



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 321 603**

51 Int. Cl.:
H01M 8/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03748377 .3**

96 Fecha de presentación : **05.08.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1552577**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.07.2005**

54 Título: **Pila de combustible que usa biofilms como catalizador para la reacción de cátodo y/o la reacción de ánodo.**

30 Prioridad: **06.08.2002 FR 02 10009**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.06.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.06.2009

73 Titular/es: **CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)
3, rue Michel-Ange
75794 Paris Cédex 16, FR
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE**

72 Inventor/es: **Bergel, Alain y
Feron, Damien**

74 Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

ES 2 321 603 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).

ES 2 321 603 T3

DESCRIPCIÓN

Pila de combustible que usa biofilms como catalizador para la reacción de cátodo y/o la reacción de ánodo.

5 **Campo técnico**

La presente invención está relacionada con un proceso para el tratamiento de un electrodo (cátodo y/o ánodo) de una pila de combustible, estando destinado dicho tratamiento a mejorar la catálisis de la reacción en el electrodo, así como con una pila de combustible que se suministra con un biofilm recubriendo al menos una parte de la superficie de dicho electrodo.

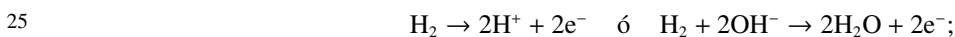
El campo general de la invención es, por lo tanto, el de las pilas de combustible y, más particularmente, el de la catálisis de las reacciones que tienen lugar en los electrodos de las pilas de combustible.

15 **Técnica anterior**

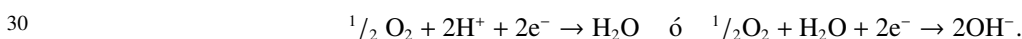
El principio básico que subyace en el funcionamiento de una pila de combustible, por ejemplo una pila de combustible de hidrógeno/aire, es la combustión electroquímica de hidrógeno molecular (H_2) y oxígeno molecular (O_2).

Las reacciones que tienen lugar en los terminales de los electrodos se representan mediante las siguientes ecuaciones (1) y (2):

(1) en el ánodo:



(2) en el cátodo:



Estas dos reacciones tienen lugar a baja velocidad, lo que obliga a utilizar catalizadores depositados en los electrodos para aumentar la velocidad de las reacciones que tienen lugar en la superficie de dichos electrodos.

En términos generales, los catalizadores depositados para aumentar la velocidad de las reacciones en los electrodos son catalizadores metálicos, como por ejemplo catalizadores basados en platino u oro.

Sin embargo, la utilización de dichos catalizadores presenta los siguientes inconvenientes:

- constituyen productos que son tanto caros, debido a las cantidades necesarias para conseguir una catálisis satisfactoria, como contaminantes potenciales del entorno; y

- presentan una escasa eficiencia a bajas temperaturas, por ejemplo a temperatura ambiente, lo que puede dar lugar a dificultades para la puesta en marcha la pila.

Para paliar estos inconvenientes, se ha llevado a cabo una investigación para desarrollar catalizadores más económicos y eficientes.

Así, en lo que concierne a las pilas que funcionan por difusión de gas, la investigación se ha llevado a cabo esencialmente en busca de catalizadores metálicos que sean más económicos que el platino o el oro, o de nuevas formas de disponer o combinar los catalizadores que puedan contribuir a mejorar la catálisis de las reacciones en los electrodos. No obstante, aún permanece sin resolver el problema de contaminación inherente a la utilización de este tipo de catalizadores.

Por lo que respecta a las pilas que funcionan en un medio acuoso, lo que se ha investigado es la incorporación mediante implante de bacterias o enzimas específicas en los electrodos.

Sin embargo, las pilas de la técnica anterior utilizan generalmente bacterias específicas para proporcionar funciones distintas a la de mejorar la catálisis de las reacciones en los electrodos.

De este modo, la presencia de bacterias en los electrodos puede mostrarse efectiva para la producción o regeneración, en el núcleo de la pila, del combustible, como por ejemplo el hidrógeno, que se oxida en el ánodo. En un artículo de Palmore y Whitesides, "Microbial and Enzymatic Biofuel Cell", American Chemical Society, Capítulo 14, páginas 271-290 (1994) [1], se ofrecen diversos ejemplos de bacterias que proporcionan esta función. En otros casos, las bacterias también se pueden utilizar para regenerar la forma reducida de un mediador electroquímico, responsable de asegurar la transferencia de electrones en el ánodo. Para reducir el mediador electroquímico, algunas bacterias

específicas extraen los electrones de sustratos como por ejemplo glucosa, sucrosa o succinatos. En la referencia [1] citada más arriba se citan muchos ejemplos de bacterias de este tipo. Entre los estudios más recientes se puede citar el estudio mencionado en el artículo de Yagishita y otros, "Behaviour of glucose degradation in *Synechocystis* sp.M-203 in bioelectrochemical fuel cells", *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 1997, Vol. 43, 177-180 [2], que describe una pila que utiliza cianobacterias para reducir el compuesto 2-hidroxi-1,4-naftoquinona que sirve como mediador electroquímico para la transferencia de electrones en el ánodo. El artículo de Cooney y otros, "Physiologic studies with sulphate-reducing bacterium *Desulfovibrio desulfuricans*: evaluation for use in a biofuel cell", *Enzyme and Microbial Technology*, 1996, Vol. 18, páginas 358-365 [3], menciona una pila que utiliza bacterias reductoras de sulfatos para regenerar el ión sulfuro que es reducido a sulfato en el ánodo.

Sin embargo, el rendimiento de tales pilas sigue siendo insuficiente. Además, la utilización de microorganismos en las pilas de combustible mencionadas más arriba no contribuye a la mejora en las tasas electroquímicas en los electrodos, sino a la producción biológica de combustible o a la regeneración de un compuesto mediador. Por consiguiente, para construir las será necesario a pesar de todo utilizar catalizadores en los electrodos, y en particular en los ánodos en el caso de los ejemplos mencionados, con el fin de acelerar la transferencia de electrones entre el combustible y el electrodo o, cuando proceda, entre el mediador electroquímico y el electrodo.

En la técnica anterior se han realizado algunos ensayos utilizando enzimas específicas aisladas, como por ejemplo oxidorreductasas, para aumentar las velocidades de reacción en los electrodos.

De este modo, los autores E. Katz y otros, en el artículo "A biofuel cell based on two immiscible solvents and glucose oxidase and microperoxidase-11 monolayer-functionalized electrodes", *New Journal of Chemistry*, 1999, 481-487 [4], proponen la utilización de la enzima glucosa oxidasa en el ánodo, utilizando la oxidación de la glucosa como combustible y la enzima microperoxidasa-11 para catalizar la reducción de peróxido de cumeno utilizado como agente oxidante.

Sin embargo, aunque estos estudios están dirigidos a mejorar las velocidades en los electrodos, y en particular en el cátodo, utilizan enzimas relativamente caras, y en ocasiones, compuestos orgánicos adicionales que actúan como mediadores electroquímicos para asegurar la transferencia de electrones entre el sitio activo de la enzima y el electrodo. También pueden requerir la utilización de técnicas químicas avanzadas para implantar enzimas apropiadas sobre la superficie de dichos electrodos. En la situación actual, este tipo de pilas se pueden utilizar únicamente en algunas aplicaciones muy específicas que requieran bajos niveles de potencia y que no tengan restricciones de coste.

Finalmente, los autores Hasvold y otros, en el artículo "Sea-water battery for subsea control systems", *Journal of Power Sources*, 65, páginas 253-261, 1997 [5], en relación con un estudio sobre baterías con un ánodo soluble que funcionan en un entorno marino, reseñan que las baterías sumergidas en agua de mar presentaban mayor eficiencia que las que operan al aire libre. De ello deducían que la mejora en el rendimiento era debida a la formación espontánea de un biofilm mientras la pila está en funcionamiento (el término "biofilm" se refiere a una película que comprende un conjunto de microorganismos que se depositan de forma espontánea sobre una superficie, procediendo dichos microorganismos de agua biológica, como por ejemplo agua de mar, agua de río, etc.) en particular sobre la superficie del cátodo, lo que se considera responsable de la mejora de la catálisis de la reducción del oxígeno. Estas observaciones surgen en particular de los estudios realizados sobre la biocorrosión de los materiales expuestos al agua biológica, como por ejemplo agua de mar o agua de río. Estos estudios han demostrado que el crecimiento de biofilms da lugar a un incremento del potencial de corrosión de estos materiales debido a un incremento del fenómeno de corrosión en la reacción en el cátodo.

No obstante, el papel de los biofilms en la mejora del rendimiento operativo de una batería, especialmente en la publicación de Hasvold "Sea-water battery for subsea control systems", *Journal of Power Sources*, 65, páginas 253-261, 1997 [5] mencionada más arriba, se considera un fenómeno contingente que se produce durante el funcionamiento de la batería, o, incluso, como un fenómeno que entorpece el funcionamiento adecuado de la batería, cuando el biofilm adquiere proporciones excesivamente grandes y, consecuentemente, dificulta la accesibilidad de los reactivos al cátodo. Además, dicho documento no ofrece técnicas específicas para estimular y optimizar el crecimiento del biofilm para mejorar el rendimiento de la batería.

El documento US-A-3228799 también describe un cátodo para un generador de energía eléctrica recubierto con bacterias como, por ejemplo, *Desulfovibrio desulfuricans*.

Por consiguiente, en el momento actual existe una necesidad real de mejorar la catálisis de las reacciones en los electrodos, especialmente la reacción en el cátodo, situación que constituye una limitación para el funcionamiento adecuado de las pilas de combustible.

Sumario de la invención

Para ello, el objeto de la presente invención es, específicamente, proponer un proceso para el tratamiento de un electrodo de una pila de combustible, antes de poner en funcionamiento dicha pila, produciendo como resultado dicho método una mejora de la catálisis de la reacción en el electrodo en cuestión.

ES 2 321 603 T3

De acuerdo con la invención, este resultado se logra mediante un proceso para el tratamiento de al menos uno de los electrodos (cátodo y/o ánodo) de una pila de combustible, con antelación a la puesta en funcionamiento de dicha pila, y antes o después de que dicho electrodo sea colocado en dicha pila, que comprende una etapa que consiste en la formación de un biofilm sobre al menos una parte de la superficie de dicho electrodo mediante la inmersión de dicho electrodo en un medio capaz de dar lugar al crecimiento de biofilms, estando destinado dicho biofilm a catalizar la reacción en el electrodo, y otra etapa que consiste en someter simultáneamente dicho electrodo a un potencial de polarización.

La presente invención proporciona, pues, un proceso para el tratamiento de un electrodo (cátodo y/o ánodo) de una pila de combustible, con antelación a la puesta en funcionamiento de dicha pila, tratamiento durante el cual se deposita un biofilm sobre al menos una parte de la superficie de dicho electrodo, fijándose de forma natural este biofilm a la superficie del electrodo. Este biofilm está destinado a actuar como catalizador para las reacciones en el electrodo (es decir, la reacción de oxidación en el ánodo y la reacción de reducción en el cátodo) cuando se hace funcionar la pila después del proceso de tratamiento según la presente invención. La catálisis de las reacciones en los electrodos se consigue depositando un biofilm sobre la superficie de los electrodos, debido a que los biofilms son capaces de producir espontáneamente los elementos necesarios para catalizar las reacciones en los electrodos.

De este modo, la formación del biofilm para catalizar las reacciones en el electrodo (ánodo o cátodo) hace posible limitar, o incluso reemplazar completamente, el llenado de los electrodos con catalizadores minerales. La formación del biofilm también hace posible limitar o incluso sustituir completamente los materiales que se utilizan normalmente para fabricar el cátodo, como por ejemplo el grafito y el platino, con materiales menos costosos, como por ejemplo aceros inoxidable y aluminio, o aleaciones de níquel o titanio.

Además, puesto que el biofilm sintetiza los elementos necesarios para catalizar la reacción en los electrodos, en la construcción de la pila ya no es necesario añadir en los compartimientos de los electrodos compuestos orgánicos, minerales o biológicos, como sucede con las pilas que se basan en el principio de catálisis enzimática.

Adicionalmente, el proceso según la invención incluye, en simultaneidad con la formación del biofilm, una etapa destinada a optimizar la calidad del biofilm depositado. Esta etapa consiste en someter al menos uno de los electrodos, que se sumerge en un medio capaz de dar lugar al crecimiento de biofilms, a un potencial de polarización (que es un potencial de polarización catódico para el cátodo y un potencial de polarización anódico para el ánodo). Este potencial de polarización puede ser fijo o puede variar, y se aplica durante un tiempo apropiado. Se define respecto a un electrodo de referencia. El tiempo apropiado durante el cual se debe aplicar este potencial se puede determinar de la siguiente forma:

- durante la fase de polarización se obtiene una curva $i=f(t)$, que corresponde a la corriente producida por el electrodo en función del tiempo; y

- tan pronto como la curva $i=f(t)$, que tiene forma de sigmoide, muestra un comienzo de estabilización, se puede suspender la aplicación del potencial, ya que la aparición de una meseta en la curva significa que la superficie del electrodo se encuentra recubierta de forma óptima por el biofilm. El electrodo está así preparado para ser utilizado, de forma óptima, sin que sea necesario ningún otro acondicionamiento.

Por supuesto, el tiempo durante el cual se aplica el potencial de polarización al electrodo, cuando este se sumerge en un medio apropiado, puede ser menor que el mencionado más arriba (es decir, menor que el tiempo necesario para que aparezca el inicio de la meseta) o mayor que el mismo.

Por ejemplo, este tiempo apropiado puede ser, por ejemplo, desde 15 hasta 17 días.

El proceso de tratamiento según la invención es, por lo tanto, particularmente ventajoso en la medida en que hace posible obtener un electrodo completa o parcialmente cubierto por un biofilm de óptima calidad, siendo capaz dicho biofilm, durante el funcionamiento de la pila, de catalizar instantáneamente la reacción en el electrodo sin ninguna dificultad de puesta en marcha.

Es necesario señalar que, de acuerdo con la invención, el proceso para el tratamiento de al menos uno de los electrodos se puede realizar cuando el electrodo todavía no ha sido colocado en un dispositivo con pilas de combustible (“antes de que dicho electrodo sea colocado en dicha pila”) o cuando el electrodo ya ha sido colocado en un dispositivo con pilas de combustible (“después de que dicho electrodo haya sido colocado en dicha pila”). Sin embargo, en ambas situaciones, el proceso del tratamiento según la invención se realizará siempre antes de que la pila se ponga en funcionamiento.

A lo largo de este proceso de tratamiento según la invención, se puede hacer una distinción respecto a los modos de realización de la técnica anterior que mencionaban la existencia de biofilms en el funcionamiento de una batería, por el hecho de que, en esos modos de realización, el biofilm se formaba sobre la superficie de los electrodos durante el funcionamiento de las baterías (considerándose por lo tanto la formación del biofilm como un artefacto y un fenómeno contingente en relación con el funcionamiento de la batería), en tanto que, en el contexto de nuestra invención, el

ES 2 321 603 T3

biofilm se forma antes de que la pila se ponga en funcionamiento y posee propiedades catalíticas óptimas gracias a la etapa de polarización.

5 De acuerdo con la invención, el electrodo que se va a tratar mediante el proceso de la invención puede ser un cátodo.

10 Cuando el electrodo es un cátodo, el potencial de polarización aplicado a dicho cátodo en el contexto del proceso de tratamiento de la invención debe corresponder, preferiblemente, a un valor óptimo. En otras palabras, este potencial de polarización debe ser tan catódico como sea posible, ya que de esta forma el proceso de tratamiento del cátodo será más rápido y las corrientes obtenidas serán más altas (es decir, la corriente producida por la pila durante su funcionamiento será más alta), pero este potencial no debe ser, sin embargo, demasiado catódico para que la pila produzca una diferencia de potencial suficientemente grande durante su funcionamiento. El potencial de polarización óptimo que se debe aplicar al cátodo teniendo en cuenta el compromiso mencionado más arriba puede ser determinado fácilmente por aquellos experimentados en la técnica.

15 Para el tratamiento de un cátodo según el proceso de la invención se utilizarán, ventajosamente, potenciales de polarización que oscilan desde -0,5 hasta 0,0 V respecto a un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE).

20 De acuerdo con la invención, el electrodo (cátodo y/o ánodo) destinado a ser tratado es sumergido en un medio capaz de dar lugar al crecimiento de biofilms. En otras palabras, un medio semejante es un medio que contiene un conjunto de microorganismos, siendo capaces dichos microorganismos de crecer sobre un soporte tal como un electrodo, como en el caso presente.

25 El medio capaz de dar lugar al crecimiento de biofilms, utilizado durante el proceso de tratamiento para formar el biofilm sobre al menos una parte de la superficie de un electrodo, puede ser de cualquier tipo y se puede escoger entre agua natural, como por ejemplo agua de río, agua de manantial, agua industrial, es decir agua no esterilizada utilizada en la industria, por ejemplo para refrigerar instalaciones, agua de mar o agua obtenida a partir de un medio de cultivo. Es necesario señalar que, de acuerdo con la invención, un medio de cultivo es un medio al que se han incorporado los nutrientes necesarios para el crecimiento efectivo de los microorganismos contenidos en dicho medio.

30 Preferiblemente, el medio capaz de dar lugar al crecimiento de un biofilm es agua de mar, caracterizándose dicha agua de mar por el hecho de que contiene una fauna de microorganismos que es variada y, por consiguiente, particularmente apropiada para formar biofilms de alta calidad.

35 Cuando el electrodo que se desea tratar es un cátodo, el agua de mar será preferiblemente un agua de mar oxigenada, es decir, un agua de mar a la que no se le ha eliminado el aire. Un agua de mar semejante puede ser un agua procedente del Mar del Norte, del Mar Báltico, del Canal, del Mar Mediterráneo o del Océano Atlántico.

40 Cuando el electrodo que se desea tratar es un ánodo, el agua de mar será preferiblemente un agua de mar anaeróbica, es decir, un agua de mar a la que posiblemente se le ha eliminado el aire, lo que facilita el crecimiento de bacterias anaerobias (como, por ejemplo, bacterias reductoras de sulfatos). A esta agua de mar anaerobia se le puede añadir igualmente hidrógeno para potenciar aún más el desarrollo de dichas bacterias.

45 No obstante, se sobreentiende que el agua de mar mencionada más arriba se puede reemplazar:

- en el caso del cátodo, por agua natural aireada como, por ejemplo, agua de río, agua de manantial y agua industrial oxigenada no esterilizada como la procedente de sistemas de refrigeración abiertos y las que proceden de sistemas de purificación o depuración;

50 - en el caso del ánodo, por agua natural anaeróbica como, por ejemplo, agua industrial procedente de un circuito cerrado y no esterilizado, o agua anaeróbica procedente de sistemas de depuración o purificación.

55 También preferiblemente, el medio capaz de dar lugar al crecimiento de biofilms es un medio circulante, de tal modo que dicho medio, gracias a su continua reposición, hace posible renovar continuamente la fauna biológica y, en consecuencia, mejorar la calidad del biofilm depositado sobre la superficie del electrodo durante dicho proceso.

60 Otro objeto de la presente invención es proponer una pila de combustible que comprende al menos una pila que dispone de un compartimiento anódico provisto de un agente reductor, incluyendo dicho compartimiento un ánodo, y disponiendo dicha pila de un compartimiento catódico provisto de un agente oxidante, incluyendo dicho compartimiento un cátodo, encontrándose situados dichos compartimientos uno a cada lado de una membrana (esto es, con una membrana situada entre el compartimiento del ánodo y el compartimiento del cátodo) caracterizada por que, antes de la puesta en funcionamiento de dicha pila, al menos uno de los electrodos (ánodo y/o cátodo) ha sido recubierto en al menos una parte de su superficie con un biofilm destinado a catalizar la reacción en el electrodo.

65 Preferiblemente, el biofilm se deposita sobre al menos una parte de la superficie de al menos uno de los electrodos mediante la aplicación del proceso de tratamiento tal como se ha descrito más arriba.

ES 2 321 603 T3

Además del beneficio, ya mencionado más arriba, de utilizar un biofilm para catalizar la reacción en el electrodo, el hecho de depositar un biofilm sobre al menos uno de los electrodos (cátodo o ánodo) antes de que la pila de combustible se ponga en funcionamiento hace posible contrarrestar el lento arranque de la reacción en el electrodo, que sería lo normal si las reacciones en los electrodos fueran catalizadas, entre otros, por un biofilm depositado durante el funcionamiento de la pila. Por otra parte, el electrodo puede incluir opcionalmente, además del biofilm depositado sobre su superficie, catalizadores metálicos basados en metales preciosos o semipreciosos, como por ejemplo platino o rodio, o complejos que incluyan dichos metales.

De acuerdo con la invención, cuando sólo uno de los electrodos, en particular el cátodo, tiene un biofilm sobre su superficie depositado antes de que la pila se ponga en funcionamiento, el otro electrodo puede incluir, por ejemplo, catalizadores de cualquier tipo, tales como catalizadores minerales, por ejemplo catalizadores basados en platino o metales del grupo del platino.

Sin embargo, en el contexto de esta invención la reacción en el ánodo es catalizada preferiblemente mediante un biofilm apropiado (es decir, un biofilm destinado a catalizar la reacción del ánodo) depositado sobre al menos una parte de la superficie del ánodo. Por ejemplo, este biofilm comprenderá microorganismos que pueden producir metabolitos capaces de incrementar la velocidad de la reacción en el ánodo. Es necesario señalar que el biofilm se puede depositar sobre la superficie del ánodo mediante un proceso de tratamiento según la invención.

La presente invención es aplicable a pilas de combustible que funcionan en un medio acuoso. Para este tipo de operación, los compartimientos del ánodo y del cátodo se llenan con agua, en la que se sumergen un ánodo y un cátodo respectivamente, y en la que se insuflan, en los respectivos compartimientos, un caudal de agente reductor y un caudal de agente oxidante. Preferiblemente, el agua que llena los compartimientos del ánodo y del cátodo es agua capaz de regenerar el biofilm depositado sobre al menos una parte de la superficie del cátodo, y opcionalmente del ánodo, antes de la puesta en funcionamiento de la pila. Preferiblemente, el agua que llena los compartimientos del ánodo y del cátodo es agua circulante.

La presente invención también es aplicable a pilas que funcionan por difusión de gas. Para este tipo de operación, el agente oxidante y el agente reductor se suministran a sus respectivos compartimientos directamente en forma de un flujo de gas. No obstante, es necesario señalar que, para una pila cuya reacción en el cátodo y, posiblemente, cuya reacción en el ánodo son catalizadas mediante un biofilm, es necesario asegurar un contenido de humedad adecuado para la supervivencia y regeneración del biofilm, de forma que sea posible que este contenido de humedad sea controlado:

- o bien controlando el contenido de humedad de los gases que entran en la pila, es decir, que el flujo o flujos de gas que alimentan el compartimiento o compartimientos provistos de un biofilm tengan preferiblemente un contenido de humedad que permita que dicho biofilm se regenere;

- o bien proporcionando una corriente de agua coexistente en paralelo con el flujo o flujos de gas que alimentan el compartimiento o compartimientos provistos de un biofilm, estando destinada dicha corriente de agua a la regeneración de dicho biofilm;

- o bien sino mediante el agua producida por la reacción, cuando se trate de una pila de hidrógeno/oxígeno.

Finalmente, el hecho de que la reacción en el cátodo y/o en el ánodo pueda ser catalizada según la presente invención mediante un biofilm depositado sobre al menos una parte de la superficie del cátodo y/o ánodo, permite la utilización de materiales constituyentes para el cátodo y/o ánodo menos costosos que los utilizados en la técnica anterior.

De este modo, el electrodo (ánodo o cátodo) se puede formar ventajosamente a partir de un material escogido del grupo que comprende acero inoxidable y aluminio, y aleaciones de níquel o titanio.

La presente invención puede ser aplicable a cualquier tipo de pila de combustible, en particular a las pilas cuyo agente oxidante es oxígeno y cuyo agente reductor es hidrógeno.

El objeto de la presente invención es también un electrodo (ánodo y/o cátodo) recubierto con un biofilm, al menos en parte de su superficie, antes de ser colocado en dicha pila.

El biofilm es depositado preferiblemente sobre al menos una parte de la superficie de dicho cátodo mediante el proceso de tratamiento tal como se ha descrito más arriba.

Este electrodo (ánodo y/o cátodo) es mantenido preferiblemente en un medio capaz de regenerar el biofilm, para asegurar la supervivencia de dicho biofilm.

Se apreciarán más claramente otras ventajas al leer la siguiente descripción, que se incluye por supuesto a modo de ilustración pero sin que ello implique ninguna limitación, en referencia a los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra esquemáticamente, en sección vertical, una pila de combustible de hidrógeno/oxígeno que funciona en un medio acuoso, cuya reacción en el cátodo es catalizada mediante un biofilm depositado sobre al menos una parte de la superficie del cátodo antes de que dicha pila se ponga en funcionamiento.

La figura 2 muestra esquemáticamente, en sección vertical, una pila de membrana de intercambio de protones con difusión de gas.

La figura 3 muestra esquemáticamente, en sección vertical, una pila que funciona en un medio acuoso utilizada para poner en práctica la presente invención.

Presentación detallada de métodos de implantación

La figura 1 muestra esquemáticamente una pila de hidrógeno/oxígeno funcionando en un medio acuoso, cuya reacción en el cátodo es catalizada mediante un biofilm.

Esta figura muestra que la pila comprende, sucesivamente, un compartimiento 1 para el cátodo y un compartimiento 3 para el ánodo, estando situados dichos compartimientos uno a cada lado de una membrana 5 semipermeable. Los dos compartimientos contienen agua en la que se encuentran inmersos los electrodos apropiados, es decir, el cátodo 7 en el caso del compartimiento 1 del cátodo y el ánodo 6 en el caso del compartimiento 3 del ánodo. El agua que llena en particular el compartimiento del cátodo es agua biológica, tal como se ha definido más arriba. El compartimiento 1 del cátodo está provisto de una entrada 9 de oxígeno, siendo insuflado dicho oxígeno en el agua de dicho compartimiento. En este compartimiento, el oxígeno es reducido a iones hidroxilo OH^- de acuerdo con la ecuación $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$, pasando dichos iones OH^- a través de la membrana semipermeable en dirección al compartimiento del ánodo. De acuerdo con la invención, la reacción de reducción en el cátodo es catalizada por la presencia de un biofilm 11 depositado sobre al menos una parte de la superficie del cátodo antes de la puesta en funcionamiento de la pila.

El compartimiento 3 del ánodo está provisto a su vez de una entrada 13 de hidrógeno, siendo insuflado dicho hidrógeno en el agua biológica. En este compartimiento, el hidrógeno es oxidado a agua de acuerdo con la ecuación $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$.

Preferiblemente, el agua biológica presente en el compartimiento del cátodo es repuesta regularmente para mantener las características óptimas del biofilm durante el funcionamiento de la pila.

La figura 2 muestra una vista esquemática de una pila de combustible de hidrógeno/oxígeno según la invención, que funciona por difusión de gas. La pila comprende, sucesivamente, un compartimiento 15 para el cátodo y un compartimiento 17 para el ánodo situados uno a cada lado de una membrana 19 de intercambio de protones.

El compartimiento del cátodo comprende un cátodo 21 poroso, un sistema 23 de suministro de gas oxígeno y un biofilm 25, que actúa como catalizador, situado entre el cátodo y la membrana. El biofilm 25 se muestra en forma de pequeñas esferas. De acuerdo con la invención, antes de poner la pila en funcionamiento el cátodo es sometido a un potencial de polarización durante un tiempo predeterminado mientras se encuentra inmerso en agua biológica tal como se ha descrito más arriba, haciendo posible de este modo la optimización de las propiedades catalíticas del biofilm depositado sobre la superficie del cátodo. Es necesario señalar que, para asegurar el correcto funcionamiento de una pila semejante, cuya reacción en el cátodo es catalizada por un biofilm, es necesario asegurar un contenido de humedad adecuado para la supervivencia y reposición del biofilm, siendo posible controlar este contenido de humedad, bien controlando el contenido de humedad de los gases que se introducen en la pila, o aportando un sistema de flujo de agua en paralelo, o, alternativamente, mediante el agua producida por la reacción en el caso de una pila de hidrógeno/oxígeno.

El compartimiento del ánodo comprende un ánodo 27 poroso, un sistema 29 de suministro de hidrógeno y una capa 30 catalítica que se muestra también en forma de pequeñas esferas. La capa catalítica puede estar formada por todo tipo de materiales catalizadores, como por ejemplo metales (platino o metales del grupo del platino), o por un biofilm apropiado (es decir, que sea capaz, en este caso, de catalizar la oxidación del hidrógeno).

A continuación se describirá la invención en relación con los ejemplos que se ofrecen más abajo.

Los ejemplos incluidos más abajo utilizan una pila de combustible que funciona en un medio acuoso, como la que se muestra en la figura 3.

El compartimiento 31 del ánodo y el compartimiento 33 del cátodo están separados mediante una membrana 35 de intercambio de protones de tipo Nafion. Se enriquecen dos caudales de agua 37 y 38 que fluyen de unos tanques 39 en el compartimiento 33 del cátodo y en el compartimiento 31 del ánodo, respectivamente, insuflando 41 dihidrógeno en el compartimiento 31 del ánodo e insuflando 43 aire en el compartimiento 33 del cátodo. Es necesario señalar que el caudal de agua 37 es un flujo de agua biológica destinado a asegurar una regeneración continua efectiva del biofilm depositado sobre al menos una parte de la superficie del cátodo.

ES 2 321 603 T3

El ánodo 45 está formado por una malla de 30 cm² de platino y el cátodo 47 está formado por una placa de acero inoxidable cubierta con un biofilm 49. El ánodo 45 y el cátodo 47 se encuentran conectados eléctricamente mediante un resistor 57 de resistencia variable. Los tanques 39 están provistos de salidas 51 para poder ser rellenados con agua, especialmente en la porción del cátodo.

Los compartimientos del ánodo y del cátodo se mantienen unidos mediante juntas de fijación 53 entre los dos compartimientos que proporcionan una acción de sellado. Estas juntas se fabrican recortándolas a partir de láminas de goma. Una de estas juntas se coloca directamente sobre el cátodo de acero inoxidable. Una abertura 55 practicada en el centro de la lámina hace posible definir con precisión la superficie útil del cátodo utilizada en la operación de la pila.

Antes de ser colocado en la pila tal como se ha descrito más arriba, el cátodo 47 de acero inoxidable, con unas dimensiones de 100 × 100 × 2 mm en el caso particular de estos ejemplos, se sumerge en agua de mar circulante y se mantiene sometido durante varios días a un potencial de polarización fijo E_{pola} , expresado respecto al electrodo de referencia de calomel saturado (SCE), para polarizar dicho cátodo, estando destinada dicha polarización a optimizar las propiedades del biofilm depositado para la reducción catalítica del oxígeno. Tras esta etapa preliminar, el cátodo se inserta en la pila. Al terminar los ensayos, se separa la pila y el cátodo se limpia por medios mecánicos, después con una solución de hipoclorito de sodio, y, finalmente, se aclara con agua de mar. A continuación se vuelve a colocar en la pila de la misma configuración en la que se encontraba previamente, y se vuelven a comprobar las características de la pila en dichas condiciones.

Los ejemplos que se incluyen más abajo ilustran los resultados obtenidos para una pila que tiene la configuración descrita más arriba, siendo sometida dicha pila a diferentes condiciones de polarización (potencial y duración) antes de ser puesta en funcionamiento. En cada uno de estos ejemplos, se midió la relación entre la potencia obtenida con un biofilm (primera serie de ensayos) y la potencia obtenida sin un biofilm (segunda serie de ensayos) en el cátodo, para diversos valores de resistencia eléctrica.

Ejemplo 1

Las características de la primera serie de ensayos fueron las siguientes:

- potencial de polarización: -0,10 V/SCE;
- tiempo de polarización: 15 días;
- fluido en circulación en el cátodo: agua de mar;
- fluido en circulación en el ánodo: agua de mar;
- superficie útil del cátodo: 9 cm².

Es necesario señalar que el cátodo estaba formado por una placa de acero inoxidable 316.L con unas dimensiones de 100*100*2 mm.

La tabla 1 a continuación muestra la variación de la corriente durante el proceso de tratamiento del cátodo según la invención.

TABLA 1

Duración (en días)	0	4	6	8	10	10
Corriente (en mA)	0,1	0,4	2,0	7,5	10,3	9,2

En esta primera serie de ensayos, se midió la potencia proporcionada por la pila para diversos valores de resistencia eléctrica.

En una segunda serie de ensayos, se midió la potencia proporcionada por la pila para diversos valores de resistencia eléctrica, no teniendo la pila un biofilm sobre el cátodo y no habiendo sido sometida a la etapa de acondicionamiento.

ES 2 321 603 T3

En la tabla 2 siguiente se muestran las tasas de (potencia con biofilm/potencia sin biofilm).

TABLA 2

Resistencia (en Ω)	1	10	100	1000	10^4	10^5	10^6
Tasa	34	31	29	21	30	7	4

Ejemplo 2

Las características de la primera serie de ensayos fueron las siguientes:

- potencial de polarización: -0,10 V/SCE;
- tiempo de polarización: 15 días;
- fluido en circulación en el cátodo: agua de mar;
- fluido en circulación en el ánodo: agua destilada + NaOH (pH = 12,5);
- superficie útil del cátodo: 9 cm².

Los valores de corriente registrados en función del tiempo fueron idénticos a los que se han mostrado en el Ejemplo 1.

En esta primera serie de ensayos, se midió la potencia proporcionada por la pila para diversos valores de resistencia eléctrica.

En una segunda serie de ensayos, se midió la potencia proporcionada por la pila para diversos valores de resistencia eléctrica, no teniendo la pila un biofilm sobre el cátodo y no habiendo sido sometida a la etapa de acondicionamiento.

En la tabla 3 siguiente se muestran las tasas de (potencia con biofilm/potencia sin biofilm).

TABLA 3

Resistencia (en Ω)	1	10	100	1000	10^4	10^5	10^6
Tasa	86	81	81	103	-	24	-

Ejemplo 3

Las características de la primera serie de ensayos fueron las siguientes:

- potencial de polarización: -0,30 V/SCE;
- tiempo de polarización: 17 días;
- fluido en circulación en el cátodo: agua de mar;
- fluido en circulación en el ánodo: agua destilada + NaOH (pH base = 12,5);
- superficie útil del cátodo: 1,8 cm².

En esta primera serie de ensayos, se midió la potencia proporcionada por la pila para diversos valores de resistencia eléctrica.

En una segunda serie de ensayos, se midió la potencia proporcionada por la pila para diversos valores de resistencia eléctrica, no teniendo la pila un biofilm sobre el cátodo y no habiendo sido sometida a la etapa de acondicionamiento.

ES 2 321 603 T3

En la tabla 4 siguiente se muestran las tasas de (potencia con biofilm/potencia sin biofilm).

TABLA 4

Resistencia (en Ω)	1	10	100	1000	10^4	10^5	10^6
Tasa	79	85	84	51	10	5	4

Se puede comprobar que, en los tres ejemplos, la presencia de un biofilm depositado sobre al menos una parte de la superficie del cátodo antes de que este sea colocado en la pila incrementa considerablemente la potencia proporcionada por la pila provista de este biofilm.

Referencias citadas

[1] **Palmore y Whitesides**, "Microbial and Enzymatic Biofuel Cell", *American Chemical Society*, Capítulo 14, páginas 271-290 (1994);

[2] E. **Katz** y otros, "A biofuel cell based on two immiscible solvents and glucose oxidase and microperoxidase-11 monolayer-functionalized electrodes", *new Journal of Chemistry*, 1999, 481-487;

[3] **Cooney** y otros, "Physiologic studies with sulphate-reducing bacterium *Desulfovibrio desulfuricans*: evaluation for use in a biofuel cell", *Enzyme and Microbial Technology*, 1996, Vol. 18, páginas 358-365;

[4] E. **Katz** y otros, en el artículo "A biofuel cell based on two immiscible solvents and glucose oxidase and microperoxidase-11 monolayer-functionalized electrodes", *New Journal of Chemistry*, 1999, 481-487; y

[5] **Hasvold** y otros, en el artículo "Sea-water battery for subsea control systems", *Journal of Power Sources*, 65, páginas 253-261, 1997.

REIVINDICACIONES

5 1. Proceso para el tratamiento de al menos uno de los electrodos (cátodo y/o ánodo) de una pila de combustible, antes de que dicha pila se ponga en funcionamiento, y antes o después de que dicho electrodo sea colocado en dicha pila, que comprende la etapa que consiste en formar un biofilm para catalizar una reacción electroquímica en el electrodo sobre al menos una parte de la superficie de dicho electrodo, sumergiendo dicho electrodo en un medio capaz de dar lugar al crecimiento de biofilms, **caracterizado** porque comprende, además, la etapa que consiste en someter simultáneamente dicho electrodo a un potencial de polarización.

10 2. Proceso de tratamiento según la reivindicación 1, en el que el medio capaz de dar lugar al crecimiento de biofilms se escoge entre:

- agua natural, como por ejemplo agua de río, agua de manantial o agua de mar;

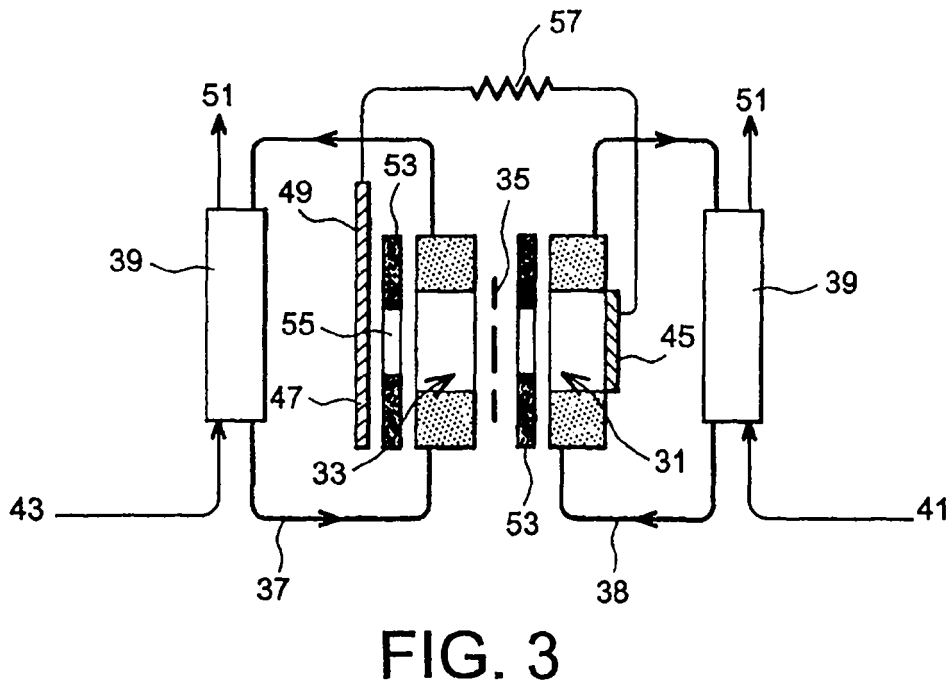
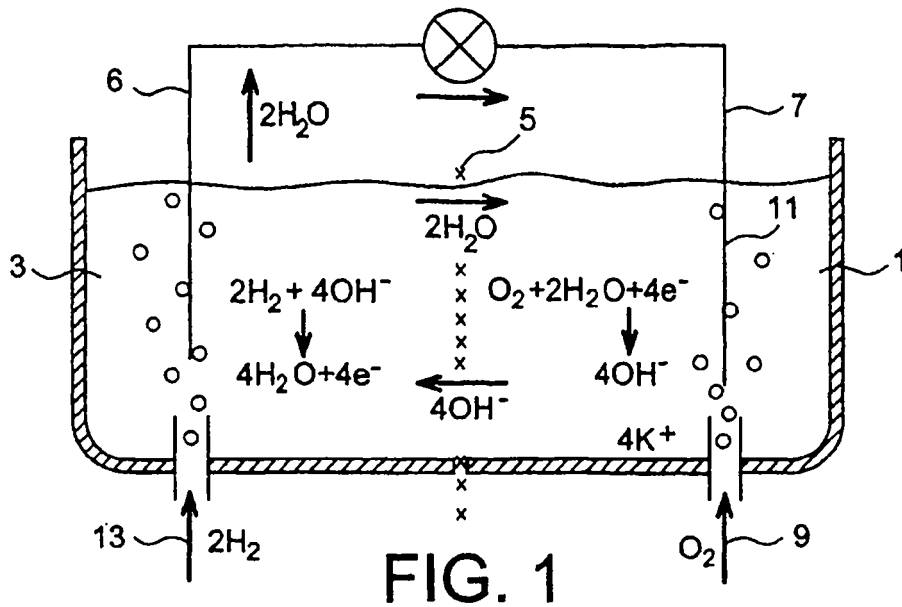
15 - agua industrial, y agua obtenida a partir de un medio de cultivo.

20 3. Proceso de tratamiento según la reivindicación 2, en el que el medio capaz de dar lugar al crecimiento de biofilms es agua de mar.

4. Proceso de tratamiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el medio capaz de dar lugar al crecimiento de biofilms es un medio circulante.

25 5. Proceso de tratamiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el electrodo es un cátodo.

6. Proceso según la reivindicación 5, en el que el potencial de polarización aplicado al cátodo tiene un valor que varía desde -0,5 V hasta 0,0 V respecto a un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE).



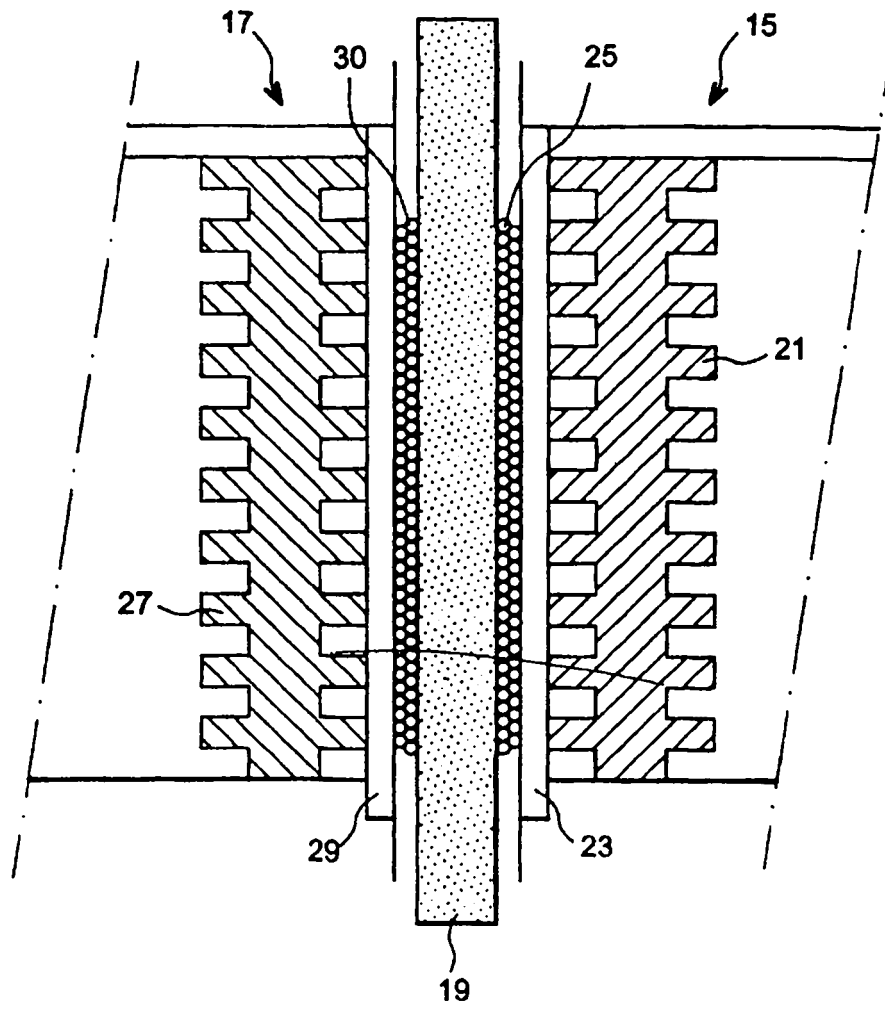


FIG. 2