación de membranas poliméricas de intercambio de protones para diversos usos, donde se realiza previamente las etapas de preparación de la solución del polímero y de preparación del sustrato, caracterizado porque luego de dichas etapas se realizan las siguientes etapas:

- a. Preparación del dispositivo de pulverización: se carga el pulverizador con la cantidad de solución del polímero determinada por el tamaño y espesor de la membrana a preparar.
- b. Aplicación del aerosol del polímero: se aplica el aerosol sobre el sustrato por medio del dispositivo de pulverización se lo deja reposar un tiempo no menor a 30 minutos.

2) Método de preparación de membranas poliméricas de intercambio de protones para diversos usos, según la reivindicación 1, caracterizado porque en dicha etapa de preparación del dispositivo de pulverización el gas de arrastre es un gas limpio y seco.

3) Método de preparación de membranas poliméricas de intercambio de protones para diversos usos, según la reivindicación 1, caracterizado porque en dicha etapa de aplicación del aerosol del polímero la distancia entre el sustrato y el dispositivo de pulverización se encuentra dentro del rango de 5 y 10 cm.

4) Método de preparación de membranas poliméricas de intercambio de protones para diversos usos, según cualquiera de las reivindicaciones, caracterizado porque luego de dicha etapa de aplicación del aerosol del polímero se realiza la etapa de remoción de la membrana del sustrato donde se sumerge el sustrato con la película de polímero adherida en un baño de agua de donde se retira la membrana por flotación de la misma al desprenderse del sustrato.

5) Método de preparación de membranas poliméricas de intercambio de protones para diversos usos, según la reivindicación 4, caracterizado porque luego de dicha etapa de remoción de sustrato se realiza la etapa de almacenamiento de la membrana.

6) Método de preparación de membranas poliméricas de intercambio de protones para diversos usos, según la reivindicación 4, caracterizado porque es aplicado para preparar membranas de espesor entre 40 y 200 μm para celdas de combustibles.

7) Método de preparación de membranas poliméricas de intercambio de protones para diversos usos, según la reivindicación 4, caracterizado porque es aplicado para preparar membranas de electrólisis, diálisis, desalinización y purificación de gases.

8) Método de preparación de membranas poliméricas de intercambio de protones para diversos usos, según cualquiera de las reivindicaciones, caracterizado porque en dicha etapa previa de preparación de la solución del polímero dicho polímero se encuentra dentro de la familia de los polímeros polibenzoimidazoles.

9) Método de preparación de membranas poliméricas de intercambio de protones para diversos usos, según cualquiera de las reivindicaciones,

caracterizado porque en dicha etapa previa de preparación de la solución del polímero dicho polímero se encuentra dentro de la familia de los polímeros del ácido perfluorosulfónico.



Ing. Jorge Aníbal FERNANDEZ
JEFE DEPARTAMENTO
PROPIEDAD INTELECTUAL
Gcla. PLANIFICACION, COORDINACION Y CONTROL
Comisión Nacional de Energía Atómica

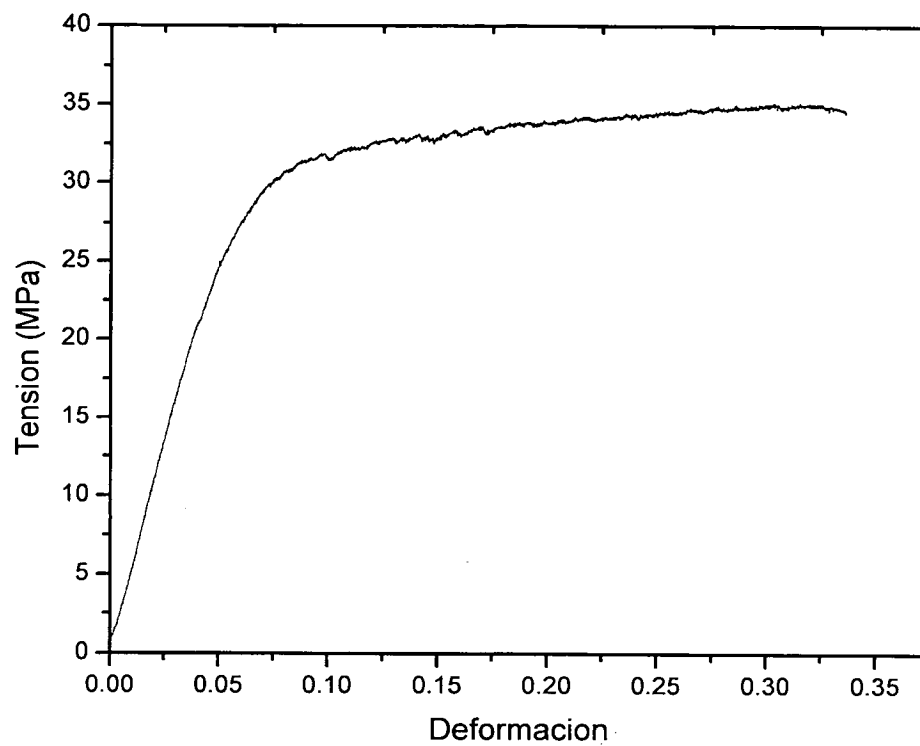


Figura 1

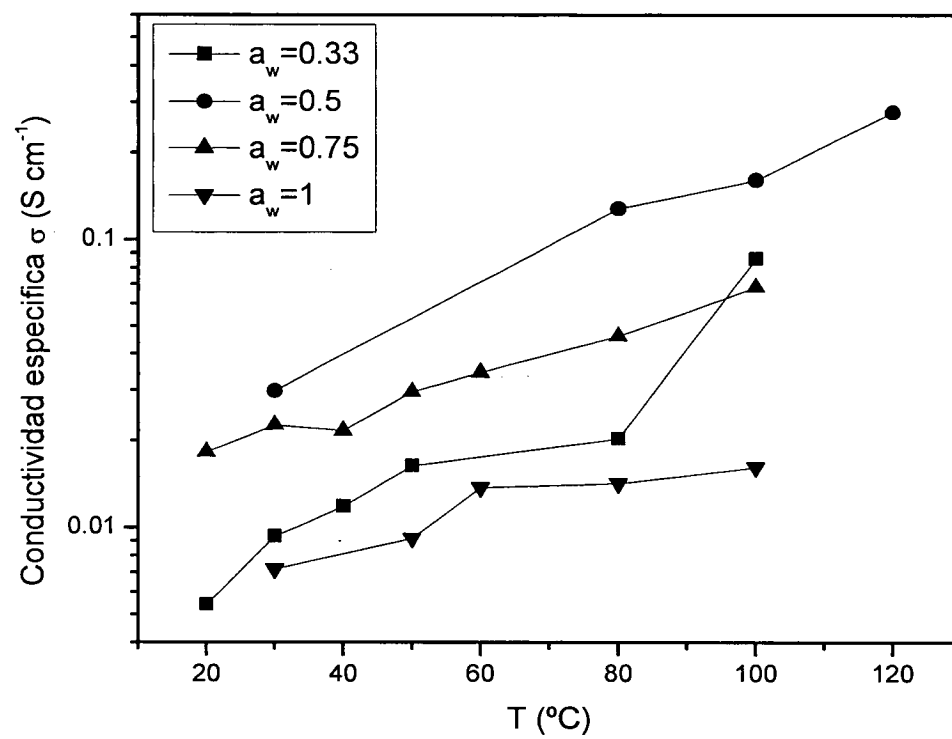


Figura 2

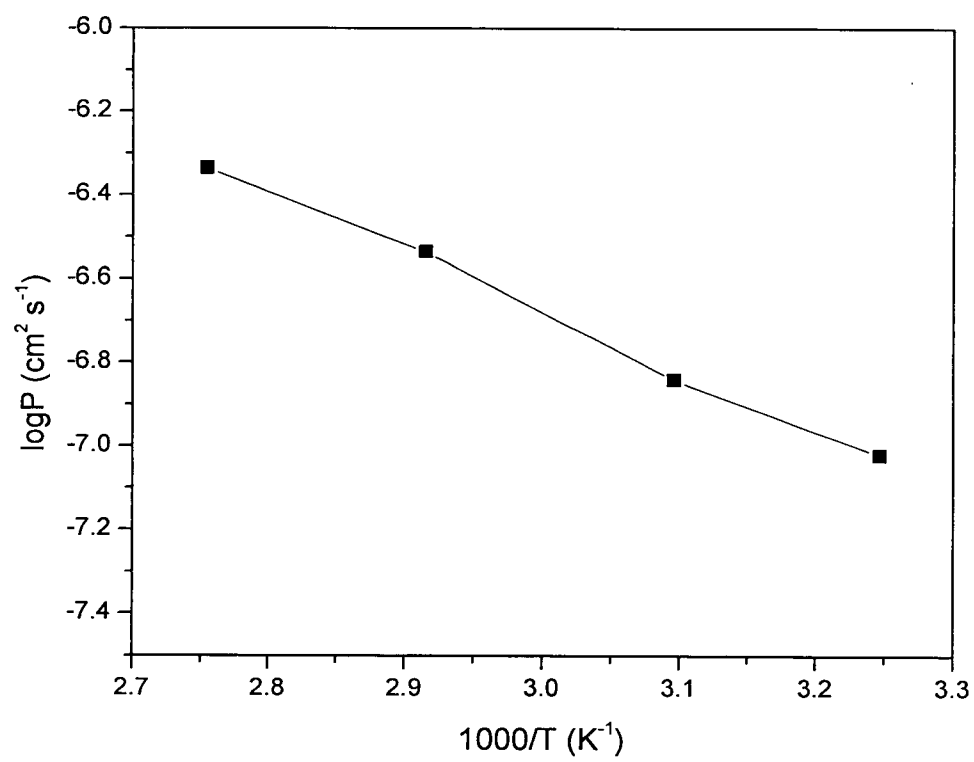


Figura 3

RESUMEN

La invención se refiere a un método para la preparación de membranas poliméricas de intercambio de protones, más específicamente membranas poliméricas correspondientes a familias de polímeros como ser los polibenzimidazoles o polímeros del ácido perfluorosulfónico.

La aplicación principal del método de la invención es en la preparación de membranas de bajo espesor (entre 40 y 200 μm) para celdas de combustibles en la preparación del ensamblado electrodo-membrana.

El método se basa en la formación de la membrana a partir de un aerosol que permite la preparación de las mismas con tamaños y espesores deseados pudiendo estos ser altamente controlables si se utilizan soluciones muy diluidas de polímeros de la familia de los polibenzimidazoles o polímeros del ácido perfluorosulfónico.

El método comprende dos primeras etapas de preparación de la solución del polímero y la preparación del sustrato, siguiendo luego con las dos etapas novedosas de la preparación del dispositivo de pulverización y de la aplicación del aerosol del polímero. Finalmente, las últimas dos etapas son de común aplicación a la preparación de membranas poliméricas y constan de la remoción de la membrana del sustrato y del almacenamiento de la membrana.

PRIMER REIVINDICACIÓN

Habiendo descrito y determinado la naturaleza y alcance de la presente invención, y la manera que la misma ha de ser llevada a la práctica, se declara lo que se reivindica como invención y de propiedad exclusiva:

1) Método de preparación de membranas poliméricas de intercambio de protones para diversos usos, donde se realiza previamente las etapas de preparación de la solución del polímero y de preparación del sustrato, caracterizado porque luego de dichas etapas se realizan las siguientes etapas:

- a. Preparación del dispositivo de pulverización: se carga el pulverizador con la cantidad de solución del polímero determinada por el tamaño y espesor de la membrana a preparar.
- b. Aplicación del aerosol del polímero: se aplica el aerosol sobre el sustrato por medio del dispositivo de pulverización se lo deja reposar un tiempo no menor a 30 minutos.