



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 336 225**

51 Int. Cl.:
H01M 8/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05729804 .4**

96 Fecha de presentación : **29.03.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1846974**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.10.2007**

54

Título: **Montajes membrana-electrodo para una pila de combustible, su fabricación y uso y pilas de combustible que los incorporan.**

30

Prioridad: **11.01.2005 IT FI05A0002**

73

Titular/es: **Acta S.p.A.**
Via di Lavoria 56/G
56040 Crespina, IT

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.04.2010

72

Inventor/es: **Bert, Paolo;**
Catanorchi, Stefano;
Giambastiani, Giuliano;
Tampucci, Alessandro;
Vizza, Francesco y
Bianchini, Claudio

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.04.2010

74

Agente: **Álvarez López, Fernando**

ES 2 336 225 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

Montajes membrana-electrodo para una pila de combustible, su fabricación y uso y pilas de combustible que los incorporan.

Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de pilas de combustible. Más concretamente, se refiere a una pila de combustible que incorpora un montaje membrana-electrodo (MEA) en el que los electrocatalizadores están embebidos en la membrana de conducción aniónica, con la que forman un cuerpo único e inseparable.

Estado de la técnica

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de una reacción directamente en energía eléctrica. En tales pilas, se produce un suministro continuo a los electrodos de un combustible (generalmente hidrógeno, alcoholes, carbohidratos o hidrocarburos saturados) y de un oxidante (generalmente oxígeno del aire). Teóricamente, una pila de combustible puede producir energía eléctrica mientras dure el suministro de combustible y oxidante a los electrodos. En realidad, la degradación o el mal funcionamiento de los componentes limitan la vida de funcionamiento práctica de las pilas de combustible.

Actualmente, se conocen diversas pilas de combustible en diferentes fases de desarrollo. Considerando, en concreto, las pilas de combustible en las que se usa el montaje membrana-electrodo (denominado en lo sucesivo MEA), se pueden mencionar como ejemplos las siguientes: pila de combustible electrolítica polimérica (PEFC) alimentada con H_2 , pila de combustible de oxidación directa de alcoholes (DAFC) alimentada con alcoholes y polialcoholes (metanol, etanol, etilenglicol, por mencionar algunos) y, de forma más general, pilas de combustible de oxidación directa (DOFC) alimentada con cualquier combustible sólido, líquido o gaseoso que contenga hidrógeno (azúcares, carbohidratos, aldehídos, hidrocarburos saturados, ácidos carboxílicos, borohidruros de metales alcalinos, hidracina).

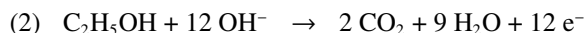
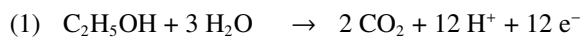
Los componentes caracterizadores y esenciales de cualquier pila de combustible de los tipos anteriormente mencionados son el electrolito, formado por una membrana polimérica de intercambio iónico, y los electrodos. Éstos contienen metales o partículas metálicas, generalmente dispersadas en materiales soporte porosos conductores, que tienen el papel de acelerar las velocidades de las reacciones en los electrodos. Además de permitir el transporte iónico, la membrana tiene el papel de separar los reactivos (por ejemplo, el H_2 y el O_2 en las PEMFC y el alcohol y el O_2 en las DAFC), así como de actuar como aislante electrónico. La membrana electrolítica polimérica de intercambio iónico puede comprender bien un polímero conductor protónico (H^+) o un polímero conductor aniónico, generalmente de OH^- .

El conjunto de electrodos y membrana constituye lo que se denomina montaje membrana-electrolito. Los MEA de la técnica generalmente se construyen con una membrana electrolítica polimérica de intercambio iónico, sobre cuyos dos lados están mecánicamente presionados los electrodos (en un lado el cátodo, electrodo positivo, y el ánodo, electrodo negativo, en el otro lado). Los electrodos generalmente están formados por materiales conductores y permeables a los gases (por ejemplo, materiales de grafito), sobre los que se depositan complejos metálicos, metales o partículas metálicas, incluso de tamaño nanométrico. Los catalizadores habitualmente usados para oxidar el combustible (por ejemplo, H_2 en la PEFC y metanol o etanol en la DAFC) son platino solo, platino junto con otros metales (rutenio, rutenio-molibdeno, estaño, por ejemplo) o níquel junto con hierro y/o cobalto.

Los expertos en la materia saben que los electrodos y la membrana de intercambio iónico deben ser contiguos entre sí y que la optimización de la conjunción mutua de estos componentes optimiza el rendimiento de la pila de combustible. De hecho, se tiene que mantener un contacto continuo entre los electrodos y la membrana para no interrumpir la comunicación iónica entre el ánodo y el cátodo. Debido a muchos factores, por ejemplo, la degradación de la membrana y del soporte conductor de los electrodos, se puede interrumpir la comunicación entre el ánodo y el cátodo y la pila de combustible deja de funcionar. Para reducir o incluso solucionar este inconveniente, los electrocatalizadores se deberían depositar sobre las dos superficies principales de las membranas de intercambio iónico. Sin embargo, en el caso de membranas de intercambio protónico para uso en una pila de combustible, el lado catódico de la membrana no se puede metalizar directamente con el elemento metálico que cataliza la reducción del oxígeno porque el agua que se forma durante el funcionamiento de la pila impediría la adsorción y difusión del oxígeno. Con otros fines, tales como la preparación de electrodos de película metálica con sensibilidad mejorada para la detección de amoníaco (patente de Taiwán nº 461925), la metalización de ambos lados de membranas Nafion® con elementos catalíticamente activos es un procedimiento viable. Asimismo, la patente US5.906.716 describe membranas de intercambio catiónico en las que, sobre al menos un lado de la membrana, hay aplicados metales finamente divididos que catalizan la formación de agua a partir de H_2 y O_2 .

Las crecientes actividades de investigación y desarrollo se están centrando en pilas de combustible de membrana de intercambio aniónico. Estas pilas de combustible tienen MEA que contienen una membrana de intercambio aniónico que permite la conducción de los iones de los hidróxidos del cátodo al ánodo. Las ventajas del uso de una membrana de intercambio aniónico respecto a una membrana de intercambio catiónico son diversas, especialmente para las DAFC (por ejemplo, los potenciales reversibles E_{rev}^0 del etanol y el metanol son -0,743 y -0,770 V en medio alcalino y

+0,084 and +0,046 V en medio ácido, respectivamente). De hecho, los potenciales de oxidación favorables permiten el uso de catalizadores que no sean metales nobles en las PEFC, DOFC y DAFC (solicitud de patente "Platinum-free electrocatalysts material" WO2004/036674). Una ventaja adicional del uso de una membrana de intercambio iónico alcalino respecto al uso de una membrana de intercambio protónico es proporcionada por el bajo paso de alcoholes, puesto que el arrastre electro-osmótico de los iones de los hidróxidos hidratados se opone al transporte de alcoholes. Finalmente, ambas superficies principales de las membranas de intercambio aniónico se pueden recubrir con especies metálicas catalíticamente activas puesto que el agua se produce en el ánodo y no en el cátodo. Las ecuaciones 1 y 2 representan las reacciones electroquímicas que se producen en el ánodo de una pila de combustible de oxidación directa de etanol equipada bien con una membrana (1) de intercambio catiónico o bien con una membrana (2) de intercambio aniónico:



Por tanto, sería muy deseable desarrollar y fabricar MEA en los que el ánodo y el cátodo fueran partes integrales de la membrana de intercambio aniónico sin necesidad de que componentes independientes se mantengan unidos mecánicamente. Tal meta implica recubrir una superficie principal de la membrana con el catalizador metálico para la oxidación de combustible y la otra con el catalizador metálico para la reducción de oxígeno, adhiriéndose ambos catalizadores de forma fuerte, estable y permanente a las superficies de la membrana. Obviamente, los catalizadores, comúnmente en forma de partículas metálicas nanoestructuradas, deben mantenerse en un entorno conductor para permitir que los electrones circulen a través del electrodo y sean transferidos al exterior mediante el colector auxiliar de corriente.

La patente US5.853.798 informa de un procedimiento para la preparación de un electrodo sobre una membrana de intercambio aniónico polimérica sólida para aumentar las velocidades de reacción en la superficie de reacción de la membrana, con referencia en concreto a las pilas electroquímicas de tipo electrodiálisis usadas para la descomposición de sales. El procedimiento descrito incluye las etapas de empapar una membrana de intercambio aniónico polimérica con una disolución que contenga una entidad aniónica que contenga un catalizador metálico deseado de forma que se realiza el intercambio de los aniones que contienen el catalizador en la membrana mediante atracción electrostática. Después, la membrana se expone a un agente reductor de forma que el catalizador metálico es reducido a una forma metálica catalíticamente activa.

La patente US3.351.487 describe un procedimiento para metalizar las superficies y los huecos internos de las membranas de intercambio iónico de fibras huecas con una película metálica eléctricamente conductora hecha de un único elemento metálico. El procedimiento descrito incluye las etapas de poner en contacto un lado de la membrana con una disolución de un compuesto del metal con el que se va a metalizar y poner en contacto el lado opuesto de la membrana con una disolución de un reactivo capaz de reducir el compuesto metálico mediante difusión en la membrana.

Descripción de los dibujos

La fig. 1 representa una vista esquemática en sección transversal de una pila de combustible simplificada que funciona con el MEA de la invención;

la fig. 2 (a-b) muestra una vista esquemática del dispositivo usado para recubrir las superficies principales de una membrana de intercambio aniónico con un metal (a); vista en perspectiva en despiece ordenado (b);

la fig. 3 (a-b) muestra una vista esquemática del dispositivo usado para depositar materiales electrocatalíticos en las superficies principales recubiertas de metales de una membrana de intercambio aniónico (a); vista en perspectiva en despiece ordenado (b);

la fig. 4 muestra una curva de polarización de una PEFC alimentada con H₂ puro (1 bar) y oxígeno (1 bar) a 60°C, que contiene un MEA de la invención preparado como se describe en el Ejemplo 2;

la fig. 5 muestra una curva de polarización de una DMFC alimentada con una disolución acuosa al 10% en peso de metanol a 50°C (1 bar de O₂) que contiene un MEA de la invención preparado como se describe en el Ejemplo 7;

la fig. 6 muestra una curva de polarización de una DEFC auto-oxigenada alimentada con una disolución acuosa al 10% en peso de etanol a 30°C, que contiene un MEA de la invención preparado como se describe en el Ejemplo 3;

la fig. 7 muestra la variación de la intensidad de corriente respecto al tiempo a un potencial constante de 0,5 V de una pila monopolar que lleva el MEA de la invención descrito en el Ejemplo 3;

la fig. 8 muestra una curva de polarización de una DAFC auto-oxigenada alimentada con una disolución acuosa al 10% en peso de etilenglicol a 25°C, que contiene un MEA de la invención preparado como se describe en el Ejemplo 5.

Descripción detallada de la invención

La presente invención describe MEA que comprenden membranas de intercambio aniónico en las que los electrocatalizadores anódico o catódico están embebidas en la membrana, formando un cuerpo único e inseparable, y también proporciona un procedimiento para hacer que los MEA de la invención que sean adecuados se usen en dispositivos electroquímicos, incluyendo PEFC, DAFC, DOFC, electrolizadores y similares.

El solicitante ha descubierto que las membranas de intercambio aniónico se puedan transformar, de forma sencilla y práctica, en los MEA anteriormente mencionados recubriendo las superficies principales de la membrana con una capa metálica porosa y eléctricamente conductora diferente para cada superficie, que se usa después como material de soporte para metales o compuestos metálicos catalíticamente activos. Los MEA de la presente invención pueden incluir cualquier membrana polimérica de intercambio aniónico alcalino, por ejemplo, membranas basadas en poliolefinas, copolímeros de etileno/polipropileno fluorados, polisulfonas, copolímeros de óxido de etileno/poliepiclorohidrina, preparados bien por injerto con radiación de energía adecuada, bien por clorometilación o bien por sulfoclorometilación. Entre las membranas de intercambio aniónico comerciales que se pueden usar para construir los MEA de la presente invención se pueden citar "membrana Tokuyama Soda AMH" (Tokuyama Soda Co. Ltd., Japón), Morgane ADP y Morgane AD (Solvay S. A.), Selemion AMW (Asahi Glass), membrana RAI R4030 (Pall RAI, Inc. N.Y., EEUU), por mencionar algunas.

Según la invención, la capa metálica porosa y eléctricamente conductora que actúa, como se mencionó anteriormente, como un soporte para el catalizador se pueden depositar uniformemente en ambas superficies principales de la membrana de intercambio aniónico o pueden incluso penetrar en la propia membrana, obviamente sin llegar a entrar en contacto con la capa metálica depositada en la superficie opuesta (porque esto provocaría un cortocircuito en los MEA).

Compuestos metálicos preferidos para recubrir las superficies principales de membranas de intercambio aniónico con una capa metálica porosa son compuestos o sales de un metal seleccionado de la clase constituida por Ag, Au, Pt, Ni, Co, Cu, Pd, Sn, Ru, más preferiblemente, citrato de níquel y cobalto, tetracloroplatinato de potasio, nitrato de plata y cobalto y tetracloroargentato de potasio.

Los agentes reductores preferidos tienen un potencial de reducción mayor que el potencial de reducción del compuesto metálico a partir del cual se va a reducir el metal y se seleccionan de la clase constituida por hidracina, hidrato de hidracina, borohidruros de metales alcalinos, hidrosulfito de metales alcalinos y sulfitos de metales alcalinos, por mencionar algunos.

Los metales o compuestos metálicos catalíticamente activos usados según la invención son los conocidos por ser capaces de actuar como catalizadores anódicos o, respectivamente, catalizadores catódicos, para electrodos de pilas de combustible. Los catalizadores anódicos se eligen preferiblemente de la clase constituida por Pt, Ni, Co, Fe, Ru, Sn, Pd y mezclas de los mismos, mientras que los catalizadores catódicos se eligen preferiblemente de la clase constituida por ftalocianina o tetrafenilporfirina de cobalto, níquel y rodio, Co salen, Ni salen (salen = N,N'-bis (saliciliden)etilendiamina), nitrato de plata, por mencionar algunos.

Los MEA según la invención se pueden fabricar, por ejemplo, mediante un procedimiento que implica las siguientes etapas:

- a) tratamiento de una membrana de intercambio iónico, de cualquier forma y tamaño, con una disolución acuosa concentrada de base de Bronsted fuerte durante algunas horas, seguido de aclarado con agua desionizada;
- b) adsorción de una entidad aniónica, en la que hay un metal deseado para la metalización, preferiblemente níquel o cobalto, sobre un lado principal de la membrana mediante una reacción de intercambio iónico entre los contraiones de la membrana y la entidad aniónica que contiene el metal;
- c) tratamiento de la superficie de la membrana en el lado opuesto al que se ha tratado en la etapa (b) con una disolución acuosa de una sal metálica capaz de formar una capa de un óxido/hidróxido metálico insoluble sobre la superficie de la membrana mediante una reacción con los grupos OH⁻ contenidos en la membrana, preferiblemente una sal de plata si el metal del otro lado es níquel o cobalto, hasta que toda la superficie esté recubierta por un precipitado de óxido metálico;
- d) reducción de los aniones metálicos adsorbidos sobre un lado de la membrana y del óxido metálico soportado sobre el lado opuesto de la membrana a una forma metálica mediante una disolución acuosa de un agente reductor del estado de la técnica;
- e) adsorción de un precursor metálico catalítico o una mezcla de precursores metálicos catalíticos, dispersados en un disolvente, sobre una capa metálica porosa de la membrana recubierta por el metal que actuará como un cátodo en una pila de combustible. Los precursores metálicos catalíticos anteriormente mencionados pueden ser conocidos en el estado de la técnica por ser capaces de generar catalizadores catódicos activos en pilas de combustible (por ejemplo, complejos de níquel o cobalto con poliazamacrociclos);

f) adsorción de un precursor metálico catalítico o una mezcla de precursores metálicos catalíticos, dispersados en un disolvente, sobre la capa metálica porosa opuesta de la membrana recubierta de metal descrita en la etapa (e). Los precursores metálicos catalíticos anteriormente mencionados pueden ser conocidos en el estado de la técnica por ser capaces de generar, tras la reducción, catalizadores anódicos activos en pilas de combustible (por ejemplo, compuestos de Pt, Ni, Co, Fe, Ru, Sn, Pd y mezclas de los mismos);

g) reducción de los precursores metálicos anteriormente mencionados adsorbidos sobre la superficie del lado anódico recubierto de metal de la membrana a partículas metálicas catalíticamente activas con una disolución acuosa de un reactivo capaz de reducir a una forma metálica los iones metálicos contenidos en los precursores metálicos anteriormente mencionados, por ejemplo, NaBH_4 en disolución acuosa.

La etapa (d), que implica el tratamiento de la superficie principal de la membrana, sobre la que han adsorbido los aniones metálicos, con una disolución acuosa de un agente reductor, puede ser anterior a las etapas (b) y (c) que, a su vez, pueden producirse en orden inverso, es decir, la etapa (c) puede ser anterior a la etapa (b).

El uso de una entidad aniónica metálica en la etapa (b) (o en la etapa (c) si el orden de las mismas se invierte) permite el intercambio de los aniones metálicos anteriormente mencionados con los iones hidroxilo (OH^-) móviles y reemplazables electrostáticamente asociados a los componentes catiónicos fijos de la membrana, generalmente cationes de aminas cuaternarias. La entidad aniónica metálica puede, por tanto, permear la membrana y el grado de permeación dependerá tanto de la estructura de la membrana matriz como del tiempo de contacto entre la disolución acuosa de la entidad aniónica metálica y la superficie de la membrana. Para el propósito de la presente invención, el tiempo de contacto anteriormente mencionado es preferiblemente inferior a 2 horas a temperatura ambiente para cualquier membrana matriz. Un tiempo de contacto mayor obviamente aumentará la profundidad de permeación haciendo que la membrana metalizada sea inútil para la fabricación de los MEA de la invención. El procedimiento de recubrimiento anteriormente mencionado se puede repetir varias veces hasta que se logre un recubrimiento uniforme en ambas superficies principales de la membrana.

Los agentes reductores preferidos tienen un potencial de reducción mayor que el potencial de reducción del compuesto metálico a partir del cual se va a reducir el metal y se seleccionan de la clase constituida por hidracina, hidrato de hidracina, borohidruros de metales alcalinos, hidrosulfito de metales alcalinos y sulfitos de metales alcalinos, por mencionar algunos.

Según una realización concreta de la invención, el procedimiento anteriormente descrito se puede llevar a cabo usando un dispositivo como se muestra en las figs. 2 y 3. Más concretamente, el dispositivo mostrado en la fig. 2(a-b) se puede usar para recubrir las superficies principales una membrana de intercambio aniónico con una capa de un metal poroso y conductor (etapas a-d).

Como se muestra en la fig. 2, el dispositivo está formado básicamente por dos pequeñas cubetas (10), provista cada una con una abertura de entrada y una de salida (respectivamente 11 y 12) cerradas con su respectivo tapón (13), capaces de encajar con el respectivo borde (14) y formadas por una junta (15) que se colocará entre las dos pequeñas cubetas y que actúa también como estructura de soporte para la membrana que se va a tratar.

Se sitúa una única lámina de la membrana anteriormente mencionada junto a una junta que proporciona un sello entre la lámina de membrana y las secciones unidas que se mantienen firmemente en su posición mediante un perno. Cada compartimento separado por la membrana tiene una entrada para introducir las disoluciones reactivas y aclarar la superficie de la membrana, generalmente con agua desionizada, y una salida para la eliminación de las disoluciones de reactivos agotados y líquidos de aclarado.

Para otros propósitos específicos diferentes a la fabricación de un MEA, solo un lado principal de la membrana se recubre usando el procedimiento anteriormente detallado, dejando el otro lado sin recubrir.

El dispositivo mostrado en la fig. 3 (a-b), básicamente análogo al anterior (diferentes solo en que a las pequeñas cubetas (10) le faltan el fondo y las aberturas de entrada y de salida), se puede usar en su lugar para depositar los materiales electrocatalíticos sobre las superficies previamente metalizadas de la membrana (etapa e-g). En este dispositivo, se sitúa la membrana de intercambio aniónico, recubierta en ambas superficies principales con una capa metálica porosa y conductora, junto a una junta que proporciona un sello entre la lámina de membrana y las secciones unidas del dispositivo, que se mantienen firmemente en su posición mediante un perno, formando así dos compartimentos. Cada compartimento consiste en un depósito simple, cuyo fondo está constituido por un lado principal de la membrana recubierta de metal anteriormente mencionada. Se vierte una disolución de un precursor metálico catalítico seleccionado para generar el catalizador anódico en el tanque a temperatura ambiente, de forma que toda la superficie inferior queda cubierta por la disolución anteriormente mencionada. Después del tiempo necesario para adsorber el precursor metálico catalítico sobre la capa metálica porosa, la disolución restante se elimina y el tanque se aclara con agua desionizada. A continuación, se vierte una disolución acuosa de un reactivo capaz de reducir el ion metálico adsorbido del precursor metálico catalítico seleccionado, NaBH_4 por ejemplo, en el tanque, de forma que toda la superficie inferior queda cubierta por la disolución de agente reductor anteriormente mencionada. Después del tiempo deseado a temperatura ambiente, se elimina toda la fase líquida que cubre el fondo del tanque y la superficie inferior se aclara con agua desionizada.

ES 2 336 225 T3

El procedimiento detallado anteriormente se repite en el lado opuesto de la membrana, excepto porque se deposita una disolución de un precursor metálico seleccionado capaz de generar un catalizador catódico para una pila de combustible, sin necesidad de un agente reductor.

5 Precursores metálicos catalíticos preferidos como catalizadores anódicos son acetatos de hierro, cobalto y níquel y mezclas de los mismos coordinados con resinas sintéticas tales como las descritas en la solicitud de patente WO2004/036674, ácido hexacloroplatínico, ácido tetracloroargéntico, bis-acetato de paladio, dicloruro de paladio, tricloruro de iridio, tricloruro de rodio, tetracloruro de estaño y tricloruro de rutenio, sólo por mencionar algunos.

10 Precursores metálicos catalíticos preferidos como catalizadores catódicos son ftalocianina o tetrafenilporfirina de cobalto, níquel y rodio, Co salen Ni salen (salen = N,N'-bis(saliciliden)etilendiamina) y nitrato de plata, solo por mencionar algunos.

15 Los agentes reductores preferidos tienen un potencial de reducción mayor que el potencial de reducción del compuesto metálico a partir del cual se va a reducir el metal y se seleccionan de la clase constituida por hidracina, hidrato de hidracina, borohidruros de metales alcalinos, hidrosulfito de metales alcalinos y sulfitos de metales alcalinos, por mencionar algunos.

20 El MEA de la invención ha demostrado un rendimiento muy satisfactorio en pilas de combustible que funcionan a bajas temperaturas, en concreto, en el intervalo de temperaturas de 20°C a 90°C y, más concretamente, en una PEFC alimentada con H₂, una DAFC alimentada con alcoholes y polialcoholes (metanol, etanol, etilenglicol, por mencionar algunos) y en pilas de combustible de oxidación directa (DOFC) alimentadas con glucosa, aldehídos, hidrocarburos saturados, ácidos carboxílicos, borohidruros de metales alcalinos, hidracina.

25 El hardware estándar de las pilas PEFC y DAFC así como la pila de ensayo para medir la conductividad de la membrana se han adquirido en Fuel Cell Technologies (Albuquerque, NM, EEUU). La caracterización electroquímica de los MEA y las pilas de combustible se ha realizado con un potenciostato/galvanostato Princeton PARSTAT 2273.

30 La resistencia de pila de las pilas de combustible anteriormente mencionadas depende de la membrana matriz de intercambio aniónico usada para construir el MEA de la invención y no resulta apreciablemente afectada ni por el recubrimiento metálico poroso ni por los procedimientos de deposición del catalizador. Asimismo, se ha descubierto que el paso de alcoholes en el caso de las DAFC depende de la membrana matriz de intercambio aniónico, cuya permeación a los alcoholes no resulta aparentemente afectada por el procedimiento de recubrimiento metálico.

35 En general, la elección del electrocatalizador anódico depende del combustible. Los catalizadores de hierro-cobalto-níquel son preferibles para la electro-oxidación de metanol y etanol y los catalizadores de cobalto-níquel son preferibles para la electro-oxidación de etilenglicol y polialcoholes, incluyendo azúcares.

40 Los MEA según la invención muestran una excelente estabilidad con el tiempo y la temperatura (fig. 7) siempre y cuando ésta última se mantenga por debajo de 90°C.

La presente invención se describe adicionalmente mediante los ejemplos siguientes.

45 Ejemplo 1

1) Se colocó y se selló una membrana de intercambio aniónico Morgane AD (Solvay S. A.) cortada hasta un tamaño de 4 cm por 4 cm en el dispositivo mostrado en la fig. 2 como se describió anteriormente, en el que las dimensiones de los dos compartimentos externos eran de 3 cm x 3 cm x 0,5 cm para un volumen total de 4,5 mL. Ambos lados de la lámina de membrana, midiendo cada superficie expuesta 9 cm², se expusieron a una disolución 1 molar (en los sucesivos "M") de hidróxido de potasio (KOH) para que se realizase el intercambio en la membrana a una forma iónica del hidróxido. Después de 24 horas, los dos compartimentos se drenaron de la disolución de KOH a través de las salidas 3 y 4 de la fig. 2. Ambos lados de la membrana se aclararon entonces con agua desionizada.

55 2) A través de la entrada 1 de la fig. 2 se introdujeron en el compartimento correspondiente 4,5 mL de una disolución de iones de níquel (II) en agua constituida por bien 92,7 g de hidróxido de níquel y 192,13 g de ácido cítrico por litro de disolución o bien 290 g de hidrato de citrato de níquel (SHOWA Chemicals) por litro de disolución.

60 3) A través de la entrada 2 de la fig. 2 se introdujeron en el compartimento correspondiente 4,5 mL de una disolución de nitrato de plata en agua constituida por 170 g de nitrato de plata por litro.

4) Después de 1,5 horas, se abrieron las salidas 3 y 4 de la fig. 2 y los líquidos contenidos en los dos compartimentos se drenaron. Ambos compartimentos del dispositivo de la fig. 2 se aclararon entonces tres veces con agua desionizada y las salidas 3 y 4 se volvieron a sellar.

65 5) Cada compartimento se llenó entonces con 4,5 mL de una disolución acuosa de NaBH₄ constituida por 152 g de NaBH₄ disuelto por litro. Después de 3 horas, los líquidos se drenaron a través de las salidas 3 y 4. Los compartimentos se aclararon con agua desionizada.

ES 2 336 225 T3

Ejemplo 2

1) Una membrana recubierta de metal preparada como se describe en el Ejemplo 1 se retiró del dispositivo mostrado en la fig. 2 y se colocó en el dispositivo mostrado en la fig. 3.

2) Se depositaron 5 mL de disolución de ftalocianina de cobalto (STREM) en dimetilformamida (denominada en lo sucesivo "DMF")/tetrahidrofurano (denominado en lo sucesivo "THF") (1:1, v:v), obtenida disolviendo 5 g de ftalocianina de cobalto por litro, sobre la superficie de la membrana recubierta de plata (9 cm²). Después de 2 horas a temperatura ambiente, la superficie de la membrana se aclaró con agua desionizada.

3) El dispositivo mostrado en la fig. 3 se dio la vuelta, dejando expuesto para su manipulación el lado de la membrana recubierto de níquel. Se vertió una porción de 3 mL de una disolución acuosa de ácido hexacloroplatínico H₂PtCl₆, disolviendo 1 g de H₂PtCl₆ por cada 0,1 litros, en el tanque con su fondo constituido por la superficie de la membrana recubierta de níquel. Después de 2 horas, todo el líquido que cubría la superficie de la membrana se eliminó del tanque, que se aclaró con agua desionizada. Después del último aclarado, la superficie de la membrana anteriormente mencionada se cubrió con una porción de 5 mL de la disolución acuosa de NaBH₄ descrita en el punto 5 y se dejó reposar durante 1 hora. Después, todo el líquido que cubría la superficie de la membrana se eliminó del tanque y la superficie de la membrana se aclaró con agua desionizada.

4) La membrana catalizada se retiró del dispositivo mostrado en la fig. 3 y se empapó en KOH 1M durante 2 h para proporcionar, después de secado al aire a 30°C durante 2 horas, un MEA de la invención.

Ejemplo 3

1) Una membrana recubierta de metal preparada como se describe en el Ejemplo 1 se retiró del dispositivo mostrado en la fig. 2 y se colocó en el dispositivo mostrado en la fig. 3.

2) Se depositaron 5 mL de disolución de meso-tetrafenilporfirina de cobalto (STREM) en DMF/THF (1:1, v:v), obtenida disolviendo 5 g de meso-tetrafenilporfirina de cobalto por litro, sobre la superficie de la membrana recubierta de plata (9 cm²). Después de 2 horas a temperatura ambiente, la superficie de la membrana se aclaró con agua desionizada.

3) El dispositivo mostrado en la fig. 3 se dio la vuelta, dejando expuesto para su manipulación el lado de la membrana recubierto de níquel. Se vertió una porción de 3 mL de una disolución en acetona de un complejo metálico constituido por cantidades equivalentes de acetatos de hierro, níquel y cobalto coordinados con una resina sintética, obtenida disolviendo 40 g de la resina que contiene los metales por litro, en el tanque con su fondo constituido por la superficie de la membrana recubierta de níquel. La resina sintética se preparó haciendo reaccionar, según la solicitud de patente WO2004/036674, 4-{1-[(2,4-di(sustituido)-fenil)-hidrazono]-alquil}-benceno-1,3-diol con fenol y formaldehído en presencia de NaOH en agua/etanol a 100°C. Después de 2 horas, todo el líquido que cubría la superficie de la membrana se eliminó del tanque, que se aclaró con agua desionizada. Después del último aclarado, la superficie de la membrana anteriormente mencionada se cubrió con una porción de 5 mL de la disolución acuosa de NaBH₄ descrita en el punto 5 y se dejó reposar durante 1 hora. Después, todo el líquido que cubría la superficie de la membrana se eliminó del tanque y la superficie de la membrana se aclaró con agua desionizada.

4) La membrana catalizada se retiró del dispositivo mostrado en la fig. 3 y se empapó en KOH 1M durante 2 h para proporcionar, después de secado al aire a 30°C durante 2 horas, un MEA de la invención.

Ejemplo 4

1) Se colocó y se selló una membrana de intercambio aniónico Selemion (Asahi Glass) cortada hasta un tamaño de 4 cm por 4 cm en el dispositivo mostrado en la fig. 2 como se describió anteriormente, en el que las dimensiones de los dos compartimentos externos eran de 3 cm x 3 cm x 0,5 cm para un volumen total de 4,5 mL. Ambos lados de la lámina de membrana, midiendo cada superficie expuesta 9 cm², se expusieron a una disolución 1 M de hidróxido de potasio (KOH) para que se realice el intercambio en la membrana a una forma iónica del hidróxido. Después de 24 horas, los dos compartimentos se drenaron de la disolución de KOH a través de las salidas 3 y 4 de la fig. 2. Ambos lados de la membrana se aclararon entonces con agua desionizada.

2) A través de la entrada 1 de la fig. 2 se introdujeron en el compartimento correspondiente 4,5 mL de una disolución de iones de níquel (II) en agua constituida por bien 92,7 g de hidróxido de níquel y 192,13 g de ácido cítrico por litro de disolución o bien 290 g de hidrato de citrato de níquel (SHOWA Chemicals) por litro de disolución.

3) A través de la entrada 2 de la fig. 2 se introdujeron en el compartimento correspondiente 4,5 mL de una disolución de nitrato de plata en agua constituida por 170 g de nitrato de plata por litro.

ES 2 336 225 T3

4) Después de 1,5 horas, se abrieron las salidas 3 y 4 de la fig. 2 y los líquidos contenidos en los dos compartimentos se drenaron. Ambos compartimentos del dispositivo de la fig. 2 se aclararon entonces tres veces con agua desionizada y las salidas 3 y 4 se volvieron a sellar.

5) Cada compartimento se llenó entonces con 4,5 mL de una disolución acuosa de NaBH_4 constituida por 140 g de NaBH_4 disuelto por litro. Después de 3 horas, los líquidos se drenaron a través de las salidas 3 y 4. Los compartimentos se aclararon con agua desionizada.

Ejemplo 5

1) Una membrana recubierta de metal preparada como se describe en el Ejemplo 4 se retiró del dispositivo mostrado en la fig. 2 y se colocó en el dispositivo mostrado en la fig. 3.

2) Se depositaron 5 mL de disolución de meso-tetrafenilporfirina de níquel (STREM) en DMF/THF (1:1, v:v), obtenida disolviendo 10 g de meso-tetrafenilporfirina de níquel por litro, sobre la superficie de la membrana recubierta de plata (9 cm^2). Después de 2 horas a temperatura ambiente, la superficie de la membrana se aclaró con agua desionizada.

3) El dispositivo mostrado en la fig. 3 se dio la vuelta, dejando expuesto para su manipulación el lado de la membrana recubierto de níquel. Se vertió una porción de 3 mL de una disolución en acetona de un complejo metálico constituido por acetatos de níquel y cobalto en una proporción de 60:40 coordinados con una resina sintética (contenido global de metales del 3% en peso), obtenida disolviendo 40 g de la resina que contiene los metales por litro, en el tanque con su fondo constituido por la superficie de la membrana recubierta de níquel. La resina sintética se preparó haciendo reaccionar, según la solicitud de patente WO2004/036674, 4-{1-[(2,4-di(sustituido)-fenil)-hidrazono]-alquil}-benceno-1,3-diol con fenol y formaldehído en presencia de NaOH en agua/etanol a 100°C . Después de 2 horas, todo el líquido que cubría la superficie de la membrana se eliminó del tanque, que se aclaró con agua desionizada. Después del último aclarado, la superficie de la membrana anteriormente mencionada se cubrió con una porción de 5 mL de la disolución acuosa de NaBH_4 descrita en el punto 5 y se dejó reposar durante 1 hora. Después, todo el líquido que cubría la superficie de la membrana se eliminó del tanque y la superficie de la membrana se aclaró con agua desionizada.

4) La membrana catalizada se retiró del dispositivo mostrado en la fig. 3 y se empapó en KOH 1M durante 2 h para proporcionar, después de secado al aire a 30°C durante 2 horas, un MEA de la invención.

Ejemplo 6

1) Se colocó y se selló una membrana de intercambio aniónico Morgane ADP (Solvay S. A.) cortada hasta un tamaño de 4 cm por 4 cm en el dispositivo mostrado en la fig. 2 como se describió anteriormente, en el que las dimensiones de los dos compartimentos externos eran de 3 cm x 3 cm x 0,5 cm para un volumen total de 4,5 mL. Ambos lados de la lámina de membrana, midiendo cada superficie expuesta 9 cm^2 , se expusieron a una disolución 1 M de hidróxido de potasio (KOH) para que se realizase el intercambio en la membrana a una forma iónica del hidróxido. Después de 24 horas, los dos compartimentos se drenaron de la disolución de KOH a través de las salidas 3 y 4 de la fig. 2. Ambos lados de la membrana se aclararon entonces con agua desionizada.

2) A través de la entrada 1 de la fig. 2 se introdujeron en el compartimento correspondiente 4,5 mL de una disolución de iones de níquel (II) en agua constituida por bien 92,7 g de hidróxido de níquel y 192,13 g de ácido cítrico por litro de disolución o bien 190 g de hidrato de citrato de níquel (SHOWA Chemicals).

3) A través de la entrada 2 de la fig. 2 se introdujeron en el compartimento correspondiente 4,5 mL de una disolución de nitrato de plata en agua constituida por 170 g de nitrato de plata por litro.

4) Después de 1,5 horas, se abrieron las salidas 3 y 4 de la fig. 2 y los líquidos contenidos en los dos compartimentos se drenaron. Ambos compartimentos del dispositivo de la fig. 2 se aclararon entonces tres veces con agua desionizada y las salidas 3 y 4 se volvieron a sellar.

Cada compartimento se llenó entonces con 4,5 mL de una disolución acuosa de NaBH_4 constituida por 140 g de NaBH_4 disuelto por litro. Después de 3 horas, los líquidos se drenaron a través de las salidas 3 y 4. Los compartimentos se aclararon con agua desionizada.

Ejemplo 7

1) Una membrana recubierta de metal preparada como se describe en el Ejemplo 6 se retiró del dispositivo mostrado en la fig. 2 y se colocó en el dispositivo mostrado en la fig. 3.

ES 2 336 225 T3

2) Se depositaron 5 mL de disolución de cobalto salen (STREM) en DMF/THF (1:1, v:v), obtenida disolviendo 10 g de cobalto salen por litro, sobre la superficie de la membrana recubierta de plata (9 cm²). Después de 2 horas a temperatura ambiente, del tanque, la superficie de la membrana se aclaró con agua desionizada.

5 3) El dispositivo mostrado en la fig. 3 se dio la vuelta, dejando expuesto para su manipulación el lado de la membrana recubierto de níquel. Se vertió una porción de 3 mL de una disolución de ácido hexacloroplatínico y tricloruro de rutenio en una proporción de equivalentes metálicos de 60:40, disolviendo en agua 4,5 g de los metales por litro (2,7 g de ácido hexacloroplatínico y 1,8 g de tricloruro de rutenio, respectivamente). Después de 2 horas, todo el líquido que cubría la superficie de la membrana se eliminó del tanque, que se aclaró con agua desionizada.
10 Después del último aclarado, la superficie de la membrana anteriormente mencionada se cubrió con una porción de 5 mL de la disolución acuosa de NaBH₄ descrita en el punto 5 y se dejó reposar durante 1 hora. Después, todo el líquido que cubría la superficie de la membrana se eliminó del tanque y la superficie de la membrana se aclaró con agua desionizada.

15 4) La membrana catalizada se retiró del dispositivo mostrado en la fig. 3 y se empapó en KOH 1M durante 2 h para proporcionar, después de secado al aire a 30°C durante 2 horas, un MEA de la invención.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. MEA para pilas de combustible que incluye una membrana de intercambio aniónico, cuyas dos superficies principales están metalizadas con una capa metálica porosa y eléctricamente conductora, diferente para cada superficie, y en el que los electrocatalizadores anódico y catódico se depositan cada uno respectivamente sobre una de dichas capas metálicas, formando con ellas un cuerpo único e inseparable.

10 2. MEA según la reivindicación 1, en el que la membrana anódica es en cualquier caso una membrana polimérica de intercambio aniónico alcalino.

15 3. MEA según la reivindicación 2, seleccionado de la clase formada por: membranas basadas en poliolefinas, membranas basadas en poliolefinas fluoradas y copolímeros de etileno/propileno fluorados, membranas basadas en polisulfonas, membranas basadas en copolímeros de óxido de etileno-poliepiclorohidrina.

20 4. MEA según las reivindicaciones 1-3, en el que dicha capa metálica porosa y eléctricamente conductora penetra en la propia membrana sin llegar a entrar en contacto con la capa metálica depositada sobre la superficie opuesta.

25 5. MEA según las reivindicaciones 3-4, en el que dicha capa metálica porosa y eléctricamente conductora está formada por un compuesto o sal de un metal elegido de la clase constituida por Ag, Au, Pt, Ni, Co, Cu, Pd, Sn, Ru, y, a continuación, se reduce con un agente reductor.

30 6. MEA según la reivindicación 5, en el que dichas sales metálicas se seleccionan de la clase constituida por: citratos de níquel y cobalto, tetracloroplatinato de potasio, nitrato de plata y cobalto, tetracloroargentato de potasio.

35 7. MEA según las reivindicaciones 1-6, en el que los catalizadores son los conocidos por ser capaces de actuar como catalizadores anódicos o, respectivamente, catódicos para electrodos de pilas de combustible.

40 8. MEA según la reivindicación 7, en el que dichos catalizadores se seleccionan de la clase constituida por Pt, Ni, Co, Fe, Ru Sn, Pd y mezclas de los mismos.

45 9. MEA según las reivindicaciones 1-8, formado por la membrana aniónica con una superficie recubierta de plata en la que el electrocatalizador es cobalto y con la superficie opuesta recubierta de níquel, en la que el electrocatalizador es platino.

50 10. MEA según las reivindicaciones 1-8, formado por una membrana aniónica con una superficie recubierta de plata en la que el electrocatalizador es cobalto y los electrocatalizadores de la superficie opuesta recubierta de níquel son hierro, cobalto y níquel en cantidades equivalentes.

55 11. MEA según las reivindicaciones 1-8, formado por una membrana aniónica con una superficie recubierta de plata en la que el electrocatalizador es níquel y los electrocatalizadores de la superficie opuesta recubierta de níquel son cobalto y níquel en una proporción 60:40.

60 12. MEA según las reivindicaciones 1-8, formado por una membrana aniónica con una superficie recubierta de plata en la que el electrocatalizador es cobalto y los electrocatalizadores de la superficie opuesta recubierta de níquel son platino y rutenio en una proporción 60:40.

65 13. Procedimiento para la preparación de un MEA según las reivindicaciones 1-12, que incluye las etapas siguientes:

a) tratamiento de una membrana de intercambio aniónico, de cualquier forma y tamaño, con una disolución acuosa concentrada de base de Bronsted fuerte durante algunas horas, seguido de aclarado con agua desionizada;

b) adsorción de una entidad aniónica, en la que hay un metal deseado para la metalización, sobre un lado principal de la membrana mediante una reacción de intercambio iónico entre los contraiones de la membrana y la entidad aniónica que contiene el metal.

c) tratamiento de la superficie de la membrana del lado opuesto al que se ha tratado en la etapa anterior con una disolución acuosa de una sal metálica capaz de formar una capa de un óxido/hidróxido metálico insoluble sobre la superficie de la membrana mediante reacción con los grupos OH^- contenidos en la membrana hasta que toda la superficie esté recubierta por un precipitado de óxido metálico;

d) reducción de los aniones metálicos adsorbidos sobre un lado de la membrana y del óxido metálico soportado sobre el lado opuesto de la membrana a una forma metálica mediante una disolución acuosa de un agente reductor del estado de la técnica;

ES 2 336 225 T3

- e) adsorción de un precursor metálico catalítico o una mezcla de precursores metálicos catalíticos, dispersados en un disolvente, sobre una capa metálica porosa de la membrana recubierta de metal que actuará como un cátodo en una pila de combustible;
- 5 f) adsorción de un precursor metálico catalítico o una mezcla de precursores metálicos catalíticos, dispersados en un disolvente, sobre la capa metálica porosa opuesta de la membrana recubierta de metal descrita en la etapa anterior, que actuará como un ánodo en una pila de combustible;
- 10 g) reducción de los precursores metálicos anteriormente mencionados adsorbidos sobre la superficie del lado anódico de la membrana recubierto de metal a partículas metálicas catalíticamente activas con una disolución acuosa de un reactivo capaz de reducir a una forma metálica los iones metálicos contenidos en los precursores metálicos anteriormente mencionados.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que dichos precursores metálicos usados en la etapa (e) son los conocidos por ser capaces de producir catalizadores catódicos activos en pilas de combustible.
- 15 15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que dichos precursores son complejos de níquel o cobalto con poliazamacrociclos, ftalocianina o tetrafenilporfirina de cobalto, níquel y rodio, Co salen Ni salen (salen = N,N'-bis (saliciliden)etilendiamina), nitrato de plata.
- 20 16. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que los precursores metálicos usados en la etapa (f) son los conocidos por ser capaces de producir catalizadores anódicos activos en pilas de combustible.
- 25 17. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que dichos precursores son compuestos de Pt, Ni, Co, Fe, Ru, Sn, Pd y mezclas de los mismos.
- 30 18. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que dichos precursores se seleccionan de la clase constituida por: acetatos de hierro, cobalto y níquel y mezclas de los mismos, complejos metálicos coordinados con resinas sintéticas, ácido hexacloroplatínico, ácido tetracloroargéntico, bis-acetato de paladio, dicloruro de paladio, tricloruro de iridio, tricloruro de rodio, tetracloruro de estaño, tricloruro de rutenio y mezclas de los mismos.
- 35 19. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que dicho reactivo reductor usado en la etapa (g) se selecciona de la clase constituida por: hidracina, hidrato de hidracina, borohidruros de metales alcalinos, hidrosulfito de metales alcalinos, sulfitos de metales alcalinos.
- 40 20. Procedimiento según la reivindicación 19, en el que dicho reactivo reductor usado en la etapa (g) es NaBH_4 .
- 45 21. Procedimiento según las reivindicaciones 13-19, en el que la etapa (d) se repite hasta que se logra un recubrimiento uniforme en ambas superficies principales de la membrana.
- 50 22. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que la etapa (d) es anterior a las etapas (b) y (c).
- 55 23. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que la etapa (c) es anterior a la etapa (b).
- 60 24. Pilas de combustible que incluyen MEA según las reivindicaciones 1-8.
- 65 25. Pilas de combustible según la reivindicación 24, pilas de combustible que son de tipo funcionamiento a baja temperatura.
26. Pilas de combustible según la reivindicación 25, seleccionadas de la clase constituida por: PEFC alimentada con H_2 , DAFC alimentada con alcoholes y polialcoholes, DOFC alimentada con glucosa, aldehídos, hidrocarburos saturados, ácidos carboxílicos, borohidruros de metales alcalinos, hidracinas.
27. Pilas de combustible según la reivindicación 24, constituidas por pilas alimentadas por metanol o etanol, en las se usan catalizadores anódicos de hierro-cobalto-níquel, con cualquier porcentaje de composición relativa.
28. Pilas de combustible según la reivindicación 24, constituidas por pilas alimentadas por etilenglicol y polialcoholes, azúcares incluidos, en las se usan catalizadores anódicos de cobalto-níquel con cualquier porcentaje de composición relativa.

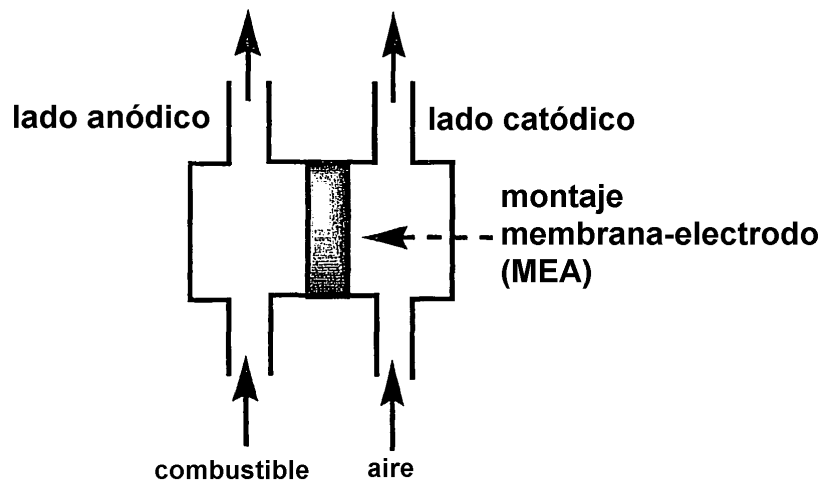
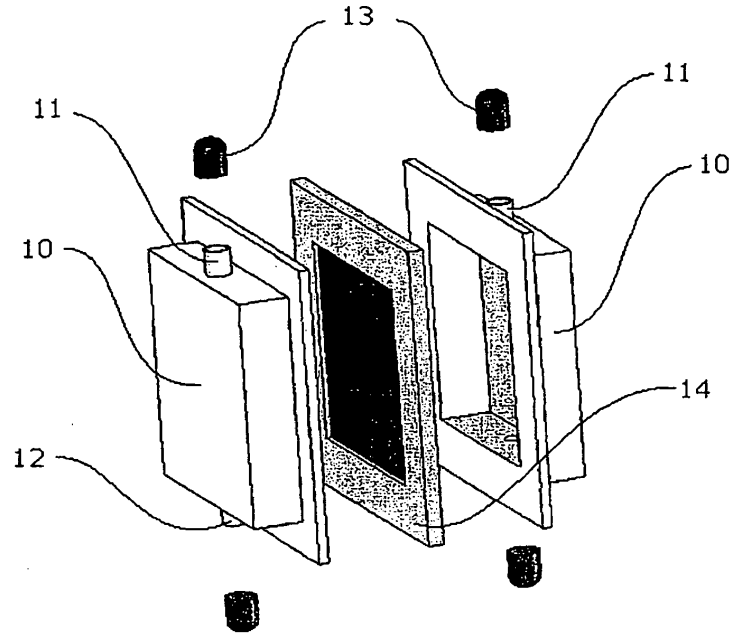
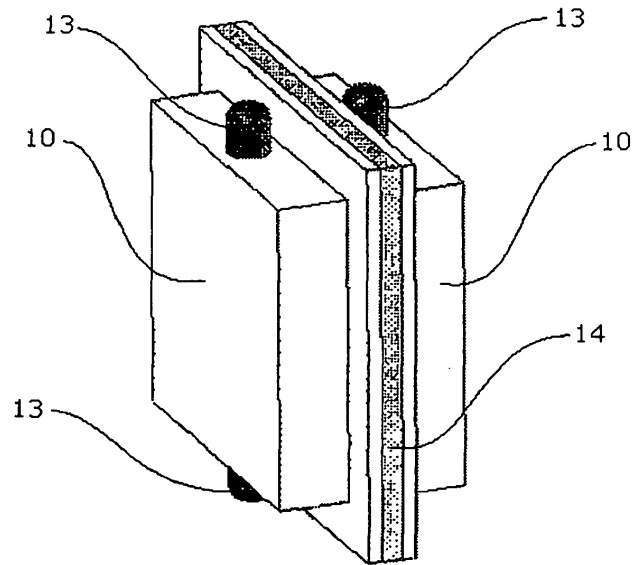


Fig. 1.

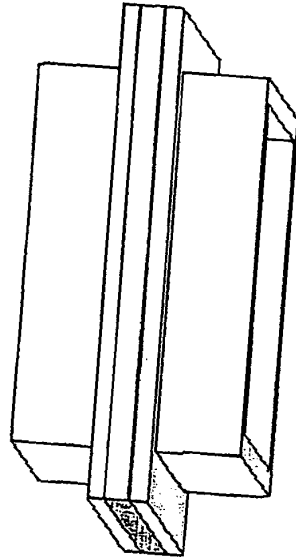


(b)

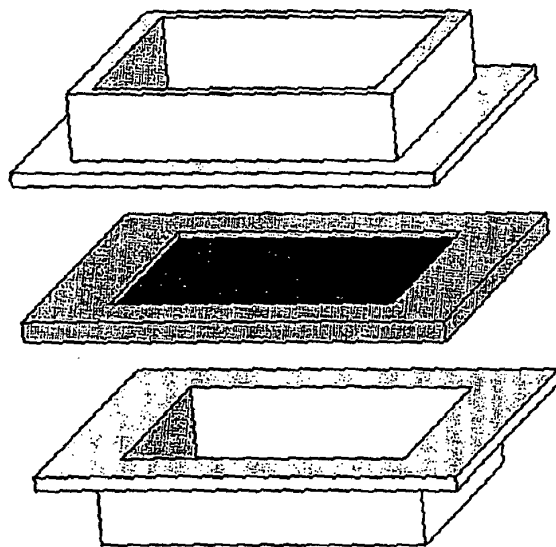


(a)

Fig. 2



(b)



(a)

Fig. 3

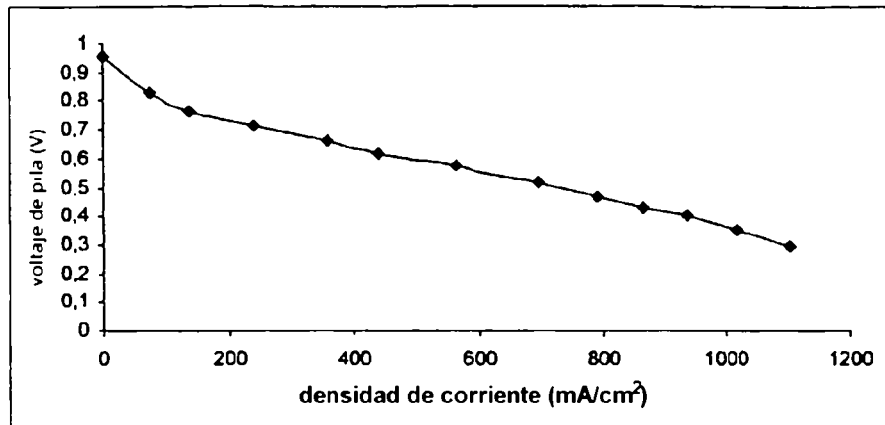


Fig. 4.

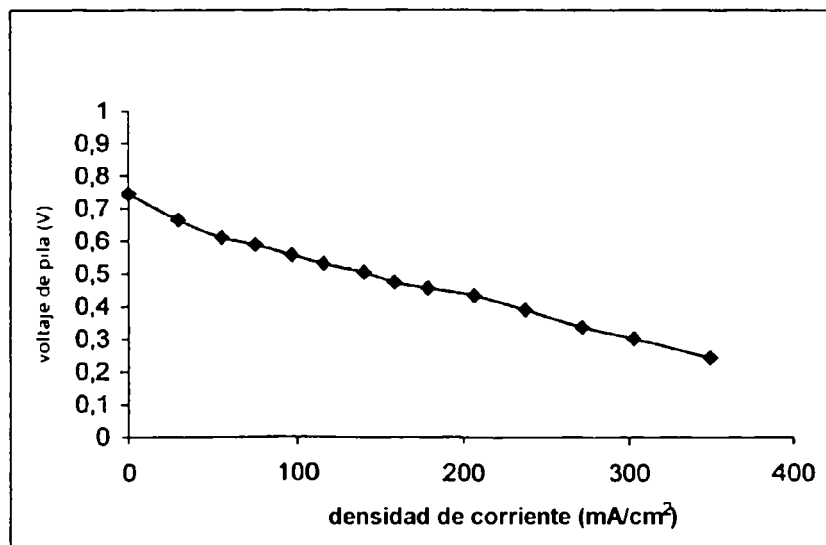


Fig 5.

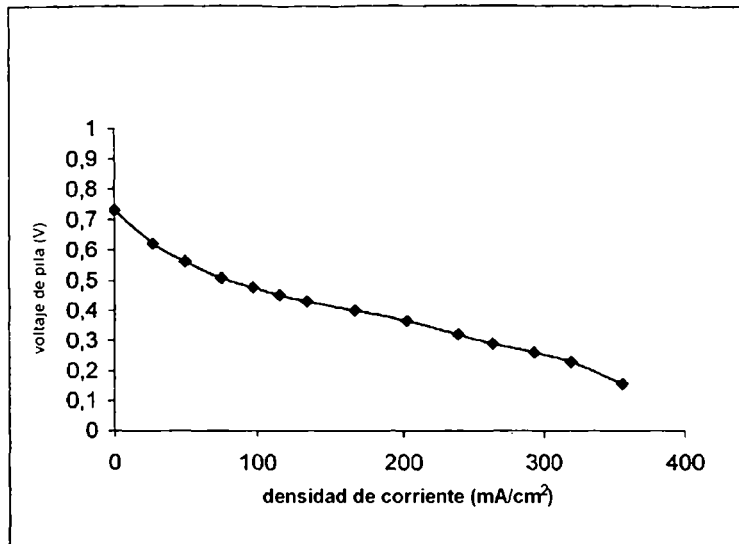


Fig. 6.

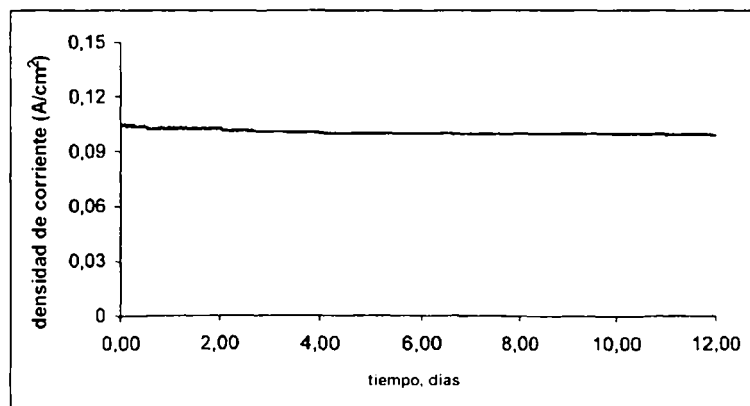


Fig. 7.

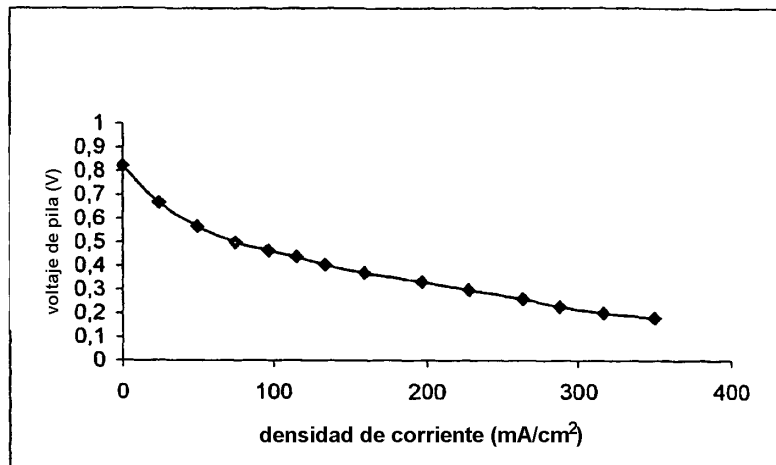


Fig. 8.