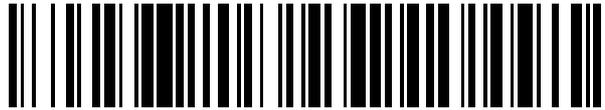


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 453**

51 Int. Cl.:

H01M 4/88 (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)
H01M 4/92 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
H01M 8/04 (2006.01)
H01M 8/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2009 E 09737480 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2335313**

54 Título: **Compartimento de electrodo para una célula electroquímica, un sistema refrescante para éste y una emulsión para ser usada en él**

30 Prioridad:

07.10.2008 NL 2002071

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

22.04.2016

73 Titular/es:

**CARBONX B.V. (100.0%)
Julianalaan 136
2628 BL Delft, NL**

72 Inventor/es:

**VAN RAALTEN, RUTGER ALEXANDER DAVID;
KOWLGI, KRISHNA NARAYAN KUMAR y
KOPER, GERARDUS JOSEPH MARIA**

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 567 453 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

Compartimento de electrodo para una célula electroquímica, un sistema refrescante para éste y una emulsión para ser usada en él

5

[0001] La presente invención se refiere a un compartimento de electrodo para una célula electroquímica. Además, la invención se refiere a un sistema refrescante para un compartimento de electrodo según la invención. La invención también se refiere a una emulsión para usar con un compartimento de electrodo según la invención. Al mismo tiempo, la invención se refiere a una célula electroquímica que contiene tal compartimento de electrodo.

10

[0002] Células electroquímicas son muy conocido en la tecnología. Una célula de combustible es un ejemplo de una célula electroquímica. Un sistema de célula de combustible ha sido descrito por J. Esquivel et al: "A novel method to prepare magnetic nanoparticles: precipitation in bicontinuous microemulsions", Journal of Materials Science, vol. 42, nº 21, 20 julio 2007, páginas 9015-9020.

15

De aquí en adelante nos referiremos principalmente a una célula de combustible como una célula electroquímica. Sin embargo, se debe entender que otras células electroquímicas son también adecuadas para aplicar en la presente invención.

20

Basado en la descripción dada de aquí en adelante, un especialista en esta tecnología fácilmente será capaz de decidir otras áreas de aplicación para el compartimento de electrodo según la invención.

[0003] De aquí en adelante nos referiremos específicamente así llamadas células de combustible de temperatura baja donde hidrógeno y oxígeno se utilizan para proporcionar una energía eléctrica.

25

Más específicamente, la célula de combustible polimérica se puede aplicar aquí, una llamada "célula de combustible de membrana de intercambio de protones" (PEMFC), donde hidrógeno se aplica como un portador de energía. Tal célula de combustible tiene una eficiencia eléctrica de entre 45%-90%, dependiendo de la calidad de la célula y las circunstancias.

[0004] Una desventaja de la PEMFC conocida es el coste para generar una energía eléctrica, ponderado contra el rendimiento (cantidad de energía generada).

30

La cantidad de platino necesitada en las células de combustible modernas es una causa para la mala proporción de precio/rendimiento en este momento.

[0005] Así, la presente invención intenta proporcionar un compartimento de electrodo mejorado para una célula electroquímica.

35

[0006] Más específicamente, de acuerdo con reivindicación 1 la invención intenta proporcionar un compartimento de electrodo alternativo para los compartimentos de electrodo aplicados en este momento.

[0007] Además, la invención intenta proporcionar un compartimento de electrodo donde un catalizador tiene una eficiencia mejorada o una accesibilidad mejorada para los reactivos.

40

[0008] Además de eso, la invención intenta proporcionar un sistema refrescante para un compartimento de electrodo según la invención.

45

Además, la invención intenta proporcionar una emulsión para usar con el compartimento de electrodo según la invención.

[0009] Una célula electroquímica es también parte de la invención, por la cual esta célula contiene un compartimento de electrodo según la invención descrita anteriormente.

50

[0010] Al menos uno de los objetivos anteriormente mencionados se proporciona mediante un compartimento de electrodo para una célula electroquímica, con una emulsión con partes de catalizador en un fluido.

Debido a que las partes de catalizador se contienen en el fluido, la accesibilidad de las partes de catalizador es inmensamente mejorada.

55

Las partes de catalizador son generadas in situ en la micro-emulsión bicontinua. Esto ocurre añadiendo primero un complejo metálico (oxidante y también reducible para catalizador) a la fase acuosa de la primera micro-emulsión bicontinua.

Siguiente, un reductor es disuelto en la fase acuosa de una segunda micro-emulsión bicontinua.

Ambas emulsiones se mezclan para crear una micro-emulsión bicontinua donde las partes de catalizador son formadas, debido a que el complejo metálico se reduce cuando entra en contacto con el reductor.

60

[0011] El compartimento de electrodo según la invención puede hacerse como un compartimento de cátodo y como un compartimento de ánodo.

Por la presente un oxidador se puede suministrar al compartimento de cátodo y un combustible se puede suministrar al compartimento de ánodo.

65

Con este fin los compartimentos será equipados con un sistema de suministro para añadir oxígeno respectivamente combustible.

[0012] En esta invención las partes de catalizador se absorben en un fluido.

5 Esto ofrece la ventaja de que después de determinado tiempo operativo, cuando la parte de las partes de catalizador u otras sustancias se vuelven inactivas, el fluido puede sencillamente ser refrescado.

Por ejemplo, un sistema refrescante puede disponer de un contenedor de reserva para una emulsión y un contenedor de almacenamiento para emulsión usada, conductos para conectar ambos contenedores con el compartimento de electrodo y una unidad de transporte para mover la emulsión del compartimento al contenedor de almacenamiento para emulsión usada y para mover la emulsión fresca del contenedor de reserva para la emulsión fresca al compartimento de electrodo.

Una unidad de transporte podría ser una bomba, por ejemplo.

[0013] Este hará posible mover al menos la emulsión parcialmente usada con una actividad disminuida, del compartimento de electrodo al contenedor de almacenamiento para emulsión usada.

15 Siguiente, o simultáneamente, la emulsión fresca se puede suministrar al compartimento de electrodo del contenedor de reserva para emulsión fresca.

[0014] Es incluso posible, dentro del campo de la invención, administrar una célula electroquímica de manera que tenga lugar un refrescante continuo con emulsión en el compartimento de electrodo.

20 En particular, esto puede ser útil cuando el catalizador rápidamente se vuelve inactivo.

[0015] Según la invención la célula electroquímica comprende además preferentemente medios de suministro suministrar al menos uno de un oxidador, un reductor y un fluido para o del compartimento de electrodo.

25 [0016] Por ejemplo, esos medios pueden ser conductos, unidades de transporte y contenedores de reserva.

[0017] La invención también proporciona un sistema refrescante para un compartimento de electrodo según la invención, incluido un contenedor de reserva para una emulsión y las otras partes como se ha descrito anteriormente.

[0018] El sistema refrescante según la invención comprende preferentemente contenedores de reserva y medios de suministro para suministrar al menos uno de un oxidador, un reductor, un catalizador y un fluido al compartimento de electrodo.

[0019] Finalmente de acuerdo con la reivindicación 7 la invención se refiere a una emulsión para un compartimento de electrodo como se ha descrito anteriormente, incluidas una fase hidrofílica, una fase hidrofóbica y una sustancia tensioactiva.

La emulsión también contendrá un catalizador en al menos una de la fase hidrofílica y las fases hidrofóbicas.

[0020] La emulsión según la invención se puede aplicar en diferentes formas.

La emulsión concierne una micro-emulsión bicontinua que se forma por combinación de la fase hidrofílica, fase hidrofóbica y la sustancia tensioactiva.

Por ejemplo, una fase hidrofílica se puede emulsionar en la fase hidrofóbica, o la fase hidrofóbica se puede emulsionar en la fase hidrofílica.

Sin embargo, también puede formarse una estructura bicontinua.

Siguiente, una sal o un complejo metálico del material de catalizador puede después ser suministrado a la fase hidrofílica de una de las emulsiones.

Un material de reducción se puede suministrar a una emulsión correspondiente.

50 Cuando estas dos emulsiones son mezcladas, tendrá lugar una reacción de precipitación sobre la que las partes de catalizador son formadas.

Un primer ejemplo de sales, complejos metálicos y material de reducción que se pueden aplicar como una combinación son lo siguiente:

- Complejo metálico: H_2PtCl_6

- Reductor: N_2H_4

[0021] Cuando partes de catalizadoras de platino combinado (Pt) son formadas.

El catalizador no tiene preferencia por H_2 u O_2 .

Pt se adecua para ambos.

60 -Complejo metálico: $RuCl_3$

-Reductor: $NaBH_4$

[0022] Cuando partes de catalizador de rutenio combinado (Ru) son formadas.

El catalizador no tiene preferencia por H_2 u O_2 .

[0023] Los complejos metálicos son de hecho precursores para las partes de catalizador.

Otros precursores diferentes a los anteriormente mencionados y que se pueden aplicar de forma similar son, por ejemplo:

A. Precursores de platino

- 5 i. H_2PtCl_6 (ácido hexacloroplatínico) o $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (hidrato de ácido de platino de hexacloruro)
 ii. K_2PtCl_4 (tetracloroplatinato (II) de potasio) o $\text{K}_2\text{PtCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (hidrato de tetracloroplatinato (II) de potasio)
 iii. $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (nitrato de tetraminplatino)
 iv. $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ (platinato (II) acetilacetonato)

B. Precursores de rutenio

- 10 i. $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ (nitrosilnitrato de rutenio (III))
 ii. $\text{Ru}(\text{dip})_3\text{Cl}_2$ donde dip = 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (Rutenio-tri-dip-cloruro),
 iii. RuCl_3 (cloruro de rutenio)

C. Precursores de paladio

- i. $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (nitrato de paladio)

D. Precursores de níquel

- 15 i. NiCl_2 (cloruro de níquel) o $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (hidrato de cloruro de níquel)
 ii. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (nitrato de níquel) o $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (hidrato de nitrato de níquel)
 iii. $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (acetato de níquel) o $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (hidrato de acetato de níquel)
 iv. $\text{Ni}(\text{AOT})_2$ donde AOT = ácido Bis(2-etilhexilo)-sulfo-ámber (sal de níquel de AOT)

E. Agentes reductores

- 20 i. gas H_2 (hidrógeno)
 ii. NaBH_4 (hidruro de boro de sodio)
 iii. NaHSO_3 (bisulfito de sodio)
 iv. N_2H_4 (hidracina) o $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (hidrato de hidracina)
 25 v. $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CH}_2)$ (etilenglicol)
 vi. CH_3OH (metanol)
 vii. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (etanol)

[0024] Los siguientes oxidantes son los ejemplos de sustancias que se pueden aplicar con los precursores/catalizadores anteriormente mencionados.

Las preferencias de estos oxidantes son de la siguiente manera:

A. Oxidantes

- 35 i. Oxígeno: tiene la interacción más fuerte con platino, después paladio, níquel y rutenio
 ii. Aire: idéntico como por encima, pero la fisisorción de nitrógeno afecta la adsorción de oxígeno que disminuye la eficiencia.
 iii. Cloruro: afinidad máxima para níquel, luego rutenio, seguido de paladio y platino (no completamente determinado)
 iv. Dióxido de cloruro: lo mismo que arriba para cloruro (no completamente determinado)

B. Combustibles

- 40 i. Hidrógeno: mejores resultados con paladio, luego níquel, platino y rutenio
 ii. Alcohol (metanol, etanol, ...): platino es mejor, se envenena fácilmente, paladio y níquel y finalmente rutenio (no completamente determinado)
 iii. Alcanos: C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6 , C_7 y además, como metano (C_1) a heptano (C_7), etcétera
 45 iv. Ácidos: ácido carbónico (H_2CO_3), etcétera.

[0025] Una ventaja principal de la presente invención es que una célula electroquímica puede ser hecha fácilmente, que la célula electroquímica es muy flexible de aplicar, por ejemplo, al cambiar la concentración o la naturaleza del catalizador, oxidador, reductor, etc. y que los compartimentos de electrodo contienen una emulsión de autocuración. Lo último se debe al hecho de que los cambios de concentración en el fluido del compartimento de electrodo se neutralizan por mezcla natural.

[0026] Evaporación de fluido, si el fluido es un líquido, o evasión de gas, si el fluido es un gas, pueden fácilmente ser equilibradas por fluido adicional de suministro.

Tal suministro puede llevarse a cabo a medida que se refresca el fluido.

[0027] Se ha observado como ventaja de la presente invención que las partes de catalizador sintetizado en la micro-emulsión según la invención corresponden con los compartimentos de electrodo aplicado en la práctica.

Es destacable que la cantidad de platino, que por ejemplo se usa como un catalizador, es un factor 1.000 más bajo en los presentes compartimentos de electrodo en comparación con los electrodos conocidos por la tecnología moderna.

Así, utilizar la presente invención inmensamente disminuirá los costes en comparación con las células electroquímicas conocidas por la tecnología moderna.

Es también una ventaja que producir una célula electroquímica según la invención es mucho más simple que con la tecnología del estado de la técnica.

[0028] Arriba ya hemos descrito cómo la emulsión, específicamente una micro-emulsión e incluso más específicamente una micro-emulsión bicontinua, se puede producir por combinación y mezcla de dos emulsiones. Otra posibilidad es absorber una pasta con los catalizadores correspondientes en una fase acuosa o hidrofóbica, una fase acuosa preferentemente.

5 De esta manera, por ejemplo, el catalizador se puede absorber en la fase hidrofílica de la emulsión sin una reacción de redox.

[0029] En un experimento, descrito de aquí en adelante, una célula electroquímica, en este caso una célula de combustible, se produce con un compartimento de electrodo según la presente invención.

10 El compartimento de ánodo consistió en el compartimento de electrodo según la invención, mientras el compartimento de cátodo consistió en un cátodo conocido en la tecnología.

Una membrana de intercambio de protón conocida en la tecnología ha sido colocada en medio de estos dos compartimentos.

15 [0030] La figura 1 muestra una vista esquemática de la célula de combustible. La figura 2 muestra un resultado de prueba VI.

[0031] La figura 1 muestra una sección esquemática de un célula de combustible 1, con un lado de ánodo 2 con un ánodo 4 y un lado de cátodo 3 con un cátodo 5.

20 Una membrana de intercambio de protón 6 es colocada entre ambos.

Combustible, por ejemplo hidrógeno 11, se dirige a través de un sistema de suministro 7 con la capa de difusión de gas 2' en el lado de ánodo.

En el ánodo 4, una molécula de hidrógeno se divide en un protón 13 y un electrón 12 al entregar un electrón.

Esta división es estimulada por el catalizador 18.

25 Combustible sin usar posiblemente será quitado del lado de ánodo 2 mediante un drenaje 8.

En el lado de cátodo 3, un oxidador, por ejemplo oxígeno 14, se dirige a través de un sistema de suministro 9 a una capa de difusión de gas 3'.

Oxígeno reacciona con protones 13, que se dirigen mediante un ión de HO 17 a través de la membrana de intercambio de protón al cátodo.

30 En este proceso el oxígeno 14 se divide en O²⁻ iones 16 que se combinan con los protones 13, en los electrones de absorción 12 que se dirigen al cátodo mediante un conductor 20, 21 en el exterior de célula 1, y un consumidor corriente, por ejemplo una lámpara 22.

La molécula de agua aquí formada 23 se quita mediante un drenaje 10.

El calor creado durante la reacción es también quitado del lado de cátodo 3.

35 En ambos compartimentos de electrodo, carbono de conducción 19 ha sido absorbido para facilitar la conducción de los electrones 12.

Fluido de catalizador fresco se puede suministrar a ambos compartimentos de electrodo 4, 5 a través de los conductos 24, 25.

40 El fluido (usado), que ya estaba dentro de los compartimentos de electrodo, se puede quitar a través de los drenajes 26, 27.

[0032] Los resultados de la prueba VI mostrada en la figura 2 muestran que la célula electroquímica da una imagen muy estable con una reducción lineal pequeña en la corriente eléctrica entre 50 miliamperios y 550 miliamperios.

El voltaje a aprox. 550 miliamperios es aproximadamente 600 milivoltios.

45 A 50 miliamperios el voltaje es aproximadamente 800 milivoltios.

[0033] Una prueba de durabilidad indicada que el compartimento de electrodo según la invención permanece muy estable.

50 Ejemplo: micro-emulsión de síntesis

Material

55 [0034] Bis(2-etilhexil) sal de sodio de ácido sulfo-succínico (AOT; 98%), n-heptano (>99,9%, hidrato de ácido de platino de cloro (H₂PtCl₆·xH₂O; >99,9%), N₂H₄·xH₂O, 100%), agua desmineralizada.

Síntesis

60 [0035] Dos micro-emulsiones bicontinuas se preparan separadamente mediante la mezcla de agua desmineralizada, n-heptano y AOT.

Bicontinuidad se encuentra a 20 % en peso de agua y un índice de peso de n-heptano-AOT de 2.

En la fase acuosa de una de las micro-emulsiones, el complejo metálico (H₂PtCl₆) se añade de antemano.

En la fase acuosa de la otra micro-emulsión, el reductor (N₂H₄) es disuelto.

Cuando ambas micro-emulsiones han sido producidas, son mezcladas.

65 [0036] De esta manera las partes de catalizador de platino son formadas in situ en la micro-emulsión bicontinua.

Célula de combustible de experimento

Material:

5

[0037]

10

1. Membrana de Nafion® ALFA42177.VA de la empresa VWR internacional, Basisweg 34,1043AP Amsterdam, Países Bajos.
2. Papel carbón de Toray, Teflonated, TGP-60 de la empresa Alfa Aesar GmbH & Co KG, Zeppelinstrasse 7, 76185 Karlsruhe, Alemania.
3. Carbon Black Vulcan® XC 72R de la empresa Sepulchre SA/NV, Waterleliënlaan - Av. des Nénuphars 19 / B.6-1160, Bruselas, Bélgica.
4. Micro-emulsión auto-ensamblada y con crecida en las partes de nano de platino de DelftChemTech, Technische Universiteit Delft, Julianalaan 136, 2628BL Delft, Países Bajos.

15

Equipo:

[0038]

20

1. Célula de combustible de membrana de intercambio de protón (PEMFC) de la empresa h-tec Wasserstoff-Energie-Systeme GmbH, Hydrogen Energy Systems, Lindenstrasse 48a, D-23558 Luebeck, Alemania.
2. Electrolizadores que producen hidrógeno y oxígeno de las varias fuentes.
3. Voltímetro, medidor de amperio, diferentes resistores y cableado eléctrico de varias fuentes.
4. Cristalería (retortas cónicas, placas, pipetas o cilindros de medición) de varias fuentes.
5. Cuchillo de médico, llave inglesa y llave Allen, espátula de varias fuentes.

25

[0039] La micro-emulsión bicontinua está totalmente cubierta por un compartimento de electrodo que es parte de una célula de combustible.

En este experimento un cátodo con un diseño comercial ha sido tomado.

30

El ánodo consiste en la micro-emulsión bicontinua.

Después, en el lado de ánodo H₂ y en el lado de cátodo O₂ aparece, usando un electrolizador.

Luego la curva VI de esta célula de combustible es medida.

35

[0040] En otras variantes, desviación de los diseños específicos anteriormente descritos son posibles en las medidas de protección de las siguientes conclusiones.

Por ejemplo, ambos compartimentos de electrodo de una célula electroquímica pueden ser hechos según la invención.

40

Además, dependiendo del diseño práctico, si el oxidador específico anteriormente mencionado es por ejemplo oxígeno, otro oxidador puede siempre usarse, por ejemplo aire o cloruro o dióxido de cloruro, dependiendo del tipo de catalizador u otras sustancias usadas en el sistema.

Esto se aplica análogamente al reductor/combustible que se puede usar en el sistema.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Compartimento de electrodo para una célula electroquímica que comprende una micro-emulsión bicontinua, donde partes catalíticas son generadas *in situ* en una reacción de precipitación en dicha micro-emulsión bicontinua.
2. Compartimento de electrodo según la reivindicación 1, como un compartimento de cátodo.
- 10 3. Compartimento de electrodo según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por el hecho de que** incluye un sistema de suministro para suministrar oxígeno al compartimento.
- 15 4. Compartimento de electrodo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por el hecho de que** es parte de un sistema refrescante con un contenedor de reserva para una emulsión y un contenedor de almacenamiento para emulsión usada, conductos para conectar cada uno de los contenedores con el compartimento de electrodo y una unidad de transporte, por ejemplo una bomba, para mover la emulsión.
- 20 5. Compartimento de electrodo según la reivindicación 4, **caracterizado por el hecho de que** el sistema también comprende medios de suministro para suministrar al menos uno de un oxidador, un reductor y un fluido.
- 25 6. Célula electroquímica, que incluye un compartimento de electrodo según una de las reivindicaciones 1-5.
- 30 7. Micro-emulsión bicontinua que incluye una fase hidrofílica, una fase hidrofóbica y una sustancia tensioactiva; así como un catalizador en como mínimo una de la fase hidrofílica y fase hidrofóbica, donde dicho catalizador ha sido generado *in situ* en una reacción de precipitación por reducción de un complejo metálico, dicha micro-emulsión bicontinua se puede obtener mediante la mezcla (i) de una primera micro-emulsión bicontinua que comprende una fase hidrofílica, una fase hidrofóbica y un agente tensioactivo, a dicha micro-emulsión bicontinua se suministra una sal o un complejo metálico de un material de catalizador en la fase hidrofílica, y una (ii) segunda micro-emulsión bicontinua que comprende una fase hidrofílica, una fase hidrofóbica y un agente tensioactivo, además con un material de reducción, donde al realizar la mezcla tiene lugar una reacción de precipitación en la que se forma el catalizador.
- 35 8. Sistema refrescante para un compartimento de electrodo según una de las reivindicaciones 1-3, que consiste en un contenedor de reserva que comprende una micro-emulsión bicontinua según la reivindicación 7, y un contenedor de almacenamiento para micro-emulsión bicontinua usada, conductos para conectar cada uno de los contenedores con el compartimento de electrodo y una unidad de transporte para mover la emulsión.
9. Sistema refrescante según la reivindicación 8, con contenedores de reserva y medios de suministro para suministrar al compartimento de electrodo al menos uno de un oxidador, un reductor y un fluido.

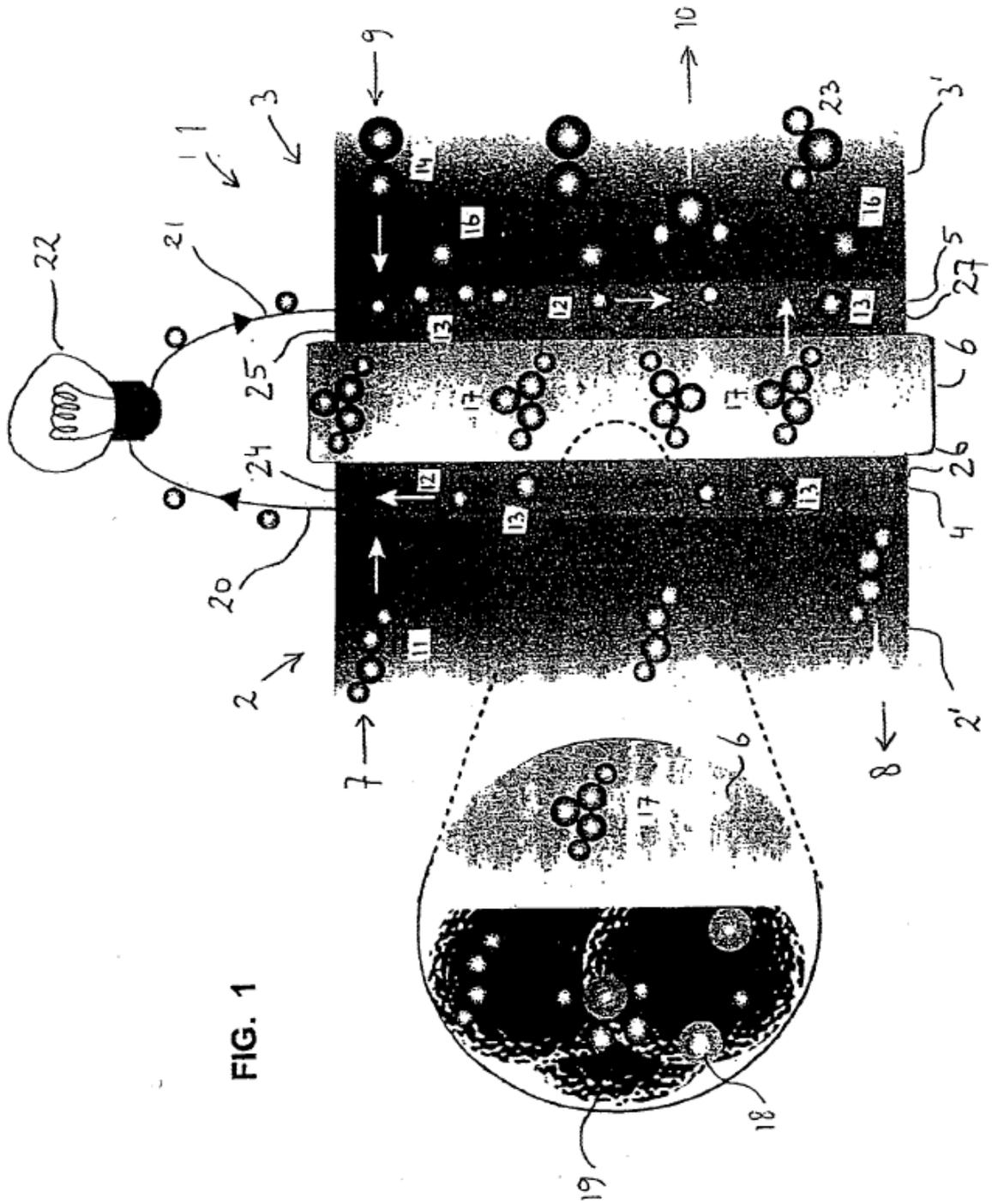


FIG. 1

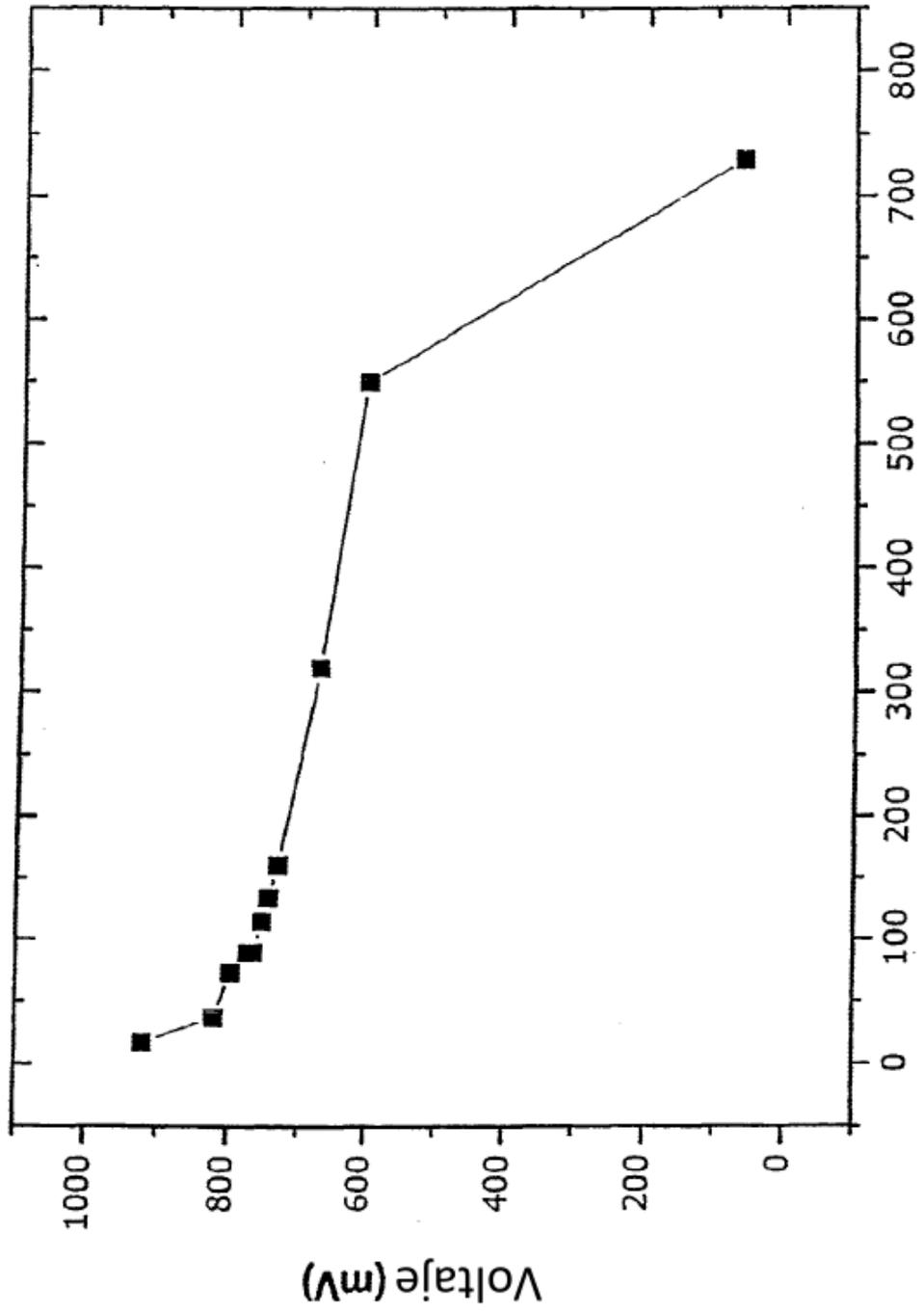


FIG. 2 Intensidad de corriente (mA)