

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 454**

51 Int. Cl.:

H01M 4/92 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 8/04 (2006.01)

H01M 8/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2012 E 12740103 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.12.2015 EP 2732500**

54 Título: **Pila de combustible aerobia y conjunto apilado de pilas para la oxidación de iones con oxígeno**

30 Prioridad:

13.07.2011 DE 102011107185

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

26.02.2016

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (100.0%)
Hansastraße 27c
80686 München, DE**

72 Inventor/es:

**NOACK, JENS;
BERGER, THOMAS;
TÜBKE, JENS y
PINKWART, KARSTEN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 561 454 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

Pila de combustible aerobia y conjunto apilado de pilas para la oxidación de iones con oxígeno

5 La invención describe una pila de combustible aerobia para la oxidación de iones con aire u oxígeno con una semipila de ánodo y una semipila de cátodo. Entre las semipilas está dispuesta una primera membrana conductora de iones y una segunda membrana conductora de iones y la segunda membrana conductora de iones está revestida, al menos por zonas, en el lado dirigido hacia la semipila de cátodo, con un catalizador para la reducción de oxígeno. De acuerdo con la invención, la pila de combustible aerobia está caracterizada porque entre las membranas conductoras de iones está prevista una zona de oxidación para la oxidación de iones con un potencial de electrodo estándar negativo.

10 Un ejemplo típico de una pila de combustible aerobia del estado de la técnica es la pila de combustible de vanadio/aire (documento DE 692 17 725 T2), denominada en este caso batería redox. En esta realización especial se oxida en el ánodo vanadio divalente hasta trivalente, reduciéndose en el cátodo oxígeno y reaccionando con protones hasta dar agua.

Las reacciones químicas son las siguientes:

15 ánodo: $V^{2+} \rightarrow V^{3+} + e^{-}$ $E^{\circ} = - 0,255 \text{ V}$
 cátodo: $O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$ $E^{\circ} = + 1,2 \text{ V}$

20 En este caso, la pila electroquímica está compuesta de dos semipilas que están separadas por una membrana conductora de iones (en el presente documento: conductora de protones). En el cátodo se realiza la reducción de oxígeno recurriendo a un catalizador en un electrodo de carbono. La mezcla de catalizador/carbono está aplicada sobre el lado de cátodo de la membrana (unidad de electrodo de membrana) y se encuentra en contacto con una capa de difusión de gas compuesta de carbono que, a su vez, está en contacto con una placa de carbono. La semipila de ánodo está compuesta de una placa de carbono que está en contacto con un material poroso de carbono. El material poroso de carbono sirve para ampliar la superficie y, por tanto, para incrementar la densidad de potencia. El material poroso de carbono, típicamente un fieltro de grafito, se encuentra en contacto con la membrana que en el lado de ánodo no posee ningún revestimiento de catalizador.

25 Además, en este ejemplo del estado de la técnica a través de la semipila de ánodo se bombea una solución ácida de iones de vanadio divalentes, mientras que se hace pasar aire a través de la semipila de cátodo. Se ajusta una tensión de borne entre los electrodos de carbono de ambas semipilas. Si se cierra el circuito de corriente, fluyen electrones desde el ánodo a través del consumidor al cátodo.

30 La membrana conductora de iones no es al 100 % estanca frente a los medios, de tal manera que la solución ácida de iones de vanadio divalentes llega a través de la membrana a la capa de catalizador aplicada. A este respecto tiene lugar, a causa de las diferencias de potencial de las reacciones parciales, la siguiente reacción en partículas de metal noble:

35 $V^{2+} + V^{3+} + e^{-}$ $E^{\circ} = - 0,255 \text{ V}$
 $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$ $E^{\circ} = \pm 0,0 \text{ V}$
 $2V^{2+} + 2H^{+} \rightarrow 2V^{3+} + H_2\uparrow$

40 Debido a la producción de hidrógeno gaseoso en la capa de catalizador se produce un cambio de la misma mediante, por ejemplo, desprendimiento de partículas individuales, lo que lleva a que la velocidad de la reacción de reducción de oxígeno y, por tanto, el rendimiento global de la pila, disminuya rápidamente. Adicionalmente, este efecto se acelera por flujo de corriente a través de la pila y la electromigración que esto conlleva de iones de vanadio al cátodo.

45 Este problema se resolvió facilitando la pila de combustible aerobia de acuerdo con la reivindicación 1 y el conjunto apilado de pilas de acuerdo con la reivindicación 10 y el uso de la pila de combustible aerobia de acuerdo con la reivindicación 11. Las reivindicaciones 2-9 describen formas de realización ventajosas de la pila de combustible aerobia.

En general se tiene que evitar que puedan llegar iones con un potencial de electrodo estándar negativo a la capa de catalizador. En el ejemplo de iones de vanadio se tiene que evitar que puedan llegar iones de vanadio divalentes hasta la capa de catalizador de metal noble. Los iones de vanadio trivalentes en platino no forman nada de hidrógeno, ya que el potencial estándar es positivo.

50 Esto se consigue mediante la pila de combustible aerobia de acuerdo con la invención para la oxidación de iones con aire u oxígeno con una semipila de ánodo y una semipila de cátodo, estando dispuesta entre las semipilas una primera membrana conductora de iones y una segunda membrana conductora de iones y estando revestida la segunda membrana conductora de iones, al menos por zonas, en el lado dirigido hacia la semipila de cátodo con un catalizador para la reducción de oxígeno, caracterizada porque entre las membranas conductoras de iones está prevista una zona de oxidación para la oxidación de iones con potencial de electrodo estándar negativo. La

membrana conductora de iones puede estar diseñada como membrana conductora de protones. Gracias a la zona de oxidación se evita de forma exitosa que puedan llegar iones con un potencial de electrodo estándar negativo a la capa de catalizador.

5 En una forma de realización ventajosa, la pila de combustible aerobia está caracterizada porque en la semipila de ánodo están contenidos iones que preferentemente están seleccionados del grupo compuesto por V^{2+} , U^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{2+} , In^{2+} , In^+ , Cr^{2+} , E^{2+} , $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $H_2PO_2^-$, HPO_3^{2-} , SO_3^{2-} , BH_4^- , Sn^{2+} , $H_2SnO_2^-$, AsO_2^- , SbO_2^- .

La pila de combustible aerobia puede contener en la semipila de cátodo oxígeno y/o aire.

10 La zona de oxidación de la pila de combustible aerobia puede contener una solución, preferentemente una solución ácida, una solución básica o una solución salina neutra, de forma particularmente preferente ácido sulfúrico y/o ácido fosfórico o hidróxido de sodio o lejía potásica y/o una solución salina de cloruro de sodio y/o cloruro de potasio.

La zona de oxidación puede contener de acuerdo con la invención una conducción de alimentación y una conducción de descarga (es decir, una abertura de entrada y una abertura de salida) que posibilita la unión con un recipiente de reserva. Adicionalmente, una bomba en el circuito puede servir para la circulación.

15 Con un tiempo creciente de funcionamiento, en la zona de oxidación se acumularán iones (por ejemplo, iones de vanadio) de la semipila de ánodo y aumentará su concentración. Como tarde justo antes de alcanzar el límite de solubilidad de los iones, la solución se puede sustituir por una solución sin o con menos iones. Otra posibilidad es la separación continua de iones de la solución para evitar una precipitación de los iones en la solución. La detección del tipo de iones y de la concentración iónica puede realizarse en un punto discrecional, preferentemente dentro de un circuito entre la zona de oxidación y un recipiente de reserva para una solución de iones.

20 En una forma de configuración de acuerdo con la invención, la zona de oxidación contiene un oxidante, preferentemente oxígeno y/o aire. Ya que las membranas conductoras de iones no pueden evitar una difusión de iones (por ejemplo, iones V^{2+}) por completo, los mismos podrían llegar desde la semipila de ánodo a la semipila de cátodo y, por tanto, al catalizador. Un oxidante adecuado en la zona de oxidación puede oxidar los iones (por ejemplo, iones V^{2+} a iones V^{3+}) y evitar por ello que los iones reductores lleguen al catalizador de la semipila de cátodo. Esto puede tener lugar, por ejemplo, mediante un enjuagado con oxígeno del aire como oxidante.

De acuerdo con la invención, la zona de oxidación puede contener también un electrodo auxiliar poroso que presente un potencial de electrodo estándar que posibilite la oxidación de los iones.

30 En una forma de configuración preferente, la zona de oxidación está unida a través de una conducción de alimentación y una conducción de descarga con un detector y/o contiene un detector. En este caso, el detector es adecuado para la determinación del tipo y de la concentración de reductor en la zona de oxidación. Gracias a una detección de la concentración y del tipo de los iones puede realizarse una regulación del aporte de oxidante (por ejemplo, oxígeno del aire). La detección de iones en la zona de oxidación (por ejemplo, V^{2+} y V^{3+}) puede realizarse en la solución, por ejemplo, mediante espectrometría UV-VIS o mediante medición del potencial entre un electrodo de referencia y un electrodo de carbono. En una forma de configuración particularmente preferente, por lo tanto, el detector es un espectrómetro de UV/VIS y/o un aparato de medición de tensión.

La semipila de ánodo de la pila de combustible aerobia puede contener una placa de carbono y un material poroso de carbono, preferentemente un fieltro de grafito, poniéndose en contacto el material poroso de carbono con la placa de carbono y la primera membrana conductora de iones.

40 La semipila de cátodo contiene preferentemente una placa de carbono y una capa de difusión de gas compuesta de carbono, poniéndose en contacto la capa de difusión de gas compuesta por carbono con la placa de carbono y la segunda membrana conductora de iones.

El catalizador de la pila de combustible aerobia puede estar seleccionado del grupo de los metales nobles, en particular platino, rutenio, paladio y rodio así como sus aleaciones.

45 La solución de iones de la semipila de aniones puede estar unida a través de una conducción de alimentación y una conducción de descarga (es decir, una abertura de entrada y una abertura de salida) con un recipiente de reserva. Para la circulación de la solución de iones, el circuito puede contener una bomba.

50 En una forma de configuración de acuerdo con la invención, la semipila de cátodo contiene una conducción de alimentación y una conducción de descarga (es decir, una abertura de entrada y una abertura de salida) para aire u oxígeno. En este caso puede llegar aire u oxígeno de una fuente a través de una válvula a través de la abertura de entrada a la semipila de cátodo. Con el aumento del tiempo de funcionamiento de la pila y con aumento de la concentración de iones en la zona de oxidación llegarán cada vez más iones a la semipila de cátodo. Gracias al agua producida, los mismos se conducen con el aire o la corriente de oxígeno a través de la abertura de salida a un depósito de separación.

El aire o el oxígeno pueden conducirse desde el depósito de separación adicionalmente al depósito de reserva para oxidante para regenerar oxidante consumido (oxidación por oxígeno). El exceso de aire/oxígeno puede salir a través de una abertura de aire de salida en el depósito de reserva para oxidante.

5 La pila de combustible aerobia de acuerdo con la invención puede componerse mediante apilamiento de varias pilas individuales hasta dar un conjunto apilado de pilas (*stack*). En este caso, los conjuntos apilados de pilas se pueden conectar en paralelo o en serie eléctricamente. Las pilas individuales pueden conectarse eléctricamente de tal manera que la tensión de conjunto apilado de pilas sea la suma de las tensiones de pila individuales de las pilas.

En el sentido de la invención, la pila de combustible aerobia o el conjunto apilado de pilas se puede usar como batería.

10 Mediante las siguientes figuras y ejemplos se debe explicar con más detalle el objeto de acuerdo con la invención, sin desear limitar el mismo a las formas de realización específicas representadas en el presente documento.

La Figura 1 esquematiza la estructura de una configuración de acuerdo con la invención de una pila de combustible aerobia.

15 La Figura 2 esquematiza un sistema preferente para el funcionamiento de una realización preferente de la pila de combustible aerobia.

La Figura 3 ilustra los resultados de un intento de descarga de una pila de combustible aerobia de acuerdo con la invención.

La Figura 4 resume el resultado de la tensión de pila establecida experimentalmente y del potencial de Nernst establecido en la cavidad de una pila de combustible de acuerdo con la invención.

20 La Figura 1 representa la estructura de una pila de combustible aerobia de acuerdo con la invención. La pila de combustible contiene una semipila de ánodo A y una semipila de cátodo E. Entre las dos semipilas A, E está dispuesta una primera membrana conductora de iones B y una segunda membrana conductora de iones D. La primera membrana conductora de iones B está dispuesta en el lado dirigido a la semipila de cátodo E de la semipila de ánodo A, mientras que la segunda membrana conductora de iones D está dispuesta en el lado dirigido a la semipila de ánodo A de la semipila de cátodo E. La membrana conductora de iones D contiene en el lado del cátodo un revestimiento con catalizador para la reducción de oxígeno. Entre las membranas conductoras de iones B, D está localizada una zona de oxidación C para la oxidación de iones con potencial de electrodo estándar negativo. Además, la semipila de ánodo A contiene una abertura de entrada F y una abertura de salida I para una solución de iones, la semipila de cátodo E contiene una abertura de entrada H y una abertura de salida K para aire/oxígeno y la zona de oxidación C contiene una abertura de entrada G y una abertura de salida J para una solución oxidante (por ejemplo, una solución ácida o básica que contiene oxígeno del aire).

35 La Figura 2 describe un sistema preferente para el funcionamiento de una pila de combustible aerobia de acuerdo con la invención. La pila de combustible está estructurada como se describe en la Figura 1. Durante el funcionamiento, de un depósito de reserva para una solución de iones L se bombea la solución de iones a través de la bomba P1 a través de la abertura de entrada F a la semipila de ánodo A y desde la abertura de salida I de nuevo de vuelta al depósito de reserva L. De un depósito de reserva para una solución ácida o básica N se bombea la solución a través de la bomba P2 a través del punto de medición M (por ejemplo, un espectrómetro UV/VIS) a través de la abertura de entrada G a la zona de oxidación C y desde la abertura de salida J de vuelta al depósito de reserva N. A través de una fuente de aire/oxígeno Q se conduce a través de la válvula V a través de la abertura de entrada H el aire/oxígeno a la semipila de cátodo E y a través de la abertura de salida K y a un depósito O para la separación de agua/iones de metal/aire. El depósito O contiene una abertura de salida para aire/oxígeno, a través de la cual se puede conducir aire/oxígeno opcionalmente al depósito de reserva para la solución ácida o básica N para saturar la solución con aire/oxígeno. En este caso, el depósito de reserva N contiene una abertura de aire de salida S que evacúa el exceso de aire/oxígeno y garantiza el flujo de gas.

45 La Figura 3 describe la tensión de pila y los potenciales de una pila de combustible aerobia de vanadio/oxígeno con dos membranas e intersticio. Con el comienzo de la medición y, por tanto, del flujo de corriente, la tensión de pila disminuyó de 1,35 V a 0,85 V. Después de 8 horas se alcanzó la tensión final de descarga de 0 V. La capacidad extraída ascendió aproximadamente a 8 Ah, lo que representaba el 93 % del valor teórico. El potencial de Nernst medido en la cavidad al comienzo tenía un valor de aproximadamente +0,25 V, cayó rápidamente a un valor de aproximadamente 70 mV para volver a aumentar finalmente en el transcurso posterior.

50 La Figura 4 describe la tensión de pila y el potencial de Nernst en la cavidad de una pila de combustible aerobia de vanadio/oxígeno con variación del flujo volumétrico de aire como oxidante para iones de vanadio en el circuito de líquido de la cavidad C. El enjuagado con aire de la cavidad C terminó aproximadamente 7 minutos después de la descarga y no se volvió a conectar hasta aproximadamente 14 minutos después. Después de desconectar el enjuagado con aire, el potencial disminuye drásticamente casi hasta 0 para volver a aumentar después de una nueva conexión.

Ejemplo 1

Según el esquema en la Figura 1 se estructuró una pila con 51 cm² de superficie de membrana geoméricamente activa. La unidad de electrodo de membrana estaba compuesta de NAFION[®] 117 (DuPont, EEUU) con un revestimiento en un lado de una mezcla de platino y carbono. La carga con platino se correspondía con 2 mg/cm². La membrana entre semipila de ánodo y cavidad era NAFION[®] 117 (DuPont, EEUU). Un electrodo de difusión de gas (25 BC, SGL-Carbon, Alemania) se encontraba entre el lado revestido de la unidad de electrodo de membrana y una placa compuesta de grafito (PPG 86, Eisenhuth, Alemania) con canales de flujo. Una placa compuesta de grafito del mismo tipo, sin canales de flujo, se empleó como electrodo en la semipila de ánodo. Entre la placa compuesta de grafito y la membrana se encontraba un fieltro de grafito de 5 mm de espesor (GFA5, SGL-Carbon, Alemania). La cavidad entre la semipila de ánodo y la semipila de cátodo tenía un espesor de 30 mm y permitió la colocación de, respectivamente, un electrodo de carbono vítreo y un electrodo de referencia de Hg/Hg₂SO₄. Las dos semipilas y la cavidad poseían conducciones de alimentación y descarga para medios líquidos. La semipila de ánodo se enjuagó de forma continua con 200 ml de una solución de VSO₄ 1,6 M en H₂SO₄ 2 M y H₃PO₄ 0,05 M de un recipiente de reserva. La capacidad teórica ascendió a 8,6 Ah. La cavidad se enjuagó desde un recipiente de reserva con H₂SO₄ acuoso 2 M de forma continua. La solución de ácido sulfúrico se enjuagó con aire en el recipiente de reserva. A través de la semipila de cátodo se condujo con ayuda de un regulador de caudal de masa aire con un flujo volumétrico de 60 ml/min a un recipiente de reserva. El recipiente de reserva servía para recoger el agua producida. Los intentos de descarga se realizaron con un potencióstato (Modulab, Solartron, EEUU) con amplificador pospuesto (Boost 12V/20A, Solartron, EEUU) con una corriente de descarga de 1 A. La intensa caída del potencial de Nernst al comienzo de la medición (véase la Figura 3) se puede explicar con un aumento intensificado de iones de vanadio divalentes en la cavidad mediante electromigración con flujo de corriente. El aumento de la concentración de vanadio divalente se realizó hasta el equilibrio de la oxidación hasta vanadio trivalente por el enjuagado de la solución con oxígeno del aire. El aumento adicional del potencial y, por tanto, la disminución de la concentración de vanadio divalente, se realizó por la disminución de la concentración de vanadio divalente en el anolito.

Ejemplo 2

En otro experimento se desconectó el enjuagado con aire de la pila de combustible producida de acuerdo con el Ejemplo 1 después de un tiempo de descarga de aproximadamente 7 minutos. A partir de este momento, el potencial cayó hasta un valor crítico de aproximadamente -0,05 V. El reinicio del enjuagado con aire hizo que el vanadio divalente (V²⁺) oxidara y que el potencial volviera a aumentar (véase la Figura 4). El experimento se repitió inmediatamente después, no obstante, no se desconectó por completo el aporte de aire, sino que se redujo el flujo volumétrico y finalmente se volvió a aumentar.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Pila de combustible aerobia para la oxidación de iones con aire u oxígeno con una semipila de ánodo (A) y una semipila de cátodo (E), estando dispuesta entre las semipilas (A, E) una primera membrana conductora de iones (B) y una segunda membrana conductora de iones (D) y estando revestida la segunda membrana conductora de iones, al menos por zonas, en el lado dirigido a la semipila de cátodo (E), con un catalizador para la reducción de oxígeno, **caracterizada porque** entre las membranas conductoras de iones (B, D) está prevista una zona de oxidación (C) para la oxidación de iones con potencial de electrodo estándar negativo.
- 10 2. Pila de combustible aerobia de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** en la semipila de ánodo (A) están contenidos iones, preferentemente iones seleccionados del grupo compuesto por V^{2+} , U^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{2+} , In^{2+} , In^+ , Cr^{2+} , Eu^{2+} , $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_3^-$, $H_2PO_2^-$, HPO_3^{2-} , SO_3^{2-} , BH_4^- , Sn^{2+} , $HSnO_2^-$, AsO_2^- , SbO_2^- .
3. Pila de combustible aerobia de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** en la semipila de cátodo (E) y/o en la zona de oxidación (C) está contenido un oxidante, preferentemente oxígeno y/o aire.
- 15 4. Pila de combustible aerobia de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la semipila de ánodo (A) contiene una placa de carbono y un material poroso de carbono, preferentemente un filtro de grafito, poniéndose en contacto el material poroso de carbono con la placa de carbono y la primera membrana conductora de iones (B).
- 20 5. Pila de combustible aerobia de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la semipila de cátodo (E) contiene una placa de carbono y una capa de difusión de gas compuesta de carbono, poniéndose en contacto la capa de difusión de gas compuesta de carbono con la placa de carbono y la segunda membrana conductora de iones (D).
6. Pila de combustible aerobia de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la zona de oxidación (C) contiene
- 25 a) una solución ácida, preferentemente ácido sulfúrico y/o ácido fosfórico; o
b) una solución básica, preferentemente hidróxido de sodio y/o lejía de potasio; o
c) una solución salina neutra, preferentemente cloruro de sodio y/o cloruro de potasio.
7. Pila de combustible aerobia de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la zona de oxidación (C) contiene un electrodo auxiliar poroso que presenta un potencial de electrodo estándar que posibilita la oxidación de los iones.
- 30 8. Pila de combustible aerobia de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el catalizador está seleccionado del grupo compuesto por metales nobles, en particular platino, rutenio, paladio y rodio así como sus aleaciones.
- 35 9. Pila de combustible aerobia de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la zona de oxidación (C) está unida a través de una conducción de alimentación (G) y conducción de descarga (J) con un detector (M) y/o contiene un detector (M), siendo el detector (M) adecuado para la determinación del tipo y la concentración de reductor en la zona de oxidación (C) y siendo preferentemente un espectrómetro UV/VIS y/o un aparato de medición de tensión.
10. Conjunto apilado de pilas de más de una pila de combustible aerobia de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes.
- 40 11. Uso de la pila de combustible aerobia de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-9 o del conjunto apilado de pilas de acuerdo con la reivindicación 10 como batería.

Figura 1

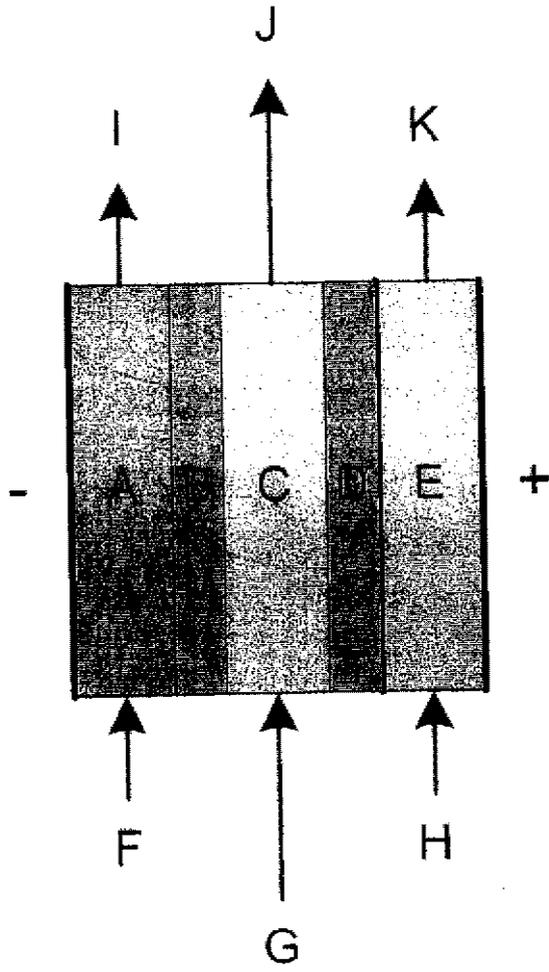


Figura 2

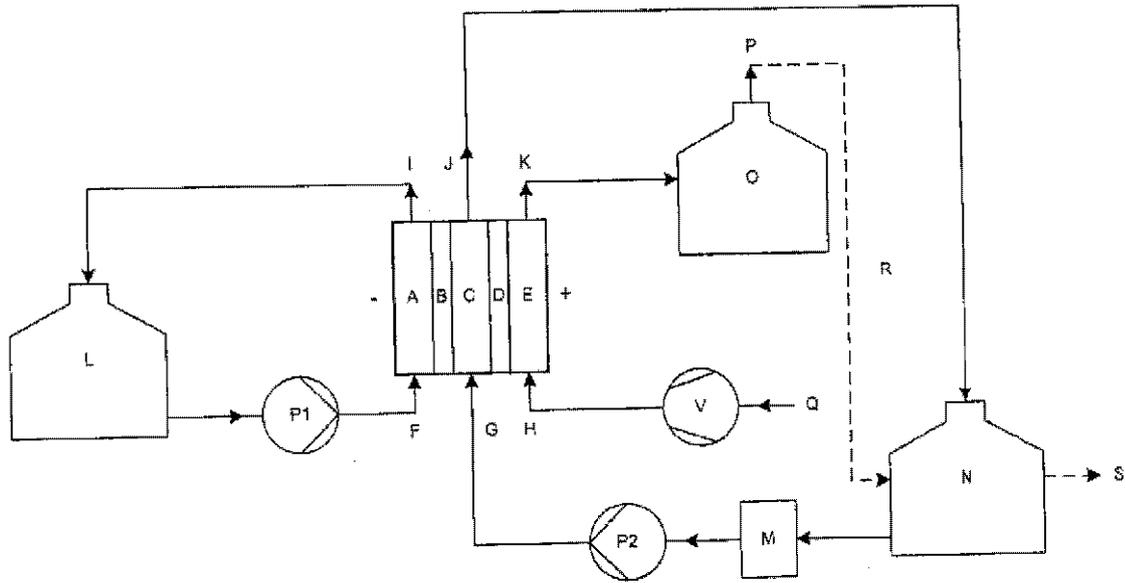


Figura 3

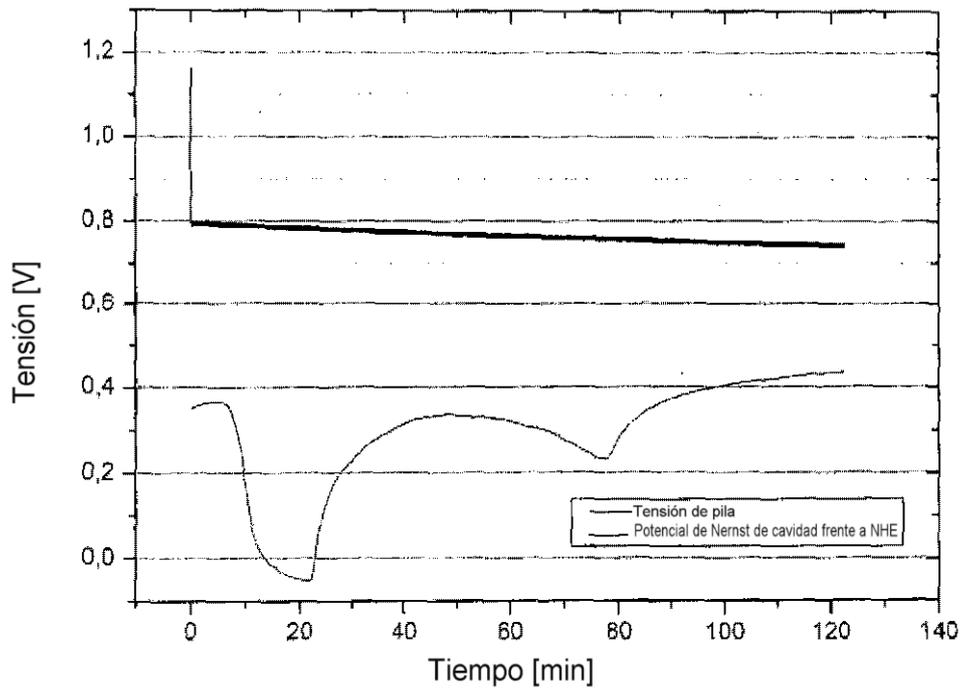


Figura 4

