(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 664 402**

(51) Int. Cl.:

H01M 8/1004 (2006.01)
H01M 8/1051 (2006.01)
H01M 8/1048 (2006.01)
H01M (2006.01)
H01M 8/1018 (2006.01)
H01M 8/1039 (2006.01)
H01M (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2001** **E 01126954 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018** **EP 1205994**

(54) Título: **Conjunto de membrana y electrodo para pilas de combustible de membrana polimérica**

(30) Prioridad:

14.11.2000 IT MI002443

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.04.2018

(73) Titular/es:

INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (100.0%)
Via Bistolfi 35
20134 Milano, IT

(72) Inventor/es:

ALBERTI, GIULIO;
CASCIOLA, MARIO;
RAMUNNI, ENRICO y
ORNELAS JACOBO, RUBÉN

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 664 402 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

Conjunto de membrana y electrodo para pilas de combustible de membrana polimérica

Antecedentes de la invención

Las pilas de combustible son dispositivos en los que la energía libre de reacción liberada por la combinación de un combustible (por ejemplo, hidrógeno, mezclas que contienen hidrógeno, alcoholes, hidrocarburos) con un oxidante (por ejemplo, oxígeno puro o aire) no se degrada completamente a energía térmica, convirtiéndose en cambio a energía eléctrica en forma de corriente continua. En dichos dispositivos, el combustible se suministra en el ánodo, que asume polaridad negativa, y el oxidante se suministra en el cátodo, que por el contrario asume polaridad positiva.

La generación de energía eléctrica en pilas de combustible es de gran interés en vista de la alta eficiencia de utilización de los combustibles empleados, ya que el proceso no está sujeto a las limitaciones del ciclo de Carnot, y por el escaso impacto ambiental, en términos de emisiones nocivas y ruido. Cuando se elige hidrógeno puro como combustible, dicho impacto ambiental es prácticamente nulo.

Las pilas de combustible se pueden clasificar de forma esquemática en diferentes tipos, caracterizadas esencialmente por el tipo de electrolito que separa el compartimento anódico y el catódico y, en consecuencia, por el intervalo de temperatura en el que pueden funcionar normalmente; este tipo de clasificación refleja directamente la utilización efectiva o prospectiva de estos sistemas. En particular, las pilas de combustible que funcionan a alta temperatura, es decir, por encima de 200 °C, ya están establecidas como una fuente alternativa de energía eléctrica en centrales eléctricas de gran tamaño, también debido a las atractivas posibilidades de generación conjunta permitidas por el alto nivel térmico. Por otro lado, el tipo de células que parece ser más interesante en el campo de la generación eléctrica de pequeño y mediano tamaño, tanto estacionaria como móvil (por ejemplo, automotriz) utiliza una membrana de conducción protónica como electrolito. Se sabe en la técnica que las pilas de combustible que utilizan dichas membranas no pueden funcionar a una temperatura próxima o superior a 100 °C ya que se produce un fuerte descenso en la conductividad protónica debido a la dificultad de mantener un alto nivel de hidratación. Por esta razón, las pilas de combustible que utilizan una membrana polimérica como electrolito se operan tradicionalmente a una temperatura máxima de 70-80 °C. La alta energía y densidad de potencia asociada a la utilización de electrólitos poliméricos sólidos y la rapidez para iniciar y llevar a condiciones de régimen las pilas de combustible que emplean los mismos, hacen que las pilas de combustible de membrana sean mucho más competitivas que cualquier contendiente para este tipo de aplicaciones. La limitación en el nivel térmico permitido actualmente constituye, sin embargo, una importante limitación para la plena afirmación del mercado de las pilas de combustible que emplean membranas comerciales de intercambio iónico: la posibilidad de operar a temperaturas superiores a 100 °C daría lugar a una mitigación de los requisitos de los circuitos de extracción de calor (una prerrogativa muy importante, especialmente en aplicaciones del tipo automotriz), y a la posibilidad de mejorar el rendimiento energético general mediante la cogeneración. Además, deben tenerse en cuenta las limitaciones dadas por la falta de flexibilidad en el combustible que las que pueden suministrarse a temperaturas inferiores a 100 °C. La disponibilidad de hidrógeno puro de hecho está limitada a un nicho de aplicaciones seleccionado en el que dicho combustible está presente como subproducto, como en el caso de la planta de electrolisis de cloruro de sodio. En el caso, por ejemplo, en el que el hidrógeno proviene de la conversión de gas natural, alcohol o combustibles fósiles, el problema representado por la presencia inevitable de monóxido de carbono, cuyos simples rastros son suficientes para penalizar sensiblemente el funcionamiento de los catalizadores anódicos conocidos actualmente a las temperaturas empleadas habitualmente, es bien conocido. Los sistemas de purificación de combustible de aplicación práctica no permiten una disminución del contenido de CO en el combustible por debajo de 10 partes por millón (ppm); además de ser muy pesado en cuanto al proceso, ir más allá de dicho límite no tendría ningún significado práctico: en realidad, el dióxido de carbono que constituye, junto con el hidrógeno, el producto de las reacciones de conversión de combustibles primarios (oxidación parcial o reformado con vapor), la entrada en contacto con el catalizador anódico de la pila de combustible formará a su vez monóxido de carbono en concentraciones de ese orden de magnitud, estando en equilibrio químico con el mismo. 10 ppm de CO son en gran medida suficientes para envenenar en un grado significativo los catalizadores anódicos basados en platino disponibles en el mercado. Como la reacción de formación del aducto de Pt-CO es exotérmica, el envenenamiento de los catalizadores actuales basados en platino tras la exposición a cantidades muy pequeñas de monóxido de carbono puede eliminarse virtualmente aumentando la temperatura de funcionamiento por encima de 130 °C. Catalizadores más sofisticados, por ejemplo aquellos basados en aleaciones de platino-rutenio o platino-molibdeno, muestran una tolerancia casi completa a dichos fenómenos de envenenamiento incluso a temperaturas más bajas, por ejemplo a 110 °C. Las membranas comerciales de pilas de combustible desarrolladas realmente hasta ese grado que permiten su uso efectivo en aplicaciones industriales están hechas de ácidos perfluorocarbonulfónicos (por ejemplo Nafion®), para los cuales la posibilidad de operar más allá de los 100 °C se ve seriamente obstaculizada, como se ha dicho anteriormente, por la disminución drástica de la conductividad protónica en las condiciones de funcionamiento. Basándose en las mediciones de conductividad protónica llevadas a cabo en dichas membranas en el intervalo de 100-160 °C y en diferentes condiciones de humedad relativa se ha determinado que la disminución de la conductividad protónica en las pilas de combustible debe estar relacionada esencialmente con la dificultad de mantener el balance hídrico del sistema, especialmente cuando se trabaja con reactivos gaseosos a baja presión

(que es el caso inevitable para la mayoría de las aplicaciones prácticas para maximizar la eficiencia del sistema). Lo anterior es válido también para otros tipos de membranas propuestas como alternativa a los perfluorocarbonulfonatos tales como, por ejemplo, aquellos basados en la sulfonación de polibencimidazol (PBI), polietersulfona (PES) o polímeros de la familia de las polietercetonas (PEK y similar). Dichas membranas, aunque tienen una temperatura de transición vítrea superior a Nafion y, por consiguiente, una mayor tolerancia a altas temperaturas, requieren un suministro de agua muy alto para su funcionamiento, lo que supone una carga considerable para las condiciones de funcionamiento de la pila de combustible; por ejemplo, las membranas basadas en polieteretercetonas sulfonadas (PEEK), que son las más próximas a la comercialización entre las citadas debido a sus excelentes propiedades químicas y mecánicas, desarrollan una conductividad iónica suficiente solo cuando la humedad relativa es superior al 95 %. Se ha propuesto una mejora de las condiciones de humidificación de las membranas de perfluorocarbonosulfona en la patente de Estados Unidos 5.523.181: en el caso de pilas de combustible que funcionan con hidrógeno y oxígeno o hidrógeno y aire, la dispersión de partículas muy finas de gel de sílice dentro de los polímeros relevantes ayuda a mantener el equilibrio hídrico, permitiendo la operación de pilas de combustible con un suministro externo de humedad reducido en el flujo de reactivo gaseoso o, en los casos más favorables, incluso sin suministro de agua, es decir, basándose solo en el agua del producto. Dicha mejora, aunque *per se* no permite la operación de pilas de combustible por encima de 100 °C, mitiga en cierta medida los fenómenos de deshidratación antes mencionados. Una mejora adicional de este concepto se desvela en la solicitud de patente europea EP 0 926 754, en la que un tratamiento térmico apropiado efectuado sobre una membrana modificada de acuerdo con las enseñanzas de la patente US 5.523.181 permite la operación a una temperatura cercana a 150 °C. Sin embargo, la modificación de las membranas perfluorocarbonulfónicas con sílice presenta algunos inconvenientes: la inserción de un componente no conductor a través de todo el espesor de la membrana polimérica puede afectar negativamente a la eficiencia eléctrica de todo el sistema. Además, el método de producción de las membranas se altera y se complica sustancialmente: mientras que en la producción industrial actual, la membrana se extruye del ácido perfluorocarbonulfónico que tiene los grupos funcionales en forma fluorosulfónica y finalmente se hidroliza, lo que permite una operación de ciclo continuo, cuando la sílice tiene que estar incrustada, es necesario comenzar desde el ionómero en solución o suspensión acuosa, por ejemplo, disolviendo el ácido perfluorocarbonosulfónico prehidrolizado a alta presión y temperatura, mezclándolo con gel de sílice, y luego depositando la membrana a partir de la fase líquida. La patente EP 0 926 754 desvela, por ejemplo, la preparación de muestras de membrana por medio de un disco de Petri, es decir, con un método que no puede escalarse a nivel industrial. Además de esto, para poder operar a alta temperatura en condiciones estables es necesario llevar a cabo un tratamiento térmico auxiliar más allá de la temperatura de transición vítrea, controlando el proceso con un difractómetro en línea, es decir, a través de una fase adicional de difícil operación industrial.
El documento WO 96/29752 A1 describe membranas de intercambio catiónico hechas de polímero que tiene grupos de intercambio catiónico y que contienen cargas inorgánicas, preferiblemente conductores de protones inorgánicos para mejorar la conductividad del protón, seleccionados del grupo que consiste en dióxido de titanio, estaño e hidrogenita, óxidos y fosfatos de zirconio, y mezclas de los mismos.
La patente EP 0 499 593 A describe una celda electroquímica que comprende un diafragma humectante hecho de un electrolito polimérico sólido en el que se forma al menos un camino estrecho para suministrar agua al electrolito polimérico sólido. Por ejemplo, se pueden disponer hilos trenzados a intervalos hechos de Tetron™ en la membrana de Nafion.

Por lo tanto, se ha identificado, con respecto al estado actual de la técnica, la necesidad de una nueva invención que permita operar las pilas de combustible de la membrana polimérica actual a una temperatura cercana o superior a 100 °C (por ejemplo en el intervalo de 90-160 °C) sin tener que modificar las membranas disponibles actualmente en el mercado, preferiblemente con un requisito de suministro de agua en el sistema sustancialmente por debajo del nivel de saturación de los reactivos gaseosos.

Además se ha identificado la necesidad de un medio para operar una pila de combustible en presencia de impurezas significativas presentes en el combustible (por ejemplo, monóxido de carbono en el orden de decenas de ppm) sin dar lugar a fenómenos de envenenamiento o desactivación de los catalizadores disponibles en el mercado, incluso a temperaturas cercanas a 100 °C.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un conjunto de membrana y electrodo para pilas de combustible de membrana polimérica capaz de superar al menos algunos inconvenientes de la técnica anterior.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un conjunto de membrana y electrodo según la reivindicación 1, para pilas de combustible de membrana polimérica caracterizadas por una alta conductividad protónica y una alta eficacia en condiciones de humedad relativa reducida de los reactivos con respecto a la saturación, opcionalmente en presencia de pequeñas cantidades de monóxido de carbono u otros contaminantes presentes en el combustible, y un método de producción del mismo.

De acuerdo con otro aspecto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un electrodo de difusión de gas que permita el funcionamiento de una membrana del estado de la técnica en condiciones de humedad relativa reducida de los reactivos con respecto a la saturación, opcionalmente en presencia de pequeñas cantidades de monóxido de carbono u otros contaminantes presentes en el combustible.

De acuerdo con otro aspecto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un método de operación de una pila de combustible de membrana polimérica en condiciones de humedad relativa reducida de los reactivos con respecto a la saturación, opcionalmente en presencia de pequeñas cantidades de monóxido de carbono u otros contaminantes presentes en el combustible.

Estos y otros objetivos se aclararán a partir de la siguiente descripción y los ejemplos.

Sumario de la invención

Según la invención, se proporciona un conjunto de membrana y electrodo para pilas de combustible de membrana polimérica que comprende una membrana de intercambio iónico en contacto íntimo con al menos un electrodo de difusión de gas, y al menos un componente hidrófilo, localizado en correspondencia de (es decir, en la) al menos una interfaz de contacto entre la membrana de intercambio iónico y el electrodo de difusión de gas. El al menos un componente hidrófilo está en forma de polvo o fibra. En una disposición preferida, cada una de las dos superficies principales de la membrana de intercambio iónico está en contacto íntimo con un electrodo de difusión de gas, y al menos un componente hidrófilo está localizado en correspondencia con cada una de las dos interfaces resultantes.

En una disposición preferida, el componente hidrófilo puede estar constituido por gel de sílice, de acuerdo con lo descrito en la patente de Estados Unidos n.° 5.523.181 y en la publicación EP 0 926 754, o más preferiblemente por un conductor protónico sólido, por ejemplo por un fosfato o fosfonato de zirconio laminar, por ácido fosfomolíbdico, fosfotúngstico, silicotúngstico o por otros componentes equivalentes del estado de la técnica.

De acuerdo con la invención, también se proporciona un electrodo de difusión de gas modificado que tiene una superficie catalizada revestida con una película ionomérica que tiene al menos un componente hidrófilo añadido a la misma.

Según la invención, también se proporciona un método para producir el conjunto de membrana y electrodo de la invención según la reivindicación 15 o la reivindicación 16, que comprende poner en contacto una membrana de intercambio iónico con al menos un electrodo de difusión de gas después de depositar una película de ionómero con al menos un componente hidrófilo añadido a la misma en la superficie de la membrana de intercambio iónico o más preferiblemente del electrodo de difusión de gas.

De acuerdo con la invención, también se proporciona un método para hacer funcionar una pila de combustible de membrana polimérica en un intervalo de temperatura de 70-160 °C haciendo uso de reactivos que tienen una humedad relativa por debajo de la saturación.

De acuerdo con la invención, también se proporciona un método para hacer funcionar una pila de combustible de membrana polimérica en presencia de trazas de contaminantes.

Descripción de la invención

Según la invención, se proporciona un conjunto de membrana y electrodo para pilas de combustible de membrana polimérica que comprende una membrana de intercambio iónico en contacto íntimo con al menos un electrodo de difusión de gas definiendo así al menos una interfaz, en correspondencia de la cual se añade al menos un componente hidrófilo.

Sorprendentemente se ha encontrado que la adición de un componente hidrófilo tal como gel de sílice, de acuerdo con las enseñanzas de la técnica anterior, resulta casi exclusivamente útil en las porciones más exteriores de la membrana, es decir, aquellas que están en contacto con los electrodos de difusión de gas. Dicho componente hidrófilo, caracterizado por una conductividad protónica mucho más baja que la del polímero, si existe, no aporta ningún beneficio en la parte interna de la membrana, por el contrario disminuyendo la conductividad iónica de la misma y afectando negativamente a la eficiencia eléctrica global del sistema. Se pueden obtener mejores resultados que los del estado de la técnica citada mediante el empleo de una membrana asimétrica, que contiene gel de sílice u otro aditivo hidrófilo en correspondencia con una sola o ambas superficies externas de la membrana, a través de un espesor pequeño, por ejemplo, comprendido entre 1 y 10 micrómetros, sin aditivo presente en la masa.

En el caso de que el aditivo hidrófilo se deposite sobre una sola superficie, es preferible que este último sea el que está en contacto con el ánodo, que tiende a estar más interesado en los fenómenos de deshidratación durante el funcionamiento de la célula. La superficie catódica, de hecho, en la que el agua del producto se forma durante el proceso; además, la corriente eléctrica dentro de la membrana se mantiene por un flujo de protones que migran desde el ánodo hacia el cátodo, llevando consigo el agua correspondiente que constituye la esfera de hidratación, restando así el agua de la interfaz anódica. La consiguiente deshidratación de dicha región provoca una sensible disminución de la conductividad protónica de todo el sistema de membrana y electrodo. En otras palabras, se ha encontrado que, mientras que en ausencia de corriente eléctrica, la conductividad protónica de las principales membranas de intercambio de protones conocidas en la técnica es suficientemente alta incluso a una temperatura superior a 100 °C y también en presencia de una humedad relativa sustancialmente inferior al 100 %, a veces tan

baja como el 50 %, durante el funcionamiento de la pila de combustible a alta densidad de corriente, una cinética de reacción anódica rápida requiere que los protones generados en la interfaz correspondiente estén en contacto con la concentración de agua más alta posible, idealmente cerca del 100 % de humedad relativa, de modo que se pueda hidratar rápidamente. Además, sorprendentemente se ha encontrado que se puede obtener un beneficio sustancial también con un aditivo hidrófilo en la interfaz catódica. Aunque no se ha determinado una explicación positiva hasta el momento, se puede suponer que en este caso el aditivo facilita la migración del agua generada en el cátodo, evitando así una acumulación excesiva de la misma en la interfaz Pt/polímero y favoreciendo su retrodifusión hacia la región anódica.

Finalmente se ha encontrado que la adición de compuestos hidrófilos apropiados en correspondencia con la interfaz anódica confiere características de tolerancia inesperadas hacia cantidades pequeñas pero significativas de monóxido de carbono en el combustible, a temperaturas a las que, en ausencia de dichos agentes, se produce el envenenamiento severo del catalizador anódico. Sin desear que la presente invención se vincule a ninguna teoría particular, se puede suponer que una concentración extremadamente alta de agua sobre las partículas catalíticas desplaza la reacción reversible $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ hacia la derecha, disminuyendo localmente la concentración de monóxido de carbono por debajo del umbral de envenenamiento.

Como se ha dicho anteriormente, el conjunto de membrana y electrodo para pilas de combustible de la presente invención comprende al menos una interfaz membrana-electrodo modificada mediante la adición de un componente hidrófilo. Dicha modificación se puede lograr en al menos dos formas diferentes:

1) utilizar una membrana de intercambio de protones del estado de la técnica y modificar al menos un electrodo de difusión de gas del estado de la técnica añadiendo un componente hidrófilo al mismo;
2) utilizar electrodos del estado de la técnica no modificados y modificar una membrana de intercambio de protones después de la adición de un componente hidrófilo en una o ambas superficies externas de la misma.

En la forma de realización anterior, el conjunto de membrana y electrodo se puede obtener simplemente partiendo de una membrana comercial no modificada; el agente hidrófilo se mezcla en una suspensión o solución ionomérica, y la dispersión resultante se recubre sobre la superficie catalizada de al menos un electrodo de difusión de gas, preferiblemente al menos sobre la superficie catalizada del ánodo, para ponerse posteriormente en contacto íntimo con el superficie correspondiente de la membrana. Por ejemplo, es posible dispersar el agente hidrófilo en una suspensión acuosa o hidroalcohólica de Nafion® líquido. Este tipo de suspensión ionomérica, comercializada con morfologías y disolventes ligeramente diferentes por DuPont de Nemours (EE. UU.) y Aldrich (Gran Bretaña), se emplea notablemente para extender el contacto entre la membrana y el catalizador empapando los poros catalíticos del electrodo con una fase conductora protónica, que puede estar convenientemente interconectada, en el otro lado, a la propia membrana. La suspensión ionomérica se puede aplicar por pulverización, cepillado, laminado o con cualquier otra técnica adecuada. Con la modificación descrita, también se emplean los mismos medios para poner en contacto el catalizador con un agente hidrófilo disperso en la fase ionomérica, aumentando así en gran medida la velocidad de difusión local del agua en la interfaz membrana-electrodo, aliviando así los problemas de deshidratación de la misma a alta densidad de corriente.

El conjunto de membrana y electrodo se puede preformar, por ejemplo, al presionar con calor los electrodos, al menos uno de los cuales, y preferiblemente el ánodo, modificado como se describe, a las caras correspondientes de la membrana, de lo contrario el ensamblaje se puede realizar in situ después del posicionamiento dentro de la pila de combustible después de la fijación de la misma.

Como alternativa, es posible preparar uno o ambos electrodos de difusión de gas dispersando primero el catalizador en la fase ionomérica que contiene el aditivo hidrófilo, aplicando dicha fase ionomérica que comprende el catalizador en una superficie adecuada para un electrodo de difusión de gas, por ejemplo, una tela de carbón o papel carbón, a continuación poner en contacto la membrana con la superficie catalizada resultante, por medio de prensado térmico o ensamblaje in situ como se describe en el caso anterior.

Según una realización adicional del conjunto de membrana y electrodo, la presente invención consiste en una membrana de intercambio de protones del estado de la técnica, por ejemplo en una membrana perfluorocarbonosulfónica de tipo Nafion®, modificada en una o ambas superficies con la adición de un componente hidrófilo. Dicho agente se puede aplicar con una técnica similar a la descrita previamente para la aplicación a los electrodos. Por ejemplo, se puede aplicar una película delgada de la suspensión que contiene el agente hidrófilo, preparada como se ha descrito previamente, sobre al menos una cara de la membrana al pulverizar, cepillar o enrollar, o cualquier otra técnica adecuada para este propósito. Después de la evaporación del disolvente, la superficie de la membrana permanece cubierta por una capa delgada de ionómero que contiene un agente hidrófilo. La suspensión que contiene agente hidrófilo contiene opcionalmente un catalizador y/o ionómero, preferiblemente un ionómero de la misma naturaleza química que la membrana de intercambio iónico. Como alternativa, de acuerdo con un procedimiento no preferido, es posible operar de la siguiente manera: la deposición de la membrana se efectúa sobre una superficie adecuada, por ejemplo en un disco de Petri, a partir de un precursor en suspensión acuosa o hidroalcohólica, asegurándose de depositar previamente una capa homogénea del compuesto hidrófilo como polvo fino o fibra en el fondo de su superficie. También se puede formar una segunda

capa en la cara superior de la membrana, asegurándose de depositar sobre dicha cara la suspensión del precursor, que contiene el compuesto hidrófilo como polvo o fibra. Al actuar sobre la densidad de la suspensión, en gran medida es posible evitar la mezcla y la migración del compuesto hidrófilo hacia la masa del polímero. El compuesto hidrófilo puede estar constituido por gel de sílice, pero el método descrito naturalmente es aplicable a casos equivalentes en los que se aplican uno o más compuestos hidrófilos diversos de naturaleza diferente, ya sean orgánicos o inorgánicos. En la membrana modificada con agente hidrófilo, los electrodos de difusión de gas se aplican posteriormente de acuerdo con los procedimientos indicados previamente.

En cualquiera de las realizaciones descritas, el compuesto hidrófilo es preferiblemente un conductor protónico, por ejemplo, fosfato de vanadilo, un fosfato, fosfonato o fosfato orgánico de un metal bivalente, trivalente, tetravalente o pentavalente tal como zirconio, titanio, estaño o antimonio, o un heteropoliácido inorgánico, por ejemplo ácido fosfoantimónico, fosfomolíbdico o fosfotúngstico. Los compuestos de fósforo descritos son conocidos por desarrollar una buena conductividad iónica incluso a baja temperatura; en general, cualquier compuesto hidrófilo que también sea un conductor protónico en las condiciones de temperatura previstas para el funcionamiento en una pila de combustible de membrana polimérica (por ejemplo, entre 70 y 160 °C) debe considerarse adecuado para la realización preferida descrita de la invención.

Los siguientes ejemplos tienen el propósito de facilitar la comprensión de la invención, y no pretenden limitar de ninguna manera su alcance, que está únicamente definido por las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1

Se cepilló un electrodo de difusión de gas del tipo comercializado con la marca registrada ELAT™ por De Nora North America (EE. UU.), hecho de un paño de carbón activado en una cara con 0,5 mg/cm^2 de platino soportado sobre catalizador de carbón activo con Nafion® líquido al 5 % en peso en suspensión hidroalcohólica, comercializado por Solution Technology, en el que se había dispersado previamente un 30 % con respecto al peso de Nafion® suspendido de una dispersión acuosa de gel de sílice (Ludox).

De esa manera se aplicaron 0,8 mg/cm^2 de ionómero modificado, tal como se detecta mediante pesaje después de la evaporación del disolvente; el electrodo se monta como ánodo en un lado de una membrana Nafion® 115, comercializada por DuPont de Nemours, mientras que como cátodo se empleó un equivalente ELAT™ cepillado con 0,65 mg/cm^2 de Nafion® no modificada. El conjunto de membrana y electrodo así obtenido se caracterizó durante cuatro horas en una pila de combustible alimentada con hidrógeno puro en el ánodo y aire en el cátodo, ambos a una presión absoluta de 3,5 atm (354 kPa) y prehumedecidos al 70 % de humedad relativa. La temperatura de funcionamiento se mantuvo a 95 °C. Después de la primera hora de funcionamiento, durante la cual las prestaciones del conjunto de membrana y electrodo, expresadas en términos de tensión de la celda a una densidad de corriente constante (1 A/cm^2) tendieron a aumentar progresivamente, la misma se volvió estable a un valor de tensión de celda de 620 mV.

Se repitió la misma prueba suministrando en el ánodo una mezcla procedente de la oxidación parcial de gas natural después de la purificación catalítica, que contiene el 45 % de hidrógeno, el 15 % de dióxido de carbono, el 1 % de metano y 11 ppm de CO (el resto es nitrógeno). En estas condiciones, se detectó una tensión de celda de 540 mV a 0,6 A/cm^2.

Ejemplo de referencia 1

Los ensayos del Ejemplo 1 se repitieron utilizando una membrana basada en Nafion® modificada con gel de sílice y sometida a un tratamiento térmico, de acuerdo con la descripción de la patente EP 0 926 754, acoplada a dos electrodos de difusión de gas equivalentes al cátodo del Ejemplo 1.

En las mismas condiciones de proceso del Ejemplo 1, con hidrógeno puro a una densidad de corriente de 1 A/cm^2, la tensión de la celda se estabilizó después de aproximadamente una hora a 580 mV, mientras que con la mezcla de hidrógeno procedente de la oxidación parcial se detectó una tensión de celda de 330 mV a 0,6 A/cm^2.

Ejemplo de referencia 2

Los ensayos del Ejemplo 1 se repitieron con la misma membrana, pero utilizando el cátodo del Ejemplo 1 como ánodo y como cátodo.

En las mismas condiciones de proceso del Ejemplo 1, con hidrógeno puro a una densidad de corriente de 1 A/cm^2, la tensión de la celda se estabilizó después de aproximadamente una hora a 490 mV; después de una hora adicional de operación, sin embargo, la tensión de la celda tendió a disminuir progresivamente, hasta alcanzar, después de cuatro horas de operación, el valor de 400 mV; al aumentar la humedad relativa de los reactivos hasta la saturación, la tensión de la celda alcanzó un valor de 570 mV. Con la mezcla de hidrógeno de la oxidación parcial, no fue posible operar a una densidad de corriente superior a 0,2 A/cm^2 a cualquier valor de humedad relativa.

Ejemplo 2

Los ensayos del Ejemplo 1 se repitieron con un catalizador anódico basado en la aleación de Pt-Ru en una relación atómica 1:1, manteniendo constantes los parámetros restantes. El ánodo se había empapado con la suspensión ionomérica modificada con gel de sílice de acuerdo con la invención.

Operando con hidrógeno puro a 1 A/cm^2, se detectó una tensión de celda de 580 mV; con la mezcla de hidrógeno procedente de la oxidación parcial, se observó una tensión de celda de 540 mV a 0,6 A/cm^2.

Ejemplo 3

Se repitió el ensayo sobre hidrógeno puro del Ejemplo 1, haciendo uso de los mismos electrodos, en particular del ánodo cepillado como se describe en el Ejemplo 1, y con una membrana experimental basada en PEEK sulfonada. Operando con el 70 % de humedad relativa a 1 A/cm^2, se observó una tensión de celda de 660 mV; al aumentar la humedad relativa hasta la saturación, este valor aumentó a 690 mV.

Ejemplo de referencia 3

El ensayo del Ejemplo 3 se repitió haciendo uso de los mismos electrodos del ejemplo de referencia 2. Operando al 70 % de humedad relativa, no fue posible aumentar la densidad de corriente más allá de 0,4 A/cm^2; al aumentar la humedad relativa hasta saturación, era posible operar a 1 A/cm^2 con una tensión de celda de 640 mV.

Ejemplo 4

Los ensayos del Ejemplo 1 se repitieron a una temperatura de la celda de 110 °C. En tales condiciones, a una densidad de corriente de 1 A/cm^2 con hidrógeno puro, se detectó una tensión de celda de 560 mV. Operando con la mezcla proveniente de la oxidación parcial de gas natural, se detectó una tensión de celda de 630 mV a 0,6 A/cm^2.

Ejemplo de referencia 4

Las pruebas del Ejemplo de referencia 2 se repitieron a 110 °C; no fue posible obtener ninguna generación de corriente en las condiciones especificadas.

Ejemplo 5

Los ensayos del Ejemplo 2 se repitieron a una temperatura de 110 °C, con un 90 % de humedad relativa. Al operar con hidrógeno puro a 1 A/cm^2, se pudo detectar una tensión de celda de 520 mV. También con la mezcla de hidrógeno procedente de la oxidación parcial fue posible, en este caso, operar la celda a la misma densidad de corriente, con una tensión muy similar (500 mV); la disminución de tensión al cambiar de hidrógeno puro a la mezcla es la esperada para una simple dilución, mientras que el efecto de envenenamiento por CO está prácticamente ausente.

Ejemplo 6

Las pruebas del Ejemplo 4 se repitieron a una temperatura de 130 °C, utilizando un ánodo empapado con una suspensión líquida de Nafion modificada con el 30 % en peso de $Zr(HPO_4)_{0,5}(O_3PC_6H_4SO_3H)_{1.5}\cdot nH_2O$ amorfo (sulfofenilfosfonato fosfato de zirconio).

En estas condiciones, operando con hidrógeno puro a 1 A/cm^2, se podía detectar una tensión de celda de 470 mV. También con la mezcla de hidrógeno proveniente de la oxidación parcial, ahora era posible operar la celda a la misma densidad de corriente, con una tensión muy similar (460 mV); la disminución de tensión al cambiar de hidrógeno puro a mezcla es la esperada para un fenómeno de dilución simple, mientras que el efecto de envenenamiento por CO está prácticamente ausente.

Si bien se han descrito las que se cree que son las realizaciones preferidas de la presente invención, los expertos en la técnica reconocerán que se pueden hacer otros cambios y modificaciones adicionales a las mismas tal como se define en las reivindicaciones.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de esta memoria descriptiva, la palabra "comprender" y sus variaciones, tales como "que comprende" y "comprende", no pretenden excluir otros aditivos, componentes, números enteros o etapas.

REIVINDICACIONES

1. Un conjunto de membrana y electrodo que comprende al menos una membrana de intercambio iónico en contacto íntimo con al menos un electrodo de difusión de gas y **caracterizado por que** al menos un componente hidrófilo está localizado en la interfaz de contacto entre dicha al menos una membrana y dicho al menos un electrodo de difusión de gas, en donde dicho al menos un componente hidrófilo está en forma de polvo o de fibra dispersos en dicha interfaz de contacto.

2. El conjunto de membrana y electrodo de la reivindicación 1, en el que dicho al menos un componente hidrófilo está constituido por sílice.

3. El conjunto de membrana y electrodo de la reivindicación 1, en el que dicho al menos un compuesto hidrófilo es un conductor protónico.

4. El conjunto de membrana y electrodo de la reivindicación 3, en el que dicho conductor protónico es un compuesto de fósforo.

5. El conjunto de membrana y electrodo de la reivindicación 4, en el que dicho conductor protónico se selecciona del grupo que comprende fosfatos, fosfonatos y fosfatos orgánicos de metales tetravalentes, trivalentes y bivalentes.

6. El conjunto de membrana y electrodo de la reivindicación 5, en el que dicho conductor protónico es un sólido que tiene una estructura laminar.

7. El conjunto de membrana y electrodo de la reivindicación 3, en el que dicho conductor protónico es un heteropoliácido.

8. El conjunto de membrana y electrodo de la reivindicación 7, en el que dicho heteropoliácido se selecciona del grupo que comprende ácidos fosfoantimónico, fosfotúngstico, silicotúngstico y fosfomolíbdico.

9. El conjunto de membrana y electrodo de la reivindicación 1, en el que dicho componente hidrófilo se dispersa previamente en una suspensión o una solución ionoméricas.

10. El conjunto de membrana y electrodo de la reivindicación 9, en el que dichas suspensión o solución ionoméricas son una suspensión o una solución acuosas o hidroalcohólicas de un ácido fluorocarbonosulfónico.

11. El conjunto de membrana y electrodo de cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que dicho electrodo de difusión de gas comprende una superficie catalizada revestida con una película ionomérica que tiene dicho al menos un componente hidrófilo añadido a la misma.

12. El conjunto de membrana y electrodo de la reivindicación 11, en el que dicha película ionomérica comprende un ácido fluorocarbonosulfónico.

13. El conjunto de membrana y electrodo de cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que dicha membrana de intercambio iónico comprende al menos una superficie revestida con una película ionomérica, teniendo dicha película ionomérica al menos un componente hidrófilo añadido a la misma.

14. El conjunto de membrana y electrodo de la reivindicación 13, en el que dicha película ionomérica comprende además al menos un catalizador.

15. Un método para la producción del conjunto de membrana y electrodo de las reivindicaciones 13 o 14, que comprende depositar una suspensión o una solución ionoméricas añadidas de dicho al menos un compuesto hidrófilo en forma de polvo o de fibra sobre al menos una superficie de dicha al menos una membrana de intercambio iónico y poner dicha al menos una superficie de la membrana en contacto con una superficie de dicho al menos un electrodo de difusión de gas.

16. Un método para la producción del conjunto de membrana y electrodo de las reivindicaciones 11 o 12 que comprende depositar una suspensión o una solución ionoméricas añadidas de dicho al menos un compuesto hidrófilo en forma de polvo o de fibra sobre una superficie de dicho al menos un electrodo de difusión de gas y poner dicho al menos un electrodo en contacto con al menos una superficie de dicha membrana.

17. El método de las reivindicaciones 15 o 16, en el que dicho contacto entre dicha al menos una membrana y dicho al menos un electrodo de difusión de gas se logra por medio de prensado térmico.

18. El método de las reivindicaciones 15 a 17, **caracterizado por que** la superficie de dicho al menos un electrodo de difusión de gas orientada hacia dicha al menos una membrana es una superficie catalizada.

19. El método de la reivindicación 15, **caracterizado por que** dichas suspensión o solución ionoméricas añadidas de dicho al menos un compuesto hidrófilo comprenden además un catalizador.

20. El uso de un conjunto de membrana y electrodo de una de las reivindicaciones 1-14 en una pila de combustible de membrana polimérica suministrada con dos reactivos constituidos por un combustible y un oxidante.

21. El uso de la reivindicación 20, que comprende mantener una temperatura de la pila en el intervalo entre 70 y 160 °C y alimentar al menos uno de dichos reactivos con un nivel de humedad relativa no superior al 90 %.

22. El uso de la reivindicación 21, **caracterizado por que** al menos uno de dichos reactivos se suministra con un nivel de humedad relativa no superior al 50 %.

23. El uso de la reivindicación 20, **caracterizado por que** el combustible contiene trazas de monóxido de carbono.