

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 413 680**

51 Int. Cl.:

H01M 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2010 E 10752361 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013 EP 2452388**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para aumentar la duración de vida de una pila de combustible con membrana de intercambio de protones**

30 Prioridad:

09.07.2009 FR 0954767

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

17.07.2013

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**FRANCO, ALEJANDRO y
LEMAIRE, OLIVIER**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 413 680 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

Procedimiento y dispositivo para aumentar la duración de vida de una pila de combustible con membrana de intercambio de protones.

5

SECTOR DE LA INVENCION

La presente invención se encuentra en el campo de las pilas de combustible con membrana de intercambio de protones ("Proton Exchange Membrane Fuel Cell") bien conocidas con el acrónimo PEMFC.

10

Propone una solución que permite limitar el fenómeno de corrosión del soporte catalítico de carbono que se produce en el cátodo de dichas pilas, prolongando así su duración de vida.

De manera más precisa, la presente invención se basa en una inversión del funcionamiento de la pila.

15

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Las PEMFC son generadores de corriente cuyo principio de funcionamiento, mostrado en la figura 1, se basa en la conversión de energía química en energía eléctrica, por reacción catalítica de hidrógeno y oxígeno.

20

Los conjuntos de membrana – electrodos, o AME 1, llamados comúnmente núcleo de la pila, constituyen los elementos de base de las PEMFC. Se componen de una membrana de polímero 2 y de capas catalíticas 3, 4 presentes a uno y otro lado de la membrana 2 y que constituyen respectivamente el ánodo y el cátodo.

25

La membrana 2 permite, por lo tanto, separar los compartimientos anódico 5 y catódico 6. Las capas catalíticas 3, 4 están constituidas, en general, por nanopartículas de platino soportadas por agregados de carbono. Capas de difusión gaseosa 7, 8 (tejido de carbono, filtro, etc.) están dispuestas a un lado y otro de la AME 1 para asegurar la conducción eléctrica, el reparto homogéneo de los gases reactivos y la evacuación del agua producida por la reacción. Un sistema de canales 9, 10 colocado a cada lado del AME conduce los gases reactivos y evacúa hacia el exterior el agua y los gases en exceso.

30

En el ánodo 3, la descomposición del hidrógeno adsorbido sobre el catalizador produce protones H^+ y electrones e^- . Los protones atraviesan inmediatamente la membrana de polímero 2 antes de reaccionar con el oxígeno en el cátodo 4. La reacción de los protones con el oxígeno en el cátodo conduce a la formación de agua y a la producción de calor (figura 2).

35

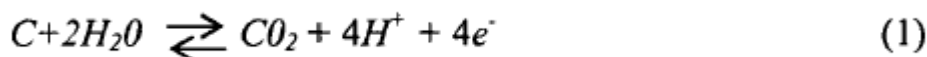
La mejora de la duración de vida de las PEMFC constituye un desafío principal para la utilización y desarrollo de las pilas para el mercado de gran público. Es la razón por la que la revelación y comprensión de los fenómenos de envejecimiento del núcleo de dichas pilas son, en la actualidad, esenciales.

40

Se ha observado que la degradación de los materiales de los electrodos se refiere, sobre todo, a la capa activa catódica 4 (figura 3). La corrosión del soporte catalítico de carbono en el cátodo, mecanismo bien conocido, es particularmente negativo para la pila.

45

El soporte de carbono se oxida según la reacción siguiente:



50

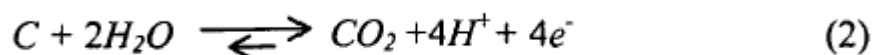
Esta degradación se acentúa cuando la pila es sometida a ciclos de potencia (J. P. Meyers y R. M. Darling *J. Electrochem. Soc.*, 153 (8), A1432, 2006).

El potencial de esta reacción (1) es de aproximadamente 0,2 V/ENH. Dado que el potencial catódico de una pila es, en general, superior a 0,2 V, esta reacción tiene lugar en todos los casos.

55

Por otra parte, el oxígeno presente en el ánodo 3 es normalmente reducido por el hidrógeno del compartimiento anódico. No obstante, cuando tiene lugar las fases de paro/puesta en marcha, ciclos de potencia, formación de tapones de agua, paro de la alimentación de hidrógeno, el hidrógeno no es suficiente para atender al oxígeno. Cuando tiene lugar estas fases, el oxígeno que se encuentra todavía presente puede recurrir a otras fuentes de protones y, en particular, a los producidos por la oxidación del carbono catódico. El oxígeno presente en el ánodo 3 actúa como una bomba de protones ("efecto bomba de protones"), que acentúa la corrosión del carbono a nivel de la capa catalítica catódica 4, y la reacción (1) se desplaza entonces fuertemente hacia la derecha (figura 3):

60



La degradación del platino en el cátodo participa también de la disminución de los rendimientos de la pila. Uno de los mecanismos de degradación se refiere a la oxidación, disolución y recristalización del platino.

5 La maduración electroquímica es otro mecanismo de degradación del platino que conduce a un aumento de las dimensiones de las partículas del platino.

10 Por otra parte, la degradación del soporte de carbono catódico induce el desprendimiento de las partículas de platino (A. A. Franco y M. Gerard J. Electrochem. Soc., 155 (4), 8367, 10 2008) (Y. Shao, G. Yin y Y. Gao J. Power Sources., 171, 558, 2007).

Se han propuesto métodos para aumentar la duración de vida de las pilas de combustible.

15 Así pues, una solución técnica para limitar la corrosión del carbono en el cátodo, descrita en el documento JP 2006-278190 consiste en introducir dióxido de carbono (CO₂) en el aire, en el cátodo y comprobar su cantidad.

20 Más recientemente, el documento FR 2 925 229 describe una solución basada en una disminución periódica de las temperaturas de la pila y de los humidificadores durante varias horas, de manera que se mantenga una humedad relativamente estable. Esta solución permite, efectivamente, aumentar significativamente la duración de vida de las pilas pero requiere un dispositivo de control de la temperatura.

25 Por otra parte, la introducción del compuesto químico en una cantidad reducida en el hidrógeno (en el ánodo), tal como CO, permite por una parte limitar el efecto de "bomba de protones" y disminuir, por lo tanto, el fenómeno de corrosión del carbono catódico, y por otra parte, limitar la degradación del polímero conductor protónico. La duración de vida de la pila aumenta igualmente de manera significativa (A. A. Franco, M. Guinard, B. Barthe y O. Lemaire Electrochimica Acta, 54, 5267-5279, 2009).

30 El documento US 2004/126629 describe un procedimiento de funcionamiento de una pila de combustible que comprende, como mínimo, una etapa de inversión de la alimentación de gas de los electrodos.

MATERIA DE LA INVENCION

35 La presente invención se inscribe en la búsqueda de nuevas soluciones técnicas que permitan limitar la corrosión del carbono en el cátodo en las PEMFC y de este modo, prolongar su duración de vida.

40 De modo esencial, la presente invención propone invertir el funcionamiento de la pila. Al no ser simétrico el deterioro de los electrodos, la inversión permite, por una parte, gestionar el cátodos deteriorado que funciona entonces correctamente como ánodo, y por otra parte, utilizar el ánodo no aceptado como nuevo cátodo. Se aprecia claramente que la presente invención constituye una solución técnica poco costosa y simple de poner en práctica.

45 De este modo, la presente invención se refiere a un procedimiento de utilización de una pila de combustible de tipo PEMFC que consiste en realizar, como mínimo, una inversión del funcionamiento de la pila en el curso de su utilización, según el objeto de la reivindicación 1.

50 De manera más precisa, al estar compuesta la pila por una membrana de polímero y de electrodos, es decir, un ánodo y un cátodo, se prevé intercambiar el papel específico de estos electrodos. En la práctica y de acuerdo con esta inversión, el electrodo que jugaba el papel de ánodo pasa a ser el cátodo y recíprocamente, el electrodo que desempeñaba el papel de cátodo pasa a ser el ánodo.

55 De este modo, y de acuerdo con un primer aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de utilización de una pila de combustible del tipo PEMFC, compuesto por una membrana de polímero y electrodos presentes en un lado y otro de la membrana, que comprende las etapas siguientes:

- medición de los rendimientos iniciales de la pila;
- seguimiento de los rendimientos de la pila a lo largo del tiempo;
- 60 - inversión de los electrodos que corresponden al ánodo y al cátodo, respectivamente, en el curso de la utilización cuando se llega a un umbral predeterminado de los rendimientos.

Dentro del ámbito de la invención, se comprende ventajosamente por "rendimientos" el potencial (U) de la pila.

Esta operación de inversión se puede repetir hasta el agotamiento de la pila, es decir, el hundimiento del potencial.

5 Según una primera forma de realización, el funcionamiento de la pila es invertido gracias a una inversión física de la misma. Se trata, por lo tanto, de intercambiar físicamente los electrodos, es decir, un desplazamiento por lo menos parcial del dispositivo. La práctica se trata de desmontar la pila e invertir el núcleo de la pila (conjunto AME) y después volver a cerrar la pila.

10 Alternativamente y según una segunda forma de realización, se trata de invertir la naturaleza de los gases que alimentan cada uno de los electrodos, según el procedimiento de la reivindicación 1. De este modo, es conocido que el ánodo es alimentado por hidrógeno (combustible) y que el cátodo es alimentado por aire u oxígeno (comburente). Controlando la naturaleza de los gases enviados a cada uno de estos electrodos, es posible, por lo tanto, fijar su papel de cátodo o ánodo y de intercambiarlo. De manera ventajosa, cuando es la alimentación de gas la que se cambia, el sistema de alimentación se limpia antes de la inversión de los gases, ventajosamente por circulación en el sistema de un gas neutro.

15 Gracias a esta inversión, la actividad catalítica fuertemente disminuida en el cátodo queda entonces mejorada. El hecho de invertir los electrodos de la pila actúa como una regeneración. El cátodo fuertemente degradado pasa entonces a ser el ánodo. Esta nueva configuración está completamente adaptada a conseguir la optimización de funcionamiento de la pila:

- La disminución de la superficie activa del nuevo ánodo no tiene consecuencia puesto que una carga muy débil de catalizador puede asegurar la oxidación del hidrógeno.
- 25 - Por otra parte, la apertura y el aumento de las porosidades de la nueva capa activa anódica, debido a la corrosión del soporte de carbono, así como el aumento de la dimensión de los granos de Pt permite hacer reaccionar el oxígeno presente en el ánodo más fácilmente con el hidrógeno y disminuir los fenómenos de empobrecimiento de hidrógeno en el nuevo ánodo. El efecto de "bomba de protones" queda, por lo tanto, limitado.

30 De este modo, se ha observado dentro del ámbito de la presente invención, que para una pila con combustible cuya carga de catalizador en el ánodo y en el cátodo es idéntica y cuando el electrolito conductor protónico está poco afectado de envejecimiento, la duración de vida de la pila puede ser, como mínimo, doblada.

35 Se prevé realizar, como mínimo, una etapa de inversión en el curso de la utilización de la pila. De manera ventajosa, la inversión se repite, es decir, que es realizada, como mínimo, dos veces en el curso de la utilización de la pila.

El momento escogido para la inversión puede ser determinado de diferentes maneras:

- 40 - cuando la reducción de los rendimientos de la pila alcanza un umbral predeterminado, ventajosamente una disminución (o pérdida) de 20% de los rendimientos iniciales de la pila. De manera alternativa, se puede esperar la disminución de los rendimientos de la pila, es decir, que el potencial se agote ($U = 0$).

45 Esta forma de realización, preferente en el marco de la presente invención, requiere un seguimiento del potencial de la pila en función del tiempo. De manera diferente, la pila está conectada a un sistema de medición de potencial. La medición del potencial en tiempo real puede ser realizado de forma continua o con intervalos de tiempo predeterminados, regulares o no. En el caso de funcionamiento bajo gases puros, esta medición se puede realizar cada diez minutos o incluso cada hora. Por el contrario, en el caso de utilización de un gas impuro (combustible o carburante), es preferible aumentar la frecuencia de las mediciones, puesto que la presencia de impurezas podría comportar una caída rápida de los rendimientos. La medición de potencial se lleva a cabo entonces, ventajosamente, como mínimo, cada minuto.

- de manera alternativa, al final del tiempo de funcionamiento predeterminado de la pila, ventajosamente después de algunos centenares de horas de funcionamiento, ventajosamente alrededor de 500 horas de funcionamiento.

60 Como ya se ha indicado, se lleva a cabo, por lo menos, una inversión. No obstante, se puede prever que la inversión se repita varias veces y, por lo tanto, que sea repetitiva eventualmente de manera aleatoria o aplicando uno/u otro de los criterios indicados anteriormente (en función del potencial o del tiempo). Los valores de umbral aplicados pueden permanecer constantes a lo largo de la utilización o pueden variar.

65 En la práctica, la inversión de la alimentación de gas en los electrodos se puede realizar gracias a la disposición de la pila sobre una plataforma rotativa. Es necesario entonces, liberar la pila de su sistema de alimentación, por ejemplo, por intermedio de racores rápidos. La plataforma arrastra entonces la pila en una media vuelta con la finalidad de que el cátodo se encuentre en la posición del ánodo y que el ánodo se encuentre en la posición del cátodo.

5 Alternativamente, cada electrodo está dotado de un sistema doble de alimentación de gas y ventajosamente de un medio de control de este aprovisionamiento. De este modo, cada uno de ellos puede ser alimentado de carburante, especialmente hidrógeno, y de comburente, especialmente oxígeno y/o aire, respectivamente. La naturaleza del gas que alimenta el electrodo determina su función. Como ya se ha mencionado, el sistema de alimentación de gas es ventajosamente limpiado, preferentemente por circulación de un gas neutro, antes de cada inversión.

10 El sistema de control permite activar uno u otro de los sistemas de alimentación de gas. Se trata ventajosamente de válvulas. En el momento de la inversión de funcionamiento, la posición de las válvulas es permutada, lo que conduce a la inversión de la alimentación de gas de cada electrodo.

15 En la medida en que en el origen, cada electrodo está conectado a un sistema de evacuación de exceso de gas, se prevé igualmente un sistema de evacuación doble con un sistema de control que permite seleccionar el direccionado de la evacuación de los gases. También en este caso se trata ventajosamente de válvulas que se permutan en la inversión.

20 De manera preferente, el sistema de control de la alimentación y de la salida de gas de los electrodos, ventajosamente válvulas, está conectado a un sistema de medida de potencial de la pila o del tiempo de funcionamiento de la misma. En estas condiciones, la permutación se hace de manera automática.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

25 La manera en la que la invención puede ser realizada y las ventajas que se deducen de la misma aparecerán mejor del ejemplo de realización siguiente, que tiene carácter indicativo y no limitativo, con ayuda de las figuras adjuntas, entre las cuales:

La figura 1 representa el esquema de principio de una pila de combustible de tipo PEMFC.

30 La figura 2 representa el funcionamiento inicial de la pila de combustible de tipo PEMFC.

La figura 3 representa el funcionamiento de una pila de combustible de tipo PEMFC después de varios centenares de horas.

35 La figura 4 representa el funcionamiento de una pila de combustible de tipo PEMFC después de la inversión de los electrodos.

40 La figura 5 es un esquema de un dispositivo, según la invención, dotado de válvulas, según una primera configuración (A) o una segunda configuración (B).

La figura 6 muestra la evolución del potencial de la pila en función del tiempo en el caso de una inversión realizada cuando los rendimientos de la pila llegan por debajo de un umbral predeterminado.

45 La figura 7 muestra la evolución del potencial de la pila en función del tiempo, en el caso de una inversión realizada cuando los rendimientos de la pila han disminuido.

La figura 8 muestra la evolución del potencial de la pila en función del tiempo, en el caso de una inversión repetida en el tiempo.

50 La figura 9 muestra de forma esquemática un dispositivo, según la invención, dotado de una plataforma rotativa, según una primera configuración (A) o una segunda configuración (B).

FORMAS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

55 1/ Principio de la inversión:

60 El esquema de funcionamiento inicial de una pila de combustible 1 se ha mostrado en la figura 2. La capa activa catódica 4 no está degradada. Las partículas de carbono se encuentran intactas y las partículas de catalizador están repartidas regularmente (figura 2). A nivel funcional, resulta de ello una buena resistencia de contacto y una superficie activa importante.

65 Tal como se ha mostrado en la figura 3, la avería del soporte de carbono en el cátodo 4 y el aumento de las dimensiones de las partículas después de un funcionamiento inducen la pérdida de superficie catalítica y un aumento de la resistencia de contacto entre el cátodo 4 y la capa de difusión gaseosa 8. El conjunto de esos fenómenos participa de la disminución de la durabilidad de las PEMFC.

Tal como se prevé por la invención, invirtiendo el funcionamiento de la pila, el electrodo que ha funcionado como ánodo 3 pasa a ser el cátodo 4 y el electrodo que ha funcionado como cátodo 4 pasa a ser el ánodo 3. De este modo, y tal como resulta de la figura 4, la capa activa del cátodo fuertemente degradada es sustituida entonces por la capa activa del ánodo inicial casi intacta.

5 2/ Realización de la inversión:

2-1/ Dispositivo dotado de válvulas:

10 Este dispositivo se ha mostrado en la figura 5. Se comprueba que cada uno de los electrodos está conectado a un sistema doble de alimentación de gas 11, tanto en la entrada como en la salida, dotado de válvulas 12.

15 En la configuración A (figura 5A), el sistema de válvulas 12 permite introducir hidrógeno en el electrodo 1 (asimilable entonces al ánodo 3) y aire u oxígeno en el electrodo 2 (entonces asimilable al cátodo 4). El sistema de válvulas a la salida de la pila permite enviar el hidrógeno en la red prevista para recoger los gases combustibles 9 y enviar aire u oxígeno a la red prevista para recoger los gases comburentes 10.

20 En la misma configuración B (figura 5B), las válvulas abiertas en la configuración A son cerradas y las válvulas cerradas son abiertas. El hidrógeno alimenta entonces el electrodo 2 (entonces asimilable al ánodo 3) y el aire o el oxígeno alimentan el electrodo 1 (entonces asimilable al cátodo 4). Las válvulas en la salida de la pila son igualmente cambiadas para que el hidrógeno salido del electrodo 2 puede ser recogido en una red prevista para el gas combustible 9. Igualmente, el aire o el oxígeno salido de la pila se dirigen a la red prevista para el gas comburente 10.

25 2-1-1/ Inversión en un umbral de rendimientos predeterminado:

En este ejemplo, la pila es invertida cuando los rendimientos de la pila han disminuido, por ejemplo, en 20% (figura 6). Se pasa de esta manera de un funcionamiento según la configuración A a un funcionamiento según la configuración B. La velocidad de la degradación del potencial de célula disminuye. La duración de la pila de combustible es aumentada por lo menos en el doble, con respecto al caso en el que la inversión de configuración no se ha aplicado.

30

2-1-2/ Inversión en la caída de los rendimientos:

35 El paso de la configuración A a la configuración B se realiza en el momento del agotamiento de potencial de célula salido de la degradación de su cátodo (figura 7). El potencial de célula es aumentado y la velocidad de su degradación disminuida.

40 2-1-3/ Inversión repetitiva:

El paso de la configuración A hacia la configuración B es realizado de manera repetitiva. La velocidad de la degradación del potencial de célula disminuye progresivamente (figura 8). En esta modalidad de funcionamiento, la pila es invertida de manera periódica. La inversión no está relacionada ni con el umbral de rendimiento (ver 2-1-1) ni con una caída muy acentuada de los potenciales (ver 2-1-2). La duración de la pila de combustible es aumentada, por lo menos en el doble, con respecto al caso en el que la serie de inversiones de configuraciones no es aplicada.

45

50 Como se puede comprender, las tres modalidades de funcionamiento descritas anteriormente pueden estar acopladas.

2-2/ Dispositivo dotado de una plataforma rotativa:

Según esta forma de realización mostrada en la figura 9, la pila está soportada sobre una plataforma rotativa 13 que permite invertir el acceso de los gases. En el caso de esta figura, el circuito de gas 11 queda en su sitio. Es la pila la que se desplaza, por ejemplo, solidaria de una plataforma.

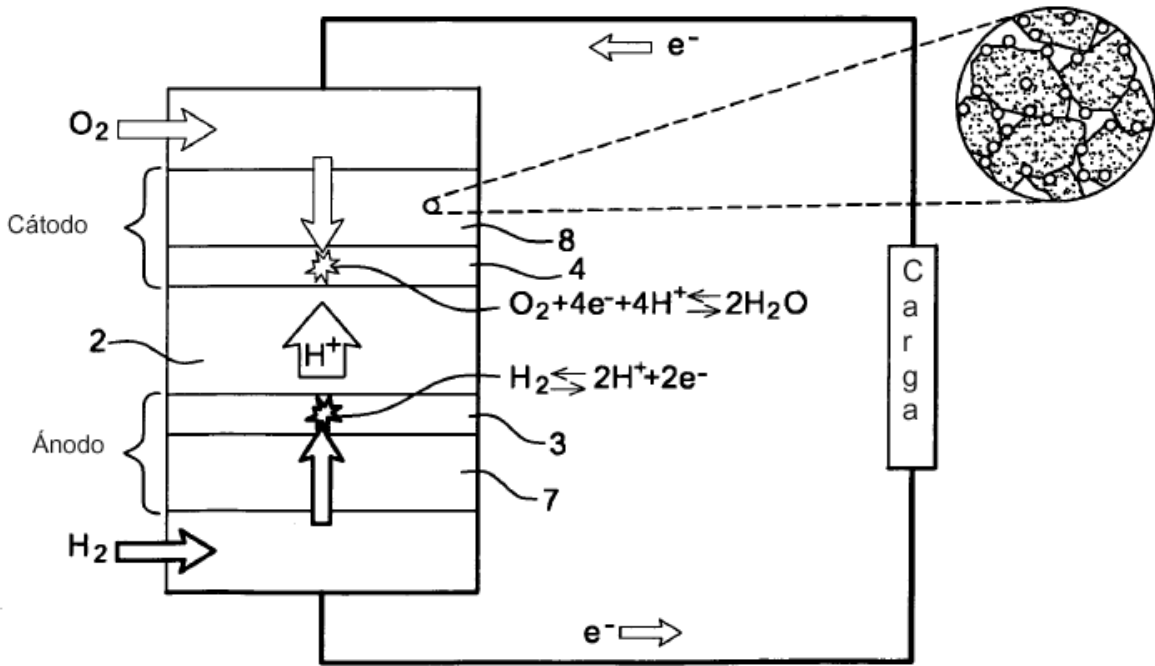
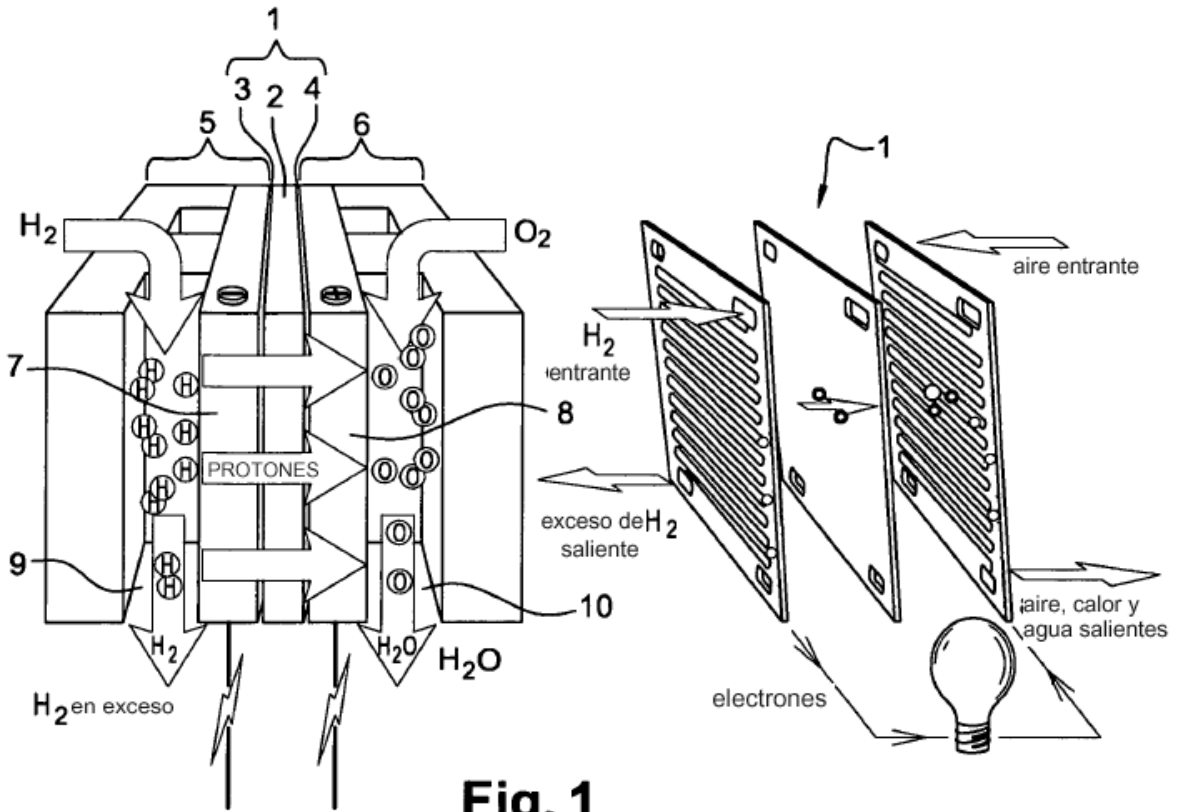
55

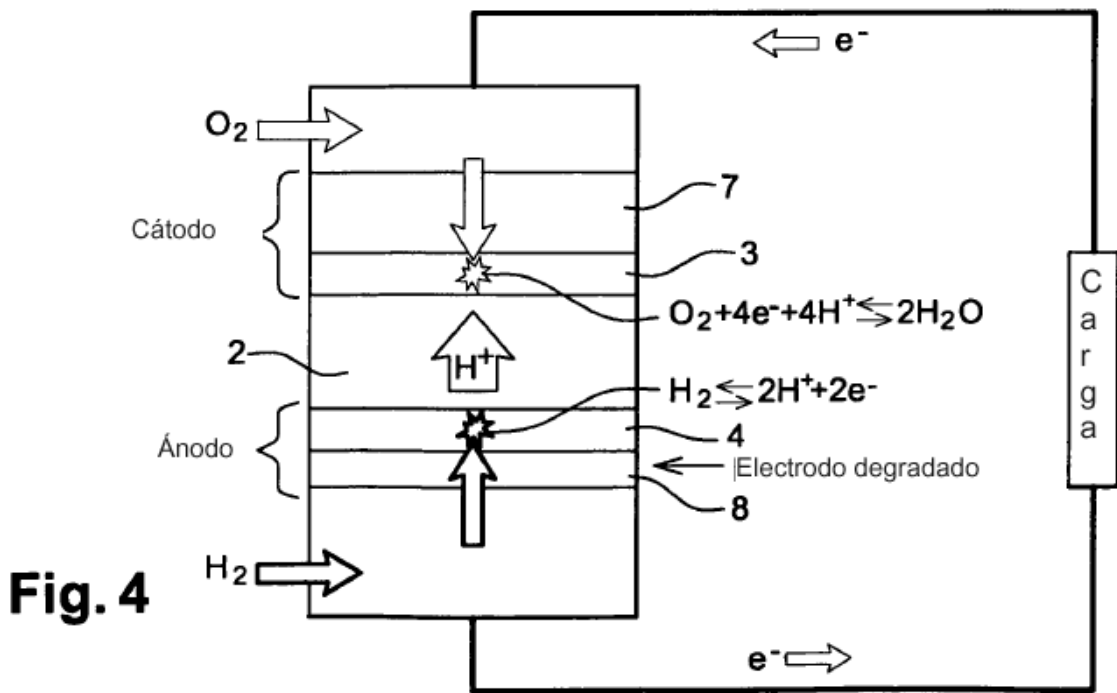
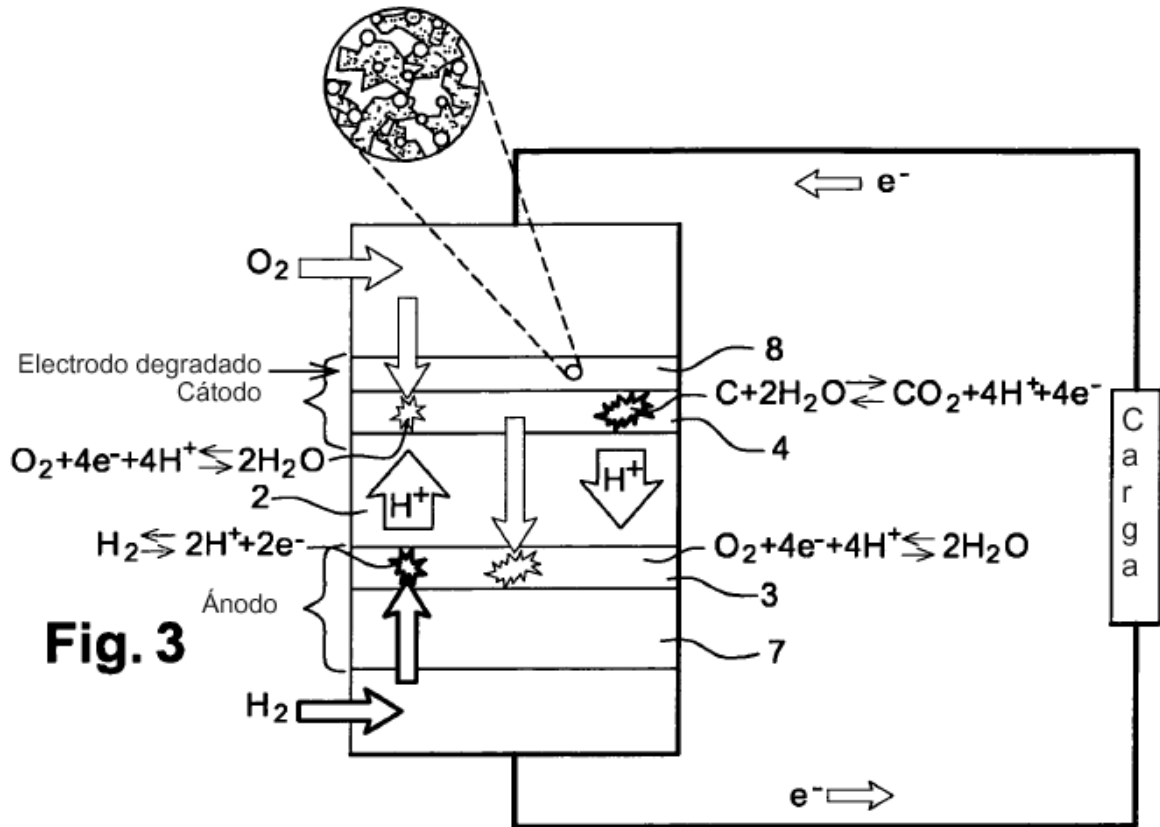
Es necesario entonces liberar la pila de su sistema de alimentación 11, por ejemplo, por intermedio de racores rápidos 14. La plataforma 13 arrastra entonces la pila en una media vuelta (180°) con la finalidad de que el cátodo anterior (electrodo 2) se encuentre en posición de ánodo y que el cátodo anterior (electrodo 1) se encuentre en posición de cátodo.

60

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de utilización de una pila de combustible (1) de tipo PEFMC, compuesta por una membrana de polímero (2) y electrodos (3, 4), presentes a un lado y otro de la membrana, que comprende las etapas siguientes:
- medición de los rendimientos iniciales de la pila;
 - seguimiento de los rendimientos de la pila en el curso del tiempo;
 - inversión de los electrodos correspondientes al ánodo (3) y al cátodo (4), respectivamente, en el curso de la utilización, cuando se consigue un umbral predeterminado de los rendimientos,
- 10 caracterizado porque la inversión de los electrodos consiste en:
- cambiar físicamente los electrodos (3, 4); o bien
 - intercambiar la alimentación de gas de los electrodos (3, 4) gracias a un sistema de aprovisionamiento de comburente y de carburante (11) a cada electrodo (3, 4) o por rotación de la pila (1) dispuesta sobre una
- 15 plataforma rotativa (13).
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la inversión de los electrodos (3, 4) es repetida, por lo menos, dos veces en el curso de la utilización.
- 20 3. Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el umbral predeterminado de los rendimientos corresponde a una disminución del 20% de los rendimientos iniciales de la pila.
- 25 4. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el seguimiento de los rendimientos de la pila a lo largo del tiempo es realizado de manera continua o a intervalos de tiempo predeterminados.
5. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque antes de la inversión de los electrodos (3, 4), el sistema de alimentación de gas (11) es limpiado, ventajosamente, por paso de un gas neutro.
- 30 6. Pila de combustible (1) adaptada para la puesta en práctica del procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque comprende un sistema de aprovisionamiento de componente de carburante (11) en cada electrodo (3, 4).
- 35 7. Pila de combustible, según la reivindicación 6, caracterizada porque el sistema de aprovisionamiento (11) está dotado de válvulas (12).
8. Pila de combustible (1) adaptada para la puesta en práctica del procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque está dispuesta sobre una plataforma rotativa (13).
- 40 9. Pila de combustible, según la reivindicación 8, caracterizada porque la pila está conectada al sistema de aprovisionamiento de gas (11) por medio de racores rápidos (14).
- 45 10. Pila de combustible, según una de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizada porque está conectada al sistema de medición del potencial de la pila.





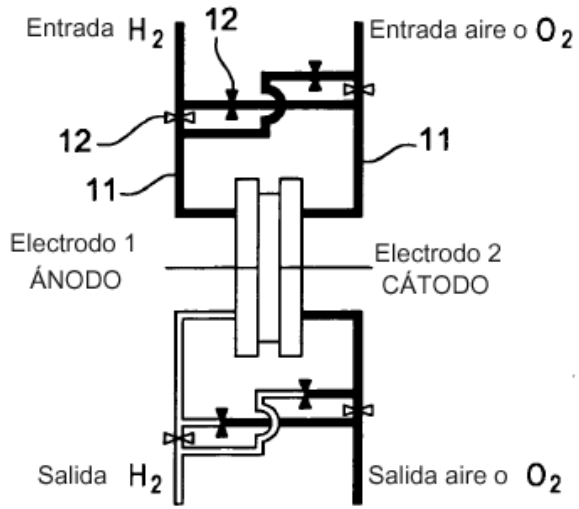


Fig. 5A

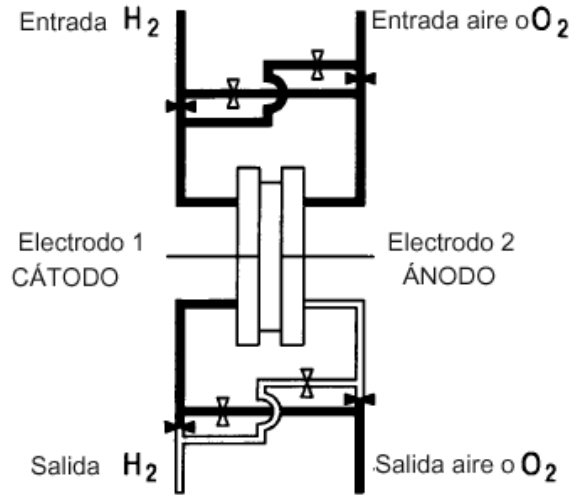


Fig. 5B

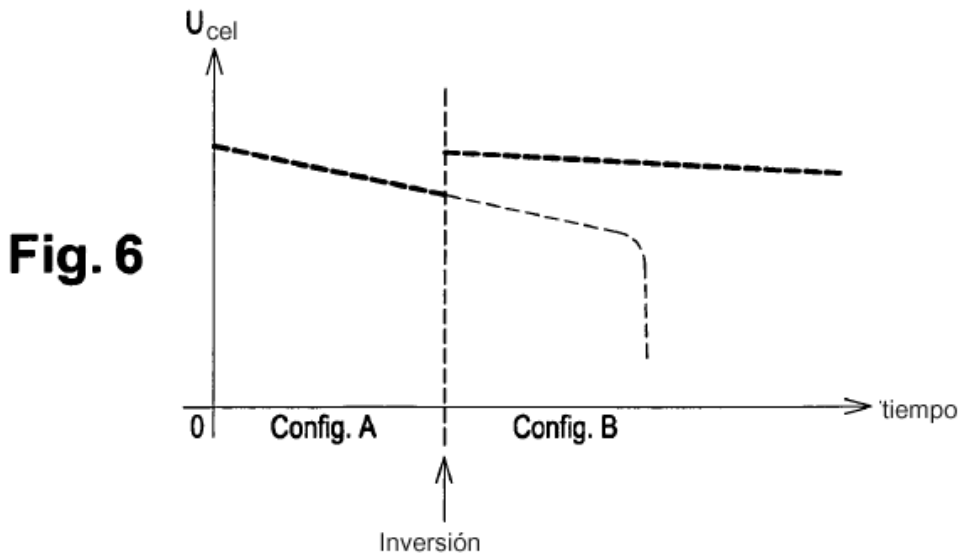


Fig. 6

Fig. 7

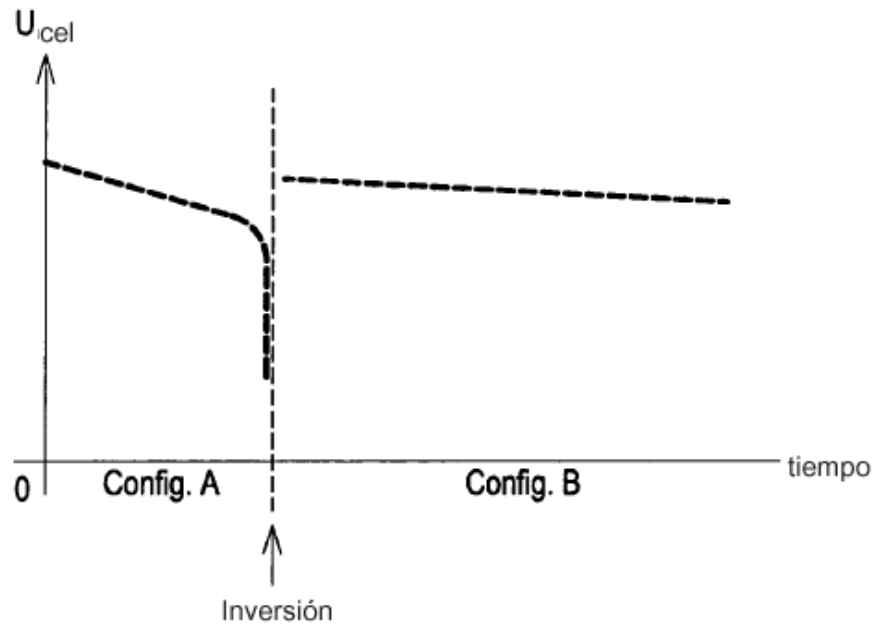


Fig. 8

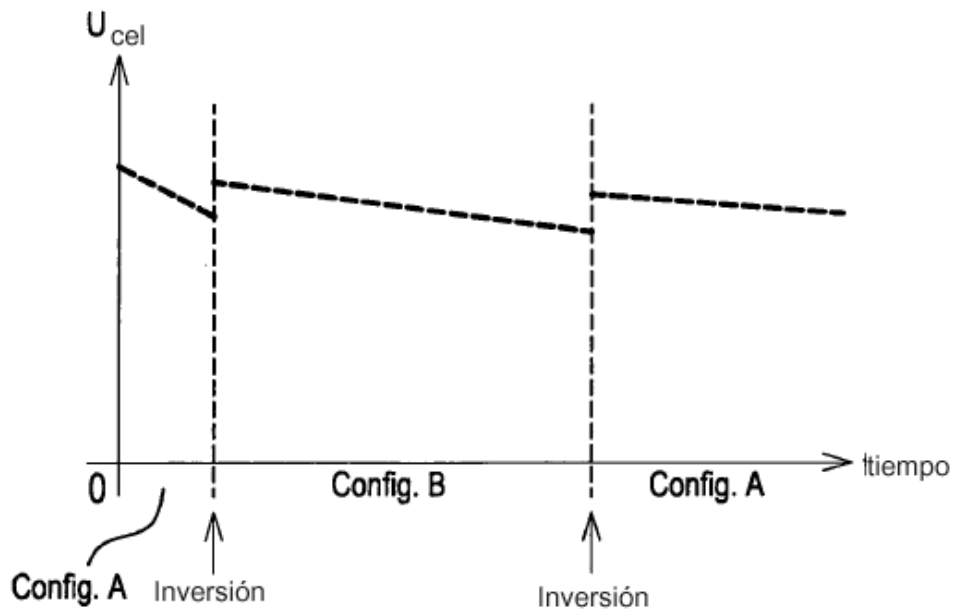


Fig. 9A

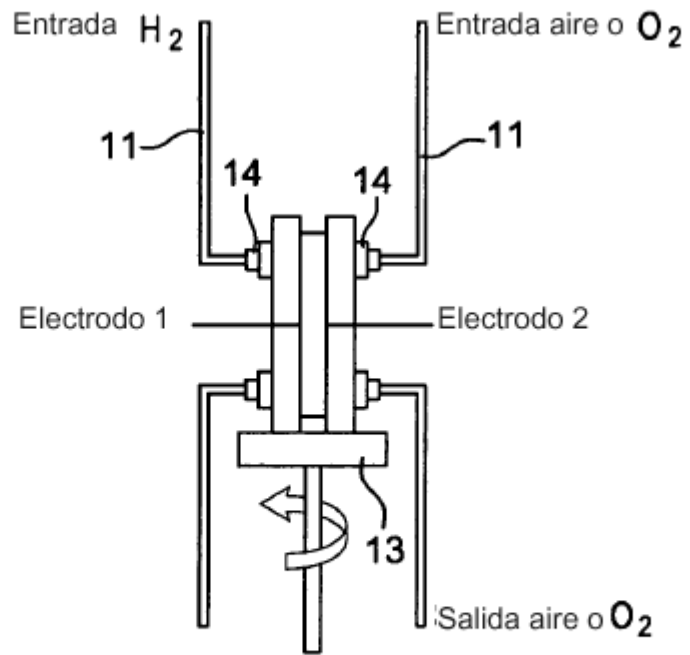


Fig. 9B

