

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 538**

51 Int. Cl.:

H01M 8/1011 (2006.01)

H01M 8/1041 (2006.01)

H01M (2006.01)

H01M 8/16 (2006.01)

H01M 8/1018 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.08.2015 PCT/FI2015/050559**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2016 WO16030582**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2015 E 15760502 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 3195397**

54 Título: **Una membrana de electrolito para ser usada en una celda electroquímica**

30 Prioridad:

28.08.2014 FI 20145745

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

13.09.2018

73 Titular/es:

KEMIRA OYJ (100.0%)

Porkkalankatu 3

00180 Helsinki, FI

72 Inventor/es:

KALLIO, TANJA;

HALTTUNEN, SAKARI;

RUOTSALAINEN, JUSSI y

HAVERINEN-NIELSEN, TORSTEN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 681 538 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

Una membrana de electrolito para ser usada en una celda electroquímica

Campo de la invención

5 La presente descripción se refiere a una membrana de electrolito adecuada para ser usada en una celda electroquímica. Además, se describe un método para fabricar la membrana y el uso de la celda electroquímica que comprende dicha membrana.

Antecedentes

10 La producción, almacenamiento y distribución de energía están entre las principales preocupaciones de la sociedad e industria modernas. El desarrollo de electrolitos para membranas polímeras sólidas ha creado oportunidades para un nuevo tipo de generación de energía eléctrica y sistemas de almacenamiento a partir de aplicaciones de recolección de energía para equilibrar la potencia pico a partir de fuentes de energía intermitentes como la energía solar y la energía eólica. Estos incluyen electrolizadores, pilas de combustible y baterías de flujo. Además, estas membranas de intercambio iónico que sirven como un electrolito son usadas también en diversos procedimientos industriales electroquímicos de consumo de energía como en la producción de álcalis de cloro y desalación del agua.

15 La función de la membrana es hacer posible la movilidad protónica y minimizar el cruce de productos reactantes y de reacción desde el ánodo al cátodo y viceversa. Los iones se desplazan a través de canales de agua formados alrededor de grupos iónicos de disociación hidrófilos covalentemente unidos. La morfología de una membrana de intercambio iónico depende de la naturaleza química y física de la cadena principal, pero también del número y el tipo de los grupos de intercambio iónico inmóviles. Consecuentemente, la estructura de los canales de agua formados varía. Sin embargo, normalmente son unos pocos nanómetros de ancho y se filtran a través de la membrana haciendo posible la transferencia iónica. A parte del transporte de contraiones deseados, estos canales de agua hacen posible también el transporte de co-iones (principio de equilibrio de Donnan) y moléculas neutras solubles en agua. Este cruce da lugar a reacciones secundarias no deseadas y en algunas aplicaciones también a un ensuciamiento, reduciendo la eficacia global. Por tanto, sería provechoso para las aplicaciones electroquímicas que la selectividad de la membrana pudiera ser aumentada obstaculizando el transporte de fluidos, pero permitiendo todavía el transporte de iones.

20 Las pilas combustibles a bajas temperaturas que funcionan a temperaturas de 60-100°C alimentadas con hidrógeno o metanol son una de las aplicaciones electroquímicas en las que se utilizan membranas conductoras de protones. Los centros de las reacciones electroquímicas, es decir, los electrodos híbridos con una estructura tridimensional son presionados en ambos lados del electrolito de membrana y el rendimiento del dispositivo es altamente dependiente de las propiedades de este conjunto de electrodos de membrana (MEA). El cruce de reactantes y productos a través de la membrana es uno de los fenómenos que disminuye el rendimiento global de la pila de combustible. Cuando el combustible de metanol o hidrógeno penetra a través de la membrana desde el ánodo hasta el cátodo alimentado por oxígeno, fácilmente reacciona allí bajo el elevado potencial del cátodo. Estas reacciones secundarias no deseadas rebajan el potencial del cátodo y el voltaje global de la celda disminuye debido a este sobrevoltaje. La degradación de la membrana y la pérdida de rendimiento resultante es otro problema afrontado con las pilas de combustibles y los radicales formados durante la reacción de reducción de oxígeno pueden atacar al electrolito de la membrana polímera de intercambio iónico.

30 Se han sugerido diversas propuestas para superar el problema del cruce de combustible, como incorporar materiales de carga inorgánicos en la estructura de la membrana de intercambio catiónico, depositando una o varias capas metálicas sobre membranas porosas o el uso de membranas de electrolitos polímeros sólidos compuestos que incluyen estructuras interpenetrantes de sustrato de membrana porosa con un material conductor de iones.

35 Una propuesta es el uso una superficie con textura para la membrana de electrolito polímero. La textura puede ser proporcionada mediante diferentes métodos como gravado químico o moldeo.

40 El documento WO2004/001876 A2 describe una membrana de electrolito polímero revestida con metal permeable a protones e hidrógeno y un método para su producción. La membrana de electrolito polímero revestida con metal puede ser usada como una membrana de intercambio protónico en pilas de combustible de tipo líquido para evitar el cruce de combustible, gases e impurezas. La superficie de la membrana de electrolito polímero está microestructurada. Comprende una pluralidad de protuberancias que tienen superficies no paralelas al plano central de la membrana de electrolito polímero. Esta superficie texturizada es revestida depositando una película metálica sobre la misma y, preferentemente, que comprende Pd, Pt, Nb, V, Fe, Ta o cualquier aleación de los mismos. Las membranas de electrolito polímero cubiertas con metales son capaces de mantener una permeabilidad a protones e hidrógeno en un entorno humidificado. El documento US2012/135332 describe una membrana de electrolito para una pila de combustible y un método para su fabricación, que comprende una estructura de ácido perfluorosulfónico y una capa de película fina de óxido metálico que contiene aluminio, en que dicha capa de película fina de óxido metálico es permeable a protones. Todavía, sigue habiendo una necesidad de superar el problema del cruce de una forma simple y eficaz. Además, todavía es deseada una construcción de celda duradera que tenga una capacidad

de funcionamiento prolongada.

Sumario de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar una membrana de electrolito que exhiba un cruce claramente disminuido.

- 5 Otro objeto es proporcionar un método para producir una membrana de electrolito que proporcione un cruce disminuido y que tenga una estabilidad a largo plazo y una buena durabilidad.

Otro objeto de la presente invención es integrar la membrana de electrolito que proporciona un cruce disminuido en un dispositivo de conversión de energía electroquímica.

- 10 En la presente descripción, se expone una membrana de electrolito que incluye al menos una película fina de óxido metálico inorgánico covalentemente unida a la superficie de la estructura de la membrana de electrolito.

- 15 Los electrolitos de membranas no estratificadas, es decir, membranas revestidas con capas de películas finas de intervalo nanométrico son integradas en pilas de combustible para proporcionar una durabilidad a las membranas durante la integración, es decir, la fabricación del conjunto de electrolito de membrana (MEA) y el funcionamiento del dispositivo de conversión de energía electroquímica con un combustible gaseoso o líquido. La construcción de la membrana actualmente descrita muestra una mejora tanto en rendimiento como en durabilidad.

- 20 El nuevo tipo de estructuras funcionales de la presente descripción se aplica a la conversión de energía en una pila de combustible para aumentar la eficacia de la conversión de energía y/o la durabilidad significativamente. Las estructuras en capas inorgánicas controladas a nivel molecular se sintetizan en una superficie de estructuras de membranas de electrolito polímero inherentemente no homogéneas para combinar las propiedades de barrera del material inorgánico con la flexibilidad y propiedades de transporte del electrolito de membrana de intercambio iónico. Esta nueva propuesta da lugar a una membrana con propiedades de transporte controlado y una buena durabilidad mecánica.

- 25 Se describen las condiciones para sintetizar diferentes películas finas inorgánicas, es decir, nanoestratificadas o revestimientos nanoestratificados en una forma que se obtiene un material inorgánico de alta calidad covalentemente unido sobre la superficie de diversos electrolitos de membranas de intercambio iónico.

- 30 La presente descripción muestra que el rendimiento de la pila de combustible es aumentado revistiendo la membrana de intercambio iónico que funciona como un electrolito con una capa de óxido metálico fina. Especialmente, es preferido usar el método de depósito de capas atómicas (ALD) para producir estos revestimientos con el fin de conseguir una capa de película fina de alta calidad con un grosor de unos pocos nanómetros covalentemente unida sobre la superficie del electrolito polímero, en que mediante una calidad elevada se quiere indicar que las propiedades son deseables para la presente aplicación. Por ejemplo, la densidad de energía de una pila de combustible aumenta ligeramente pero también aumenta la potencia máxima, incluso en un 20%, cuando se funciona con una membrana de hidróxido revestida con óxido. Además, se consigue un funcionamiento estable de al menos 500 h a temperatura aproximadamente ambiente (por ejemplo, 30°C).

35 Figuras

La figura 1 expone la diferencia entre una membrana (a) modificada en la superficie y la membrana revestida (b) de la presente descripción.

La figura 2 muestra una disposición en capas esquemática de una celda electroquímica de intercambio protónico.

- 40 La figura 3 muestra curvas de polarización para Nafion revestido y sin revestir con ALD- Al_2O_3 antes y después del ensayo de cruce en DMFC.

La figura 4 muestra gráficos de densidad de energía para Nafion revestido con ALD- Al_2O_3 y sin revestir antes y después del ensayo de cruce en DMFC.

La figura 5 muestra voltamogramas de barrido lineal para el cruce de MeOH en el ajuste de DMFC con Nafion revestido con ALD- Al_2O_3 y sin revestir.

- 45 La figura 6 muestra curvas de polarización para Nafion revestido con ALD- TiO_2 y sin revestir antes y después del ensayo de cruce en DMFC.

La figura 7 muestra gráficos de densidad de energía para Nafion revestido con ALD- TiO_2 y sin revestir antes y después del ensayo de cruce en DMFC.

- 50 La figura 8 muestra voltamogramas de barrido lineal para el cruce de MeOH en el ajuste de DMFC con Nafion revestido con ALD- TiO_2 y sin revestir.

La figura 9 muestra curvas de polarización para E-730 revestido con ALD- Al_2O_3 y sin revestir después del ensayo de cruce en DMFC.

La figura 10 muestra gráficos de densidad de energía para E-730 revestido con ALD- Al_2O_3 y sin revestir después del ensayo de cruce en DMFC.

5 La figura 11 muestra voltamogramas de barrido lineal para el cruce de MeOH en el ajuste de DMFC con E-730 revestido con ALD- Al_2O_3 y sin revestir.

La figura 12 muestra curvas de polarización para Nafion revestido con ALD- Al_2O_3 y sin revestir en una celda de H_2 /aire.

10 La figura 13 muestra gráficos de densidad de energía para Nafion revestido con ALD- Al_2O_3 y sin revestir en una celda de H_2 /aire.

La figura 14 muestra mediciones de la permeabilidad de oxígeno en la pila de combustible de H_2/O_2 para Nafion revestido con ALD- Al_2O_3 y sin revestir.

La figura 15 muestra curvas de polarización para E-730 revestido con ALD- Al_2O_3 y sin revestir en una celda de H_2 /aire.

15 La figura 16 muestra gráficos de densidad de energía para E-730 revestido con ALD- Al_2O_3 y sin revestir en una celda de H_2 /aire.

La figura 17 muestra gráficos de densidad de energía de una pila de combustible microbiana para Nafion revestido con ALD- Al_2O_3 y sin revestir.

20 La figura 18 muestra gráficos de densidad de corriente de pilas de combustible microbianas para Nafion revestido con ALD- Al_2O_3 y sin revestir.

La figura 19 muestra resultados de puntos de energía máxima de pilas de combustible microbianas de voltamogramas de barrido lineal de dos electrodos sobre el tiempo de funcionamiento para Nafion revestido con ALD- Al_2O_3 y sin revestir.

25 La figura 20 muestra potenciales de celdas abiertas para pilas de combustible microbianas sobre el tiempo de funcionamiento para Nafion revestido con ALD- Al_2O_3 y sin revestir.

La figura 21 muestra la estabilidad de la membrana de Nafion revestida con ALD- Al_2O_3 en un uso prolongado.

Descripción detallada de la invención

La invención se define mediante las reivindicaciones anejas.

Definiciones

30 Mediante una celda electroquímica se quiere hacer referencia a un dispositivo capaz de suministrar energía eléctrica a partir de reacciones químicas o facilitar las reacciones químicas a través de la introducción de energía eléctrica. Una celda electroquímica consiste en dos semiceldas. Cada semicelda consiste en un electrodo y un electrolito. Las dos semiceldas pueden usar el mismo electrolito o pueden usar electrolitos diferentes. Las reacciones químicas en la celda pueden implicar el electrolito, los electrodos o una sustancia externa como gas hidrógeno como un reactante en pilas de combustible. En una celda electroquímica completa, las especies de una semicelda pierden electrones (oxidación) para su electrodo mientras que las especies de la otra semicelda ganan electrones (reducción) de su electrodo.

Mediante un sistema bioelectroquímico (BES) se quiere indicar un sistema electroquímico en el que los procedimientos biológicos catalizan reacciones electroquímicas. Ejemplos de sistemas bioelectroquímicos incluyen celdas de electrólisis microbianas, pilas de combustible microbianas (MFC) y pilas de biocombustible enzimáticas y celdas de electrólisis, celdas de electrosíntesis microbianas y biobaterías. Un biorreactor está dividido en dos partes, es decir, el ánodo, en el que tiene lugar la reacción de oxidación y el cátodo, en el que se produce la reducción. La corriente eléctrica es inherente al metabolismo microbiano. Los microorganismos transfieren electrones desde un donante de electrones (especie de potencial inferior) a un aceptor de electrones (especie de potencial superior). Si el aceptor de electrones es un ion o molécula externo, el procedimiento se denominada respiración. Si el procedimiento es interno, la transferencia de electrones se denomina fermentación. El microorganismo intenta maximizar su ganancia de energía seleccionando el aceptor de electrones con el potencial más elevado disponible. En la naturaleza son reducidos principalmente minerales que contienen óxidos de hierro o manganeso. A menudo, los aceptores de electrones solubles se agotan en el entorno microbiano. Los microorganismos pueden maximizar también su energía seleccionando un buen donante de electrones que pueda ser fácilmente metabolizado. Estos procedimientos se hacen mediante transferencia de electrones extracelulares (EET). La ganancia de energía teórica ΔG para un microorganismo se refiere directamente a la diferencia de potencial entre el aceptor y el donante de

electrones. Pero las ineficacias como las resistencias internas disminuirán esta ganancia de energía.

Mediante una pila de combustible (FC) se quiere indicar un dispositivo que convierte la energía química de un combustible en electricidad a través de una reacción química con oxígeno u otro agente oxidante. El hidrógeno es el combustible más común, pero se pueden usar hidrocarburos como gas natural y alcoholes como metanol. Hay muchos tipos de pilas de combustible, pero consisten todos en un ánodo, un cátodo y un electrolito que permite que las cargas se desplacen entre los dos electrodos de la pila de combustible. Incluso aunque las pilas de combustible presentan muchas variedades, todas ellas funcionan de la misma manera general. Las reacciones químicas se producen en las superficies interfaciales de los tres segmentos. El resultado neto de las dos reacciones es que se consume combustible, se generan agua y dióxido de carbono y se induce una corriente eléctrica. En el ánodo en una celda ácida, el catalizador oxida el combustible, habitualmente hidrógeno, convirtiendo el combustible en electrones de carga negativa y protones de carga positiva. El electrolito es una sustancia específicamente diseñada de forma que los iones puedan pasar a través de la misma, pero los electrones no. Los electrones liberados se desplazan a través de un alambre que conecta los electrodos, creando la corriente eléctrica. Los iones se desplazan a través del electrolito desde uno de los electrodos hasta el otro. Una vez que alcanzan el cátodo, los iones se vuelven a unir con los electrones y los dos reaccionan con un tercer producto químico, habitualmente oxígeno, para crear agua o dióxido de carbono.

Mediante una pila combustible microbiana (MFC) se quiere indicar un sistema bioelectroquímico que conduce la corriente usando bacterias y que emula las interacciones bacterianas que se encuentran en la naturaleza, es decir, convierte energía química en energía eléctrica mediante la reacción catalítica de microorganismos. Las MFC se pueden agrupar en dos categorías generales, las que usan un mediador y las que están exentas de mediador. En las MFC que usan un mediador, un compuesto químico transfiere electrones desde las bacterias en la celda hasta el ánodo. En las MFC exentas de mediadores las bacterias tienen normalmente proteínas redox electroquímicamente activas como citocromos en su membrana externa, que pueden transferir electrones directamente al ánodo.

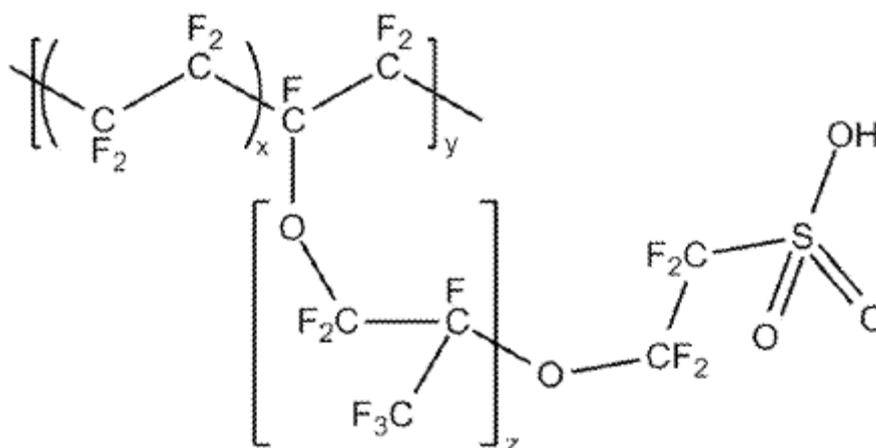
Mediante PEMFC se quiere indicar una pila de combustible de membrana de intercambio de protones.

Mediante DMFC se quiere indicar una pila de combustible de metanol directo.

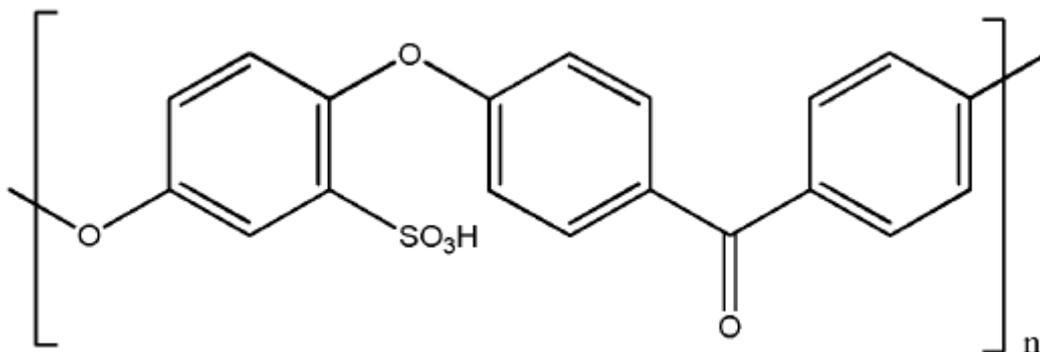
Membrana de electrolito

El primer aspecto de la presente descripción proporciona una membrana de electrolito. Esta membrana de electrolito es necesario que sea adecuada para ser usada en una celda electroquímica. Una membrana de electrolito ideal tiene una elevada conductividad de iones, una elevada resistencia eléctrica, baja permeabilidad a reactivos, productos y posibles impurezas en la celda electroquímica.

Las membranas de intercambio de iones usadas en las pilas de combustibles se pueden dividir de forma general en membranas perfluoradas, parcialmente fluoradas y de hidrocarburos. Consisten en polímeros con grupos funcionales de disociación distribuidos al azar, ubicados a menudo en una cadena lateral. Además, hay membranas impregnadas con un ácido. La membrana más comúnmente usada es Nafion® perfluorado



con cadenas laterales conectadas que terminan en grupos de ácidos sulfónico que exhiben una conductividad y durabilidad bastante elevadas. Estas membranas son sintetizadas en un procedimiento de múltiples etapas que usa condiciones exigentes de consumo de energía que dan lugar a una baja ganancia y, consecuentemente, estas membranas son costosas. Por lo tanto, han sido desarrolladas membranas parcialmente perfluoradas o membranas de hidrocarburos alternativas de coste inferior con una cadena principal aromática y grupos ácido sulfónico de disociación, por ejemplo, poliéter-éter-cetona (S-PEEK)



sin embargo, estos compuestos no son estables como los perfluorados bajo condiciones de funcionamiento exigentes.

5 En la práctica, ninguno de los productos disponibles en el comercio es ideal. Normalmente las membranas de electrolitos aplicadas exhiben algún cruce. Otras membranas comerciales, por ejemplo, para aplicaciones de PEMFC, están disponibles en las empresas Dow Chemicals, Asahi Glass Engineering, como Flemion® R, Asahi Kasei como Aciplex-S®, W.L. Gore&Associates como Gore-Tex® o Gore-Select® y 3P Energy.

10 Para conseguir un beneficio completo a partir de la conversión directa de energía en celdas electroquímicas, es necesario que las membranas de intercambio iónico cumplan, aparte de las propiedades de transporte anteriormente descritas, al menos alguno de los otros requisitos, a menudo contradictorios: i) una conductividad iónica elevada, es decir, una resistencia por área baja, ii) un cruce bajo de reactantes y productos, iii) propiedades apropiadas de manipulación del agua, iv) estabilidad electroquímica, química, mecánica y morfológica, v) compatibilidad con otros componentes de la pila de combustible, especialmente con los electrodos y vi) costes aceptables. Por ejemplo, el cruce de combustible de metanol a través de la membrana puede ser reducido mediante una reducción de la absorción de agua de la membrana disminuyendo el número de grupos funcionales de intercambio iónico en la membrana, pero esto disminuye simultáneamente la conductividad iónica.

15 En la presente descripción, la membrana de electrolito adecuada para ser usada en una celda electroquímica comprende una estructura de electrolito polímero y al menos una capa de película fina de óxido metálico sobre al menos una superficie de la estructura de electrolito polímero, en que dicha capa fina de óxido metálico es permeable a los protones.

20 La estructura del electrolito polímero puede ser cualquier membrana adecuada para fines de electrolitos de celdas electroquímicas. Ventajosamente, la membrana está disponible en el comercio. Las alternativas más adecuadas son membranas de ácido perfluorosulfónico, por ejemplo, Nafion® y poliéter-éter-cetonas sulfonadas, S-PEEK, como E-730.

25 La estructura de membrana de electrolito polímero puede incluir adicionalmente derivados sulfonados de un polímero como un polímero cristalino líquido liotrófico como polímeros de polibenzoxazol (BPO), polibenzotiazol (PBT) o polibencimidazol (PBI) o polímeros de polipara-fenileno-tereftalimida (PPTA). Puede incluir adicionalmente derivados sulfonados de polímeros aromáticos termoplásticos o termoestables como polímeros de polietersulfona (PES), polieteretersulfona (PEES), poliarilsulfona, poliariletersulfona (PAES), polifenilsulfona (PPSU) y polifenilensulfona (PPSO₂), polímeros de polieterimida y poliimidaz fluoradas, polímeros de poliétercetona (PEK), polietercetona-cetona (PEKK), polieteretercetona-cetona (PEEKK) y polietercetonaetercetona-cetona (PEKEKK). Se pueden usar también derivados sulfonados de un polímero no aromático como ionómeros que incluyen vinil-éteres fluorados sustituidos con ácidos carboxílicos, fosfónicos o sulfónicos.

35 Además, la membrana de electrolito polímero puede ser un derivado sulfonado de polímeros combinados como un polímero combinado de PEK y PEEK. Puede tener además una estructura compuesta de capas que comprende dos o más capas polímeras como membranas Nafion® o PBI revestidas con polieteretercetona sulfonada (S-PEEK) o polieteretercetona-cetona sulfonada (S-PEEKK). Las capas polímeras en una estructura compuesta de capas pueden ser capas de polímeros combinados o capas de polímeros no combinados o una combinación de ambas.

40 En una realización preferida, la estructura de electrolito polímero comprende una membrana de intercambio iónico. La membrana puede ser aniónica o catiónica, pero se requiere que no tenga una carga no iónica. Preferentemente, se usa una membrana de intercambio catiónico. Más preferentemente, la estructura de membrana de electrolito polímero comprende una membrana de intercambio catiónico que incluye grupos de ácido sulfónico. Alternativamente, puede ser incluido un grupo carbonilo en la estructura de la membrana. La elección más preferida es una membrana de intercambio protónico. Una mejora clara en los resultados de cruce se obtiene en los MEA actualmente descritos usando una estructura de membrana de ácido perfluorosulfónico, como Nafion® o una estructura de membrana de poliéter-éter-cetona sulfonada como S-PEEK.

La absorción de agua y el hinchamiento resultante de la membrana son factores que deben ser considerados. Los grupos de intercambio iónico hidrófilos adsorben y desorben agua y humedad, provocando que la membrana flexible se hinche y se encoja dependiendo de las condiciones ambientales. El hinchamiento de la estructura de la membrana de la presente descripción es preferentemente menor que 2 g de H₂O/g de membrana seca, más preferentemente menos de 1,2 g de H₂O/g de membrana seca, lo más preferentemente de 0,01 a 1 g de H₂O/g de membrana seca. Las propiedades de hinchamiento dependen de la naturaleza hidrófila de la membrana.

La estructura de membrana del electrolito polímero preferentemente tiene estabilidad química respecto a ácidos y radicales libres y es termohidrolíticamente estable a temperaturas preferentemente de al menos 35°C, más preferentemente al menos 90°C, lo más preferentemente al menos 100°C, como 150°C, posiblemente incluso hasta 200°C, dependiendo de la construcción de la membrana. Puede ser necesaria una estabilidad a temperaturas superiores, por ejemplo, para obtener un revestimiento de película fina uniforme cuando se usan métodos de revestimiento de película fina como ALD.

La estructura de membrana de electrolito polímero según la presente descripción tiene preferentemente una capacidad de intercambio iónico (IEC) de más de 0,01 meq/g de membrana seca, más preferentemente de más de 0,5 meq/g, lo más preferentemente más 1 meq/g como hasta aproximadamente 2 meq/g. Si la capacidad de intercambio iónico permanece baja, la conductividad eléctrica no será suficientemente elevada para hacer posible densidades de corriente razonables. Por otra parte, el aumento de la conductividad aumentará las propiedades hidrófilas y, por tanto, disminuirá la resistencia estructural de la membrana.

En una realización, la IEC de la estructura de la membrana del electrolito polímero es de 0,8 a 2 meq/g, y es altamente conductora de iones, teniendo preferentemente una conductividad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1 S/cm.

El grosor de estructura de membrana de electrolito polímero es preferentemente de 20 µm a 300 µm, más preferentemente de 50 a 250 µm, lo más preferentemente de 150 µm a 250 µm.

En la presente descripción, la estructura de membrana de electrolito polímero está revestida con una capa de película fina de óxido metálico para mejorar las propiedades de la membrana de electrolito. Es necesario que la capa de película fina de óxido metálico sea suficientemente permeable para permitir la transferencia de protones, pero impermeable a otras especies en la celda electroquímica para controlar, por ejemplo, el cruce de la membrana de electrolito. Además, las ventajas tanto de la estructura de membrana como de la película fina de óxido metálico se pueden combinar proporcionando flexibilidad, una conductividad iónica elevada y buenas propiedades de barrera, por ejemplo, para componentes gaseosos y líquidos no deseados, especies disueltas, coloides y bacterias.

El cruce de los reactantes reduce el rendimiento e induce la degradación de la membrana y los materiales del catalizador. Por ejemplo, el metanol o el hidrógeno que penetran desde el ánodo hasta el cátodo reaccionan fácilmente bajo el potencial elevado en el cátodo provocando potenciales mixtos y, por tanto, rebajan el voltaje global de la celda. El combustible de metanol es transportado desde el ánodo hasta el cátodo a través de la membrana por medio de canales de agua formados alrededor de los grupos de intercambio iónico hidrófilos. Por lo tanto, está consecuentemente interconectado con el transporte de protones. Sin embargo, el oxígeno penetra en la membrana y se difunde desde el cátodo hasta el ánodo, especialmente durante los procedimientos de puesta en marcha y parada cuando los caudales en los compartimentos del cátodo y el ánodo son cambiantes. Bajo estas circunstancias, el oxígeno penetrado induce en el ánodo una oxidación del carbono, que puede ser usada como material de soporte para las partículas de catalizador de metal noble de tamaño nanométrico o para integración de la enzima o microbio y la degradación de la membrana. La oxidación de carbono lixivia adicionalmente metales nobles que disminuyen la actividad electroquímica de la pila de combustible. Además, es necesario que se cumpla el requisito de los microbios para la anaerobicidad. Por otra parte, en la superficie del material catalizador la mezcla de oxígeno con elevado contenido de combustible induce una atracción por radicales libres de los grupos funcionales de intercambio iónico de la membrana, dando lugar a una pérdida de los mismos o incluso a la formación de poros, reduciendo así adicionalmente el rendimiento y la estabilidad de la pila de combustible. Además, los radicales libres formados durante la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo irrumpen en la membrana y reaccionan con sus enlaces químicos provocando la degradación de la membrana. Las reacciones exotérmicas crean gradientes térmicos locales, aumentando los cambios de dimensiones que plantean tensiones sobre la membrana. Particularmente, en un ajuste de MFC el control de los siguientes cruces es de importancia: productos orgánicos del anolito al cátodo que inducen un ensuciamiento químico y biológico en el catalizador; difusión de oxígeno desde el catolito al anolito debido a un requisito anaeróbico de bacterias exoelectrógenas y que inducen la formación de biopelículas aeróbicas sobre el lado del ánodo de la membrana; difusión de compuestos inorgánicos al cátodo que forman incrustaciones; todos los componentes que forman ensuciamiento e incrustaciones que disminuyen la transferencia de protones. Muchas de estas desventajas pueden ser paliadas o inhibidas mediante el uso de una membrana de electrolito revestida de la presente descripción.

El cruce de anolito en una celda electroquímica ha sido disminuido mediante la síntesis de membranas híbridas inorgánicas/orgánicas impregnando una membrana con materiales orgánicos o inorgánicos o sus precursores seguida de una síntesis *in situ* o dispersión de extensión en solución del polímero iónico y partículas orgánicas o inorgánicas. Otra alternativa para modificar el cruce a través de las membranas de intercambio iónico destinadas a

pilas de combustible es modificar la superficie de la membrana sumergiendo una membrana en una solución de dopamina tratando en perfluoroheptano y plasma de argón o depositando una capa basada en Pd sobre la membrana. Se inhibe así la transferencia de líquidos, pero no la transferencia de gases, como se muestra en la figura 1a. En la presente descripción se sugiere una nueva propuesta de forma que se combinen las ventajas de los óxidos inorgánicos y los electrolitos de membranas de intercambio iónico. Esto se consigue sintetizando una capa inorgánica fina sobre una superficie de la estructura de la membrana de intercambio iónico. Una reacción superficial entre la estructura de la membrana del electrolito polímero y el precursor de la película fina da lugar, en un caso ideal, al crecimiento de una monocapa del material inorgánico fino a través de la superficie de la estructura de la membrana. De esta forma, se puede sintetizar un revestimiento de película fina covalentemente unido sobre la superficie del electrolito polímero controlando su grosor a nivel molecular. Por tanto, se puede limitar la transferencia tanto de líquidos como gases, como se muestra en la figura 1b.

La película fina de óxido metálico puede ser depositada solamente en un lado de la estructura de la membrana de electrolito o en ambos lados. En una realización, la película fina de óxido metálico es depositada en un lado de la estructura de la membrana de electrolito para permitir una permeabilidad adecuada a la humedad o el agua. En otra realización, la película fina de óxido metálico es depositada en los dos lados de la estructura de la membrana del electrolito.

El revestimiento que comprende óxido metálico comprende dos o varias capas de película fina. Además, la película fina de óxido metálico puede ser dopada mediante un dopante adecuado que altere las propiedades de la película fina de óxido o puede comprender un óxido metálico mixto. Preferentemente, la capa de película fina de óxido metálico es dopada con un elemento seleccionado entre el grupo que consiste en Ti, Zr, Ce y Si.

En una realización, la película de óxido metálico fina comprende un óxido metálico amorfo. Una película fina de óxido metálico amorfo se encontró que era adecuadamente permeable a los protones. Especialmente, se prefiere una película fina de óxido de aluminio amorfo.

La capa de película fina de óxido metálico depositada sobre la superficie de la membrana resulta covalentemente unida a la superficie a través de los sitios superficiales adecuados de la estructura de la membrana. Esta capa de óxido metálico bien adherente obstaculiza la transferencia tanto de gases como líquidos en la membrana y aumenta la estabilidad mecánica de la membrana. La membrana blanda tiene sitios nucleófilos a los que es capaz de unirse la película fina de óxido metálico. Ventajosamente, la película fina formada se adapta a la superficie de la membrana y es capaz de penetrar al menos parcialmente incluso en el interior de la capa de la superficie externa de la membrana. La profundidad de la penetración puede estar preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1 a 500 nm, más preferentemente de 1 a 150 nm, lo más preferentemente de 5 a 50 nm, como de 5 a 30 nm, dependiendo de la membrana y del material y la calidad de la película fina de óxido metálico.

En una realización, el grosor de la capa de película fina de óxido metálico es menor que una monocapa o en un intervalo de monocapa dependiendo de la composición y el revestimiento es permeable a los protones. Especialmente, si la membrana está revestida en los dos lados, es necesaria la permeabilidad al agua en ambos lados además de la permeabilidad a los protones. Un revestimiento submonocapa facilita la permeabilidad del agua mientras que simultáneamente bloquea en alguna medida las especies más grandes presentes en la celda electroquímica.

Preferentemente, el grosor de la capa de película fina de óxido de 1 a 1.000 nm, preferentemente de 5 a 500 nm, más preferentemente de 10 a 200 nm. Dependiendo del material en la capa de película fina de óxido metálico, la permeabilidad de los protones de la capa disminuye a medida que aumenta el grosor. Especialmente, cuando se necesitan densidades de corriente elevadas, el grosor de la película es necesario que esté cerca del límite inferior.

En una realización, el grosor de la capa de película fina de óxido es de aproximadamente 1 a 100 nm correspondiente a un recuento del ciclo de depósito de capas atómicas en el método de depósito de capas atómicas (ALD) de 10 a 10.000.

El metal de la película fina de óxido metálico, es decir, la película de óxido metálico primariamente comprende preferentemente aluminio, titanio, cobre, plata y cualquier combinación de los mismos. Lo más preferentemente, el metal comprende aluminio o titanio o una combinación de los mismos, debido a las propiedades particularmente adecuadas de los óxidos. Además, el uso de una combinación de metales en el óxido metálico permite conseguir una mejora en la permeabilidad de los protones y un aumento en la densidad de corriente.

En una realización, las capas de óxidos metálicos comprenden óxido de aluminio. Preferentemente, el óxido de aluminio es amorfo. La calidad de la película de óxido de aluminio puede variar dependiendo del método de fabricación. El óxido de aluminio preferentemente es capaz de proporcionar un revestimiento adaptado sobre la estructura del electrolito polímero y que preferentemente penetra en la capa superficial del material que va a ser revestido.

En otra realización, las capas de óxido metálico comprenden óxido de titanio. El TiO_2 puede proporcionar un efecto antibacteriano que inhibe la contaminación de la membrana si, por ejemplo, se propaga una colonia de bacterias en la estructura de la membrana.

Además, son usados otros metales como un metal secundario en las películas finas de óxidos metálicos secundarias. La capa de película fina de óxido metálico secundaria comprende cobre o plata. Por ejemplo, las propiedades antibacterianas del Cu y Ag pueden ser una ventaja.

Método de fabricación de la membrana de electrolito

5 El segundo aspecto de la presente invención proporciona un método para producir dicha membrana de electrolito. La membrana de electrolito que comprende una estructura de electrolito polímero y al menos una capa de película fina de óxido metálico sobre una superficie de la estructura de electrolito polímero, se prepara

(i) proporcionando una estructura de electrolito polímero, y

10 (ii) depositando sobre al menos una superficie de dicha estructura de electrolito polímero al menos una capa de película fina de óxido metálico.

La capa de película fina de óxido metálico puede ser depositada mediante cualquier método que proporcione una buena adherencia de la capa de película fina a la superficie de la estructura de membrana y que resista las deformaciones estructurales que se producen en la estructura de la membrana durante el uso en una celda electroquímica.

15 Varias capas de óxidos metálicos finas pueden ser fabricadas mediante numerosos métodos como evaporación o pulverización catódica con magnetrón, depósito sol-gel, evaporación de haz de electrones, depósito de vapor químico (CVD) mejorado por evaporación o plasma y depósito de capas atómicas (ALD). Los revestimientos industriales más aplicados se preparan mediante técnicas de depósito a vacío, como pulverización catódica o CVD, así como depósito de plasma de contacto de rodillos, a partir de precursores líquidos bajo presión atmosférica.

20 En el método ALD, las reacciones necesarias para la síntesis del revestimiento pueden tener lugar a baja temperatura. El procedimiento controlado de sitios superficiales autolimitante permite un crecimiento de la capa uniforme y adaptada a través de la superficie. Además, el grosor y la composición del material sintetizado se pueden controlar a nivel molecular, ya que las reacciones están controladas en los sitios de la superficie. Este mecanismo de formación de películas ALD proporciona películas finas con una mayor calidad que otros métodos de películas finas, también sobre superficies de membranas polímeras blandas. El ALD es usado a nivel industrial para la fabricación de pantallas electroluminiscentes, componentes microelectrónicos y semiconductores.

La capa de película fina de óxido metálico de la presente descripción es depositada preferentemente usando un método de depósito de vapor químico (CVD) o un método de depósito de capas atómicas (ALD), más preferentemente el método ALD.

30 En el método CVD las reacciones tienen lugar en la fase gaseosa. El depósito de la película formadora se produce sobre la estructura de la membrana del electrolito polímero, permaneciendo la película formada sobre su superficie en forma de una capa separada. Por lo tanto, no es posible obtener un revestimiento adaptado a menos que la superficie que va a ser revestida sea muy suave o no porosa. Normalmente, la adhesión a la superficie portadora es débil.

35 En la superficie ALD tienen lugar reacciones entre el sustrato, es decir, la estructura de membrana de electrolito polímero y el precursor metálico, dando lugar a una buena adhesión en la formación de la película de óxido metálico fina sobre el sustrato. Además, las reacciones en la superficie ALD hacen posible la penetración de la película creciente en la estructura de la membrana del electrolito polímero. El precursor de la película en crecimiento penetra en la estructura de la membrana y posteriormente reacciona en la misma. El producto de reacción resultante puede penetrar así más profundamente en la estructura global de la membrana porosa, y no permanecer tan solo sobre su capa superficial, debido a la penetración y la unión del precursor. Esto es especialmente ventajoso ya que la estructura de la membrana no presenta una superficie rígida si no que se hincha y se contrae dependiendo de las condiciones ambientales. El crecimiento de la película de óxido metálico se produce monocapa por monocapa introduciendo secuencialmente los componentes del precursor a través de la superficie del sustrato. De esta forma, se puede sintetizar un revestimiento fino de unión covalente sobre la superficie del electrolito polímero controlando su grosor a través de las reacciones en la superficie. Se pueden sintetizar películas finas de alta calidad sobre sustratos polímeros usando ALD, sobrepasando la calidad obtenida mediante otros métodos de depósito de películas finas.

50 El ALD es usado preferentemente para sintetizar una película fina de alta calidad, preferentemente de aproximadamente de 1 a 1.000 nm de grosor de capas inorgánicas. Esto es complicado debido al uso de una estructura de membrana blanda y no homogénea poco convencional como sustrato, que se puede deformar debido a su contenido de agua y, además, porque las propiedades de la estructura estratificada nanométrica que consiste en componentes inorgánicos son impredecibles. La membrana revestida de la presente descripción permite el transporte de los iones que portan carga al mismo tiempo que evita eficazmente el cruce de otras especies que participan en reacciones secundarias que consumen energía. Esta adaptación de las propiedades de la membrana mejora la conversión de energía, por ejemplo, en aplicaciones de pilas de combustible accionadas por biocombustibles en los que el cruce es un problema grave. Además, la durabilidad de la membrana revestida puede

5 ser mejorada ya que el revestimiento estratificado nanométrico puede proteger la membrana contra los radicales y el calor generados en las reacciones electroquímicas y esto proporciona adicionalmente un apoyo mecánico. Especialmente las pilas de combustible se benefician claramente del transporte controlado mientras que las condiciones cambiantes de humedad y temperatura y un contacto íntimo entre los electrodos y el electrolito de membrana hace que las pilas de combustible constituyan un entorno muy exigente y enérgico y, por lo tanto, atractivo para una aplicación para la integración de membranas nanométricas. Estas estructuras estratificadas nanométricas inorgánicas de grosor nanométrico de alta calidad pueden asegurar una membrana de intercambio iónico con propiedades controladas de barrera y transporte. La capa inorgánica fina y posiblemente amorfa puede permitir el transporte necesario de protones a través de la membrana y puede reducir simultáneamente la difusión de los reactantes, productos y radicales. Además, esta capa puede actuar también como un aislante térmico para formar una barrera física sobre la superficie de la membrana polímera blanda.

10 El ALD está basado en reacciones controladas en sitios de la superficie que se inician en el caso de polímeros blandos sobre sitios nucleófilos. Tiene lugar un crecimiento de la película capa a capa y la superficie es saturada mediante quimisorción, haciendo posible un control preciso del crecimiento y el grosor de la película. Sin embargo, al contrario que el caso de superficies sólidas duras, los precursores pueden penetrar bajo la superficie polímera y el progreso de la reacción depende del equilibrio entre la barrera a la difusión para el precursor que penetra bajo la superficie polímera y la barrera a la reacción para iniciar la reacción en la superficie. Consecuentemente, el efecto de la temperatura de depósito sobre la velocidad y la calidad de la película de óxido formada varía de un polímero a otro. Una complicación adicional en el caso de una membrana de intercambio iónico es depositar un revestimiento de calidad elevada sin poros sobre el polímero inherentemente no homogéneo ya que la calidad elevada es de la mayor importancia con el fin de que la película fina evite el transporte de gases líquido pero permita el desplazamiento de iones. En el caso de que la capa de óxido sea demasiado gruesa, retrasará también el transporte de iones e incluso puede evitarlo a temperaturas de funcionamiento bajas.

15 En una realización la temperatura de depósito preferida es menor que 200°C, más preferentemente menor que 150°C, lo más preferentemente menor que 100°C, como menor que 90°C. Normalmente, la temperatura está por encima de 0°C, como a temperatura ambiente o por encima de la misma. La temperatura de depósito depende de los precursores seleccionados para el crecimiento de la película fina y la composición de la película pretendida. Es necesaria una presión de vapor suficientemente elevada para proporcionar la cantidad deseada de material sobre la superficie de la membrana. La resistencia a la temperatura de la estructura de la membrana polímera debe ser también tenida en cuenta. La temperatura de depósito tiene un efecto adicional sobre la calidad de la película fina formada, como el contenido de impurezas y defectos en la película.

20 El precursor que va a ser usado en la fabricación de la película fina de óxido metálico sobre la estructura de la membrana de electrolito polímero debe ser capaz de reaccionar eficazmente con los constituyentes de la membrana polímera, como el oxígeno en la misma. Esta reacción asegura la formación de un enlace covalente y mejora la durabilidad de la película fina sobre la superficie de la estructura de la membrana.

25 El alcance de las reacciones en un ALD depende de la temperatura y del tiempo de exposición, así como de la naturaleza específica de los grupos que reaccionan incluido su entorno local. Al contrario que la superficie de un sustrato duro convencional, el precursor se puede difundir bajo la superficie de la estructura polímera blanda. Por tanto, el progreso de la síntesis depende de la interacción de dos fenómenos dependientes de la temperatura, es decir, la barrera a la difusión para la penetración del precursor en el polímero y la barrera a la reacción para el inicio de la reacción. Consecuentemente, son aplicables diferentes tipos de dependencias de la temperatura para polímeros diferentes. Además, el precursor afecta a las propiedades de la capa fina que surgen de diferencias en la permeabilidad y reactividad de los precursores con el mismo sustrato polímero. La reacción se espera que se inicie en grupos nucleófilos del polímero mientras que el número y la ubicación de estos grupos pueden variar grandemente de una membrana de intercambio iónico a otra.

30 El tiempo de depósito tiene una influencia sobre la penetración del precursor en la superficie de la estructura de la membrana del electrolito. Cuanto más largo sea el tiempo de exposición más profunda será la penetración del material de depósito. Preferentemente, el tiempo de depósito en el depósito ALD es de 0,1 s/ciclo a 10 s/ciclo.

35 En una realización, el grosor de la capa fina de óxido metálico es de aproximadamente 1 a 1.000 nm.

40 En una realización, el grosor de la capa fina de óxido metálico es de 5 a 500 nm.

Todavía en otra realización, el grosor de la capa de óxido metálico es de 10 a 200 nm.

45 En una realización, el precursor para el metal en la película fina de óxido metálico comprende un compuesto organometálico. Ciertos compuestos organometálicos tienen una volatilidad elevada, una presión de vapor elevada y una temperatura de funcionamiento baja bastantes coincidentes con los requisitos de la membrana.

50 En una realización, el precursor comprende un compuesto alquílico metálico. Hay diversos compuestos alquílicos metálicos comerciales disponibles, especialmente adecuados para ser usados en depósitos ALD, que proporcionan películas finas de buena calidad.

En una realización, el precursor es un compuesto de alquil-aluminio, preferentemente trimetil-aluminio.

Una elección para un precursor del metal en la película fina de óxido metálico es un compuesto de metal-halógeno. Hay varios compuestos de haluros metálicos de presión de vapor elevada adecuados para ser usados en depósitos de películas finas, a temperatura baja, incluso a temperatura ambiente.

- 5 En una realización, se usa como precursor un compuesto de cloruro metálico que tiene una volatilidad adecuada para un tratamiento a una temperatura de 200°C o menos. Preferentemente, el precursor es un compuesto de cloruro de titanio, como tetracloruro de titanio, para depósitos de películas finas que contienen Ti, como películas de TiO₂.

- 10 Cuando se forma la película fina de óxido metálico mediante un método ALD, la purga de precursor metálico está seguida normalmente de una purga de precursor de gas que contiene oxígeno finalmente la capa de óxido metálico. La capa producida mediante la secuencia de purgas puede ser submonomolecular, monomolecular o de un grosor de varias monocapas. La velocidad de crecimiento de la película fina que se forma depende de diversos parámetros del tratamiento. Preferentemente, el impulso de precursor metálico está seguido de un impulso de agua. Es posible también descomponer térmicamente el precursor metálico sobre la superficie de la membrana.

- 15 En una realización se forman capas de películas finas de óxido de aluminio alternando el precursor alquílico metálico, preferentemente trimetil-aluminio o similar, y agua.

En otra realización se forman capas de películas finas de óxido de titanio alternando el precursor de haluro metálico, preferentemente tetracloruro de titanio o similar, y agua.

- 20 Hay varias secuencias de capas de materiales diferentes que pueden ser construidas alternando las diferentes capas de películas finas de óxido metálico. Una opción adicional es incluir un dopado metálico en la capa de óxido metálico de la película fina usando un metal diferente del metal del óxido metálico. Al modificar la composición de la capa de óxido metálico de la película fina se pueden crear propiedades de transferencia de protones e iones variables para el revestimiento de la membrana de electrolito.

- 25 Como barreras físicas, los revestimientos estratificados nanométricos descritos aseguran el transporte de los iones deseados y reducen el cruce de componentes no deseados y, por tanto, aumentan la eficacia global del sistema electroquímico. Además, mejoran adicionalmente la estabilidad y durabilidad del sistema protegiendo la estructura del electrolito de la membrana contra tensiones mecánicas, ensuciamiento, radicales y calor.

Uso de la membrana de electrolito en una celda electroquímica

- 30 El tercer aspecto de la presente descripción proporciona una construcción de celda electroquímica que utiliza la membrana de electrolito anteriormente descrita que comprende la película fina de óxido metálico.

- 35 En una realización la membrana de electrolito, como se expuso anteriormente, es usada en una celda electroquímica para reducir el cruce a través de dicha membrana de electrolito. Mediante cruce se quiere decir el cruce de combustibles como el desplazamiento de constituyentes hidrocarbonados a través de la membrana, la transferencia de cationes a través de la membrana, la transferencia de oxígeno o la transferencia de agua. La reducción del cruce hace posible una densidad de energía aumentada para la celda.

En una realización adicional la celda electroquímica que incluye la membrana de electrodo de la presente descripción es un sistema bioelectroquímico o una pila de combustible.

- 40 Los sistemas bioelectroquímicos (BES) usan biocatalizadores para activar las reacciones de oxidación y reducción en los electrodos en estado sólido. Los posibles procedimientos incluyen degradación bioelectroquímica como en MFC y MEC, recuperación de recursos como N, K, P, Fe y/o otros metales, electrosíntesis microbiana como productos orgánicos, por ejemplo, CH₄, H₂, H₂O₂ y/o álcalis.

Todavía en otra realización, la celda electroquímica que incluye la membrana de electrolito de la presente descripción es una pila de combustible de hidrógeno-oxígeno, pila de combustible de metanol directo (DMFC) o pila de combustible microbiana (MFC).

- 45 La presente descripción proporciona adicionalmente una pila de combustible microbiana (MFC), que comprende

(i) un ánodo

(ii) un cátodo

(iii) combustible líquido que contiene hidrocarburos como anolito en el compartimiento del ánodo

(iv) catolito en el compartimiento del cátodo, y

- 50 (v) membrana de electrolito según la presente descripción, como se expuso anteriormente.

El ánodo de la MFC comprende preferentemente un material conductor de la electricidad biocompatible como fibra de carbono o grafito y, ocasionalmente, bajo la acción de microorganismos, como microbios exoelectrógenos, capaces de reducir el combustible de hidrocarburo del anolito.

5 Los microorganismos del ánodo de la MFC comprenden exoelectrogenes. Un exoelectrogen, es decir, un microbio exoelectrógeno se refiere normalmente a un microorganismo que tiene la capacidad de transferir electrones extracelularmente. La respiración celular convencional requiere un aceptor de electrones final para recibir estos electrones. El aceptor de electrones final de un exoelectrogen se encuentra extracelularmente y puede ser un conductor sólido/aceptor de electrones. En una realización, el compartimento del ánodo de la MFC es anaeróbico. El hacer posible la transferencia de electrones a partir de exoelectrogenes a un electrodo sólido requiere un ambiente anaeróbico.

El cátodo de la MFC comprende un material catalizador químico y un material conductor de la electricidad. El material del cátodo comprende, por ejemplo, fibra de carbono o grafito revestido con un material catalítico. Preferentemente, este catalizador es un material catalíticamente activo o su material compuesto como un metal noble, por ejemplo, Pt y Rh o un material basado en carbono, por ejemplo, carbón activado o nanotubos de carbono.

15 Preferentemente, el combustible líquido que contiene hidrocarburos comprende una fuente de hidrógeno capaz de ser liberada bajo una reacción bioquímica y que actúa como combustible. Este hidrocarburo comprende preferentemente un azúcar, alcohol o ácido graso volátil o derivado de los mismos, más preferentemente un ácido graso de C1-C6 o derivado del mismo. El combustible líquido que contiene hidrocarburos puede comprender agua del procedimiento o agua residual de diferentes fuentes industriales o municipales. Preferentemente, el combustible líquido que contiene hidrocarburos procede de la industria alimenticia o de bebidas o de la industria de la pasta papelería y el papel, más preferentemente de la industria cervecera y de refrescos.

En una realización, el contenido orgánico del combustible líquido que contiene hidrocarburos puede tener un índice COD de 100-100.000 mg/l, preferentemente 300-10.000 mg/l, más preferentemente 1.000-5.000 mg/l.

25 El hidrógeno es el combustible más estudiado y utilizado para pilas de combustible de electrolitos polímeros que dan lugar a emisiones cero en el sitio. No obstante, su suministro y almacenamiento es complicado y el hidrógeno es la elección para las principales empresas de vehículos. Aunque generalmente se reconoce la necesidad de reducciones de costes y desarrollo futuro de la tecnología, las principales empresas de vehículos están construyendo líneas de ensamblaje para vehículos con pilas de combustible con la expectativa de poner en el mercado vehículos con pilas de combustible en el futuro próximo. Otro combustible comercialmente aceptado es el metanol debido a su elevada densidad de energía, facilidad de transporte, almacenamiento y manejo. Las pilas de combustible de metanol directo (DMFC) son aplicadas en el sector militar, en usos de energía de apoyo de emergencia y recreativos, por ejemplo, para camping o navegación.

En una realización, la presente descripción proporciona una pila de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) en que dicha pila de combustible comprende

- 35 (i) un ánodo
(ii) un cátodo
(iii) un anolito que contiene hidrógeno en el compartimento del ánodo
(iv) un catolito que contiene oxígeno en el compartimento del cátodo, y
(v) una membrana de electrolito según la presente descripción como se expuso anteriormente.
- 40 Todavía en otra realización, la presente descripción proporciona pilas de combustible de metanol directo (DMFC) en que dicha pila de combustible comprende
- (i) un ánodo
(ii) un cátodo
(iii) un anolito que contiene metanol en el compartimento del ánodo
- 45 (iv) un catolito que contiene oxígeno en el compartimento del cátodo, y
(v) una membrana de electrolito según la presente descripción como se expuso anteriormente.

En una DMFC la oxidación de metanol tiene lugar en la capa del catalizador para formar dióxido de hidrógeno. El agua es consumida en el ánodo y es producida en el cátodo. Los protones son transportados a través de la membrana de intercambio de protones según la presente descripción hasta el cátodo en el que reaccionan con oxígeno para producir agua.

50

Aparte de las pilas de combustible, las membranas de intercambio iónico de la presente descripción pueden servir como un electrolito y separador en diversas aplicaciones comerciales e industriales que incluyen electrodiálisis, desmineralización del agua como desalación, fábricas de productos alcalinos de cloro y electrolizadores, como en la generación de hidrógeno a partir de agua, lo que permite aprovechar en potencia un transporte más controlado. Además, se puede encontrar también una aplicación importante en otras aplicaciones de almacenamiento y conversión de energía sostenible, como en baterías de flujo.

La presente descripción hace posible nuevas propuestas en la funcionalización superficial y producción de propiedades adaptadas y controladas para membranas para aplicaciones todavía desconocidas.

Se consigue una excelente eficacia en aplicaciones electroquímicas como pilas de combustible propulsadas por biocombustibles, utilizando las membranas de electrolitos polímeros revestidas con estructuras estratificadas nanométricas de la presente descripción. El aumento de la eficacia resulta de la disminución de los sobrepotenciales relacionados con el cruce (en celdas galvánicas) o de las pérdidas de energía eléctrica inferiores (en celdas de electrólisis). Además, se pueden conseguir ahorros de costes ya que los productos estratificados nanométricos protegen la membrana contra la degradación inducida por el calor y los radicales generados en las reacciones electroquímicas. Esto permite un funcionamiento más prolongado del sistema y/o la sustitución de las membranas de intercambio iónico prefluoradas costosas actualmente utilizadas con materiales revestidos con estructuras estratificadas nanométricas basadas en hidrocarburos menos costosas.

En lo que sigue, la presente divulgación se describe más en detalle y específicamente en referencia a los ejemplos, que no está previsto que limiten la presente divulgación.

20 Ejemplos

Ejemplo 1

Se usó una pila de combustible de metanol directo (DMFC) que comprendía los siguientes componentes:

Se usó un electrodo de difusión de Pt/Ru como el ánodo y un electrodo de difusión de Pt como el material de cátodo, con 0,5 mg/cm² de metal en ambos electrodos.

25 Se usó CH₃OH acuoso 1 M como anolito (CE/RE) y aire como catolito (WE), en las cámaras anódica y catódica, respectivamente.

Una membrana de intercambio protónico que tenía revestimiento de ALD-Al₂O₃ en un lado de una membrana Nafion® usando TMA y agua, en que el grosor de la película fina era de aproximadamente 100 nm, que comprendía impulsos de 1000 ciclos de TM y precursores de H₂O con secuencia de depósito de 5,0 s de TMA, 30 s de N₂, 5,0 s de H₂O, 40 s de N₂ a una temperatura de 85°C.

Una membrana de intercambio protónico de ALD-TiO₂ se revistió usando los mismos parámetros que la de ALD-Al₂O₃, pero el precursor fue TiCl₄.

El cruce de metanol se midió alimentando N₂ al cátodo.

Ejemplo 2

35 La celda usada en las mediciones de la polarización y densidad de energía fue la misma que en los experimentos de DMFC del ejemplo 1, con la excepción de que el metanol fue sustituido con H₂. Se usó aire como oxidante.

El cruce de oxígeno se midió en una construcción de celda separada (celda de H₂/O₂). Se usó un electrodo de difusión de Pt con 0,5 mg/cm² de metal en el material tanto en el ánodo como en el cátodo. Se alimentó N₂ al ánodo y O₂ al cátodo.

40 Ejemplo 3

Se usó una celda de combustible microbiano (MFC) para una solución particular según la figura 2, con ánodo de transferencia de electrones directos y cátodo de aire. El separador entre el ánodo y el buscaba como objetivo al menos algunas de las siguientes propiedades: hacer posible la transferencia de protones, evitar un cortocircuito, minimizar la transferencia de agua al aire, minimizar la transferencia de oxígeno al ánodo, minimizar la transferencia de sustrato al cátodo y/o minimizar la transferencia de cationes (distinto de protones) al cátodo.

Los componentes de la celda incluían un paño de carbono como material del ánodo y un paño de carbono con un catalizador, como Pt, como material de cátodo. Se usó agua residual de la industria alimenticia y de bebidas como anolito y aire como catolito en las cámaras anódica y catódica, respectivamente.

50 ALD-Al₂O₃ revestido sobre un lado de una membrana Nafion® sirvió como una membrana de intercambio protónico en la que el Al₂O₃ procedía de TM e impulsos de agua. El grosor de la película fina de Al₂O₃ era de aproximadamente 100 nm, fabricada usando 1000 ciclos de TMA y H₂O como precursores con una secuencia de

depósito de 5,0 s de impulso de TMA, 30 s de purga de N_2 ; 5,0 s de impulso de H_2O y 40 s de purga de N_2 . La temperatura de fabricación era de aproximadamente 85°C.

5 El combustible oxidante era un componente orgánico de agua residual y el agente oxidante era oxígeno. Se recogió corriente eléctrica del ánodo con malla SS y se transportó al cátodo a través de un circuito externo a la malla SS. Se conectó un resistor externo ajustable al circuito externo

Ejemplo 4

Se midieron curvas de polarización usando la construcción de celda del ejemplo 1

10 La línea negra de la figura 3 muestra una medición I-E comparativa realizada usando una membrana Nafion® (virgen), Nafion 115. La medición I-E se repitió usando una membrana Nafion®, Nafion 115, con el revestimiento de ALD- Al_2O_3 (línea de puntos). El contenido de catalizador era de 0,5 mg/cm², el combustible era MeOH 1 M, el oxidante era aire, T = 30°C.

15 La figura 4 muestra los correspondientes gráficos P-E: gráficos de densidad de energía para el rendimiento máximo con Nafion 115 virgen y Nafion 115 con revestimiento de Al_2O_3 . Contenido del catalizador: 0,5 mg/cm², combustible: MeOH 1 M, oxidante: aire, T = 30°C. La energía era claramente superior con la membrana revestida en comparación con la membrana virgen.

20 La figura 5 muestra los resultados del ensayo de cruce de metanol a temperaturas de 30, 50 y 70°C para Nafion 115 sin revestir (líneas negras) y Nafion 115 revestido con ALD- Al_2O_3 (líneas grises). La oxidación de metanol en el cátodo dio lugar a una corriente limitante ya que la difusión a través de la membrana limita la velocidad de oxidación. Se observa una disminución clara en la corriente limitante y, por lo tanto, una disminución en la permeabilidad de metanol con la membrana revestida.

Ejemplo 5

Se midió la polarización a partir de una construcción de celda según el ejemplo 1. La línea negra de la figura 6 muestra una medición de I-E comparativa realizada usando una membrana Nafion® sin revestir. La medición de I-E se repitió usando una membrana Nafion® con el revestimiento de ALD- TiO_2 (línea de puntos).

25 La figura 7 muestra los correspondientes gráficos de P-E. La membrana revestida muestra mayor densidad de energía en comparación con la membrana virgen, a saber, aproximadamente 4,6 frente a 4,1 mW/cm².

30 La figura 8 muestra los resultados del ensayo de cruce de metanol (voltamogramas de barrido lineal para permeabilidad de MeOH en el ajuste de DMFC con ánodo de PtRu y cátodo de Pt con Nafion 115 virgen (líneas negras) y Nafion 115 revestido con TiO_2 (líneas grises)) a temperaturas de 30, 50 y 70°C. Una disminución clara en la corriente limitante indica una disminución en la permeabilidad de metanol para el material revestido.

Ejemplo 6

Se midió la polarización según la construcción de celda en el ejemplo 1: contenido de catalizador: 0,5 mg/cm², combustible: MeOH 1 M, oxidante: aire, T = 30°C.

35 La línea negra de la figura 9 muestra una medición de I-E comparativa realizada usando una membrana E-730 sin revestir. La medición de I-E se repitió usando una membrana E-730 con el revestimiento de ALD- Al_2O_3 (línea de puntos).

La figura 10 muestra los correspondientes gráficos de P-E. El E-730 revestido proporciona una densidad de energía claramente superior en comparación con E-730 sin revestir, a saber, aproximadamente 2,2 frente a 1,7 mW/cm².

40 La figura 11 muestra los voltamogramas de barrido lineal del ensayo de cruce de metanol para E-730 revestida con ALD- Al_2O_3 y sin revestir (ajuste de DMFC con ánodo de PtRu y cátodo de Pt). La disminución en la corriente limitante indica una permeabilidad de metanol inferior con la E-730 revestida.

Ejemplo 7

45 Se midieron curvas de polarización para el rendimiento máximo con Nafion 115 virgen y Nafion 115 con revestimiento de Al_2O_3 . Contenido de catalizador: 0,5 mg/cm², combustible: H_2 , oxidante: aire, T = 30°C en la celda de H_2 /aire, como se describe en el ejemplo 2

La línea negra de la figura 12 muestra una medición de I-E comparativa realizada usando una membrana de Nafion sin revestir. La medición de I-E se repitió usando una membrana de Nafion con revestimiento de ALD- Al_2O_3 (línea de puntos).

50 La figura 13 muestra los correspondientes gráficos de P-E. La densidad de energía es superior con la Nafion revestida.

La Figura 14 muestra la medición de permeabilidad de oxígeno descrita en el ejemplo 2 a temperaturas de 30, 50 y 70°C para Nafion 115 sin revestir (líneas negras) y Nafion 115 revestida con ALD- Al_2O_3 (líneas grises). Se observa un cruce de oxígeno disminuido con la Nafion revestida.

Ejemplo 8

- 5 Se midieron curvas de polarización en la celda de H_2 /aire como se describe en el ejemplo 2. La línea negra de la figura 15 muestra una medición de I-E comparativa realizada usando una membrana E-730 sin revestir. a medición de I-E se repitió usando una membrana E-730 con revestimiento de ALD- Al_2O_3 (línea de puntos).

10 La figura 16 muestra los correspondientes gráficos de P-E: contenido de catalizador: 0,5 mg/cm^2 , combustible: H_2 , oxidante: aire, $T = 30^\circ\text{C}$. La densidad de energía es superior con la E-730 revestida en comparación con la membrana sin revestir, a saber, aproximadamente 110 frente a 105 mW/cm^2 .

Ejemplo 9

La pila combustible microbiana MFC con Nafion 115 virgen y Nafion 115 con revestimiento de ALD- Al_2O_3 se hizo funcionar según la construcción esquemática descrita en el ejemplo 3. Los resultados medidos se proporcionan mediante las figuras 17, 18, 19 y 20.

- 15 La figura 17 describe la producción de energía específica. Los valores de la densidad de energía se calculan como energía producida por volumen del ánodo del reactor. El gráfico de energía es el porcentaje de valores medios diarios iguales o menores que el valor indicado del experimento continuo. Los números de puntos de datos para Nafio+Al, las membranas comparativas Nafion ref 1 y Nafion ref 2 son 61, 48 y 62, respectivamente. Contenido de catalizador: 2,0 mg/cm^2 , combustible: agua residual de alimentos y bebidas, oxidante: aire, $T = 30^\circ\text{C}$.

- 20 La figura 18 describe corrientes específicas con Nafion 115 virgen y Nafion 115 con revestimiento de Al_2O_3 durante un funcionamiento continuo. Los valores de la densidad de corriente se calculan como corriente producida por área de electrodo del cátodo del reactor. La línea continua muestra los resultados del reactor de Nafion revestida con Al_2O_3 y las líneas de puntos muestran los resultados de reactores de referencia sin revestir.

- 25 Los resultados mostrados en las figuras 17 y 18 indican fuertemente la mejora del funcionamiento de MFC a través de un aumento de producción de corriente y energía con Nafion revestida con Al_2O_3 en comparación con membranas comparativas.

- 30 La figura 19 describe los resultados de exploraciones LSV (voltamograma de barrido lineal) únicas manuales como puntos de energía máxima (MPP) con Nafion 115 virgen y Nafion 115 con revestimiento de Al_2O_3 (contenido de catalizador: 2,0 mg/cm^2 , combustible, agua residual de alimentos y bebidas, oxidante: aire, $T = 30^\circ\text{C}$). Los puntos negros muestran los resultados del reactor de Nafion revestida con Al_2O_3 y los puntos grises y blancos muestran los resultados de reactores de referencia sin revestir. Los resultados muestran el mayor potencial de producción de energía máxima inherente de la Nafion revestida con Al_2O_3 en comparación con las membranas sin el revestimiento. Además, la elevada MPP de Nafion revestida con Al_2O_3 se mantiene a lo largo de la realización del ensayo.

- 35 La Figura 20 muestra los resultados del voltaje de celdas abiertas únicas (OCV) manuales durante el tiempo de funcionamiento (d) con Nafion 115 virgen y Nafion 115 con revestimiento de Al_2O_3 (contenido de catalizador: 2,0 mg/cm^2 , combustible: agua residual de alimentos y bebidas, oxidante: aire, $T = 30^\circ\text{C}$). Los puntos negros exponen los resultados del reactor de Nafion revestido con Al_2O_3 y los puntos grises y blancos exponen los resultados de reactores de referencia sin revestir. El OCV se mide mediante la diferencia de potencial entre electrodos del ánodo y el cátodo sin resistor externo. El máximo teórico es de aproximadamente 1,1-1,2 V. El voltaje OCV superior de Nafion revestida con Al_2O_3 en comparación con Nafion sin revestir indica el mayor potencial de recolección de energía.

Ejemplo 10

La DMFC con Nafion 115 con revestimiento de Al_2O_3 se hizo funcionar según la construcción esquemática descrita en el ejemplo 1

- 45 La figura 21 muestra los resultados cronoamperométricos a 170 mV. Se observó una buena estabilidad incluso a las 600 h de funcionamiento.

REIVINDICACIONES

1. Una membrana de electrolito adecuada para ser usada en una celda electroquímica, que comprende una estructura de electrolito polímero y al menos una capa de película fina de óxido metálico depositada mediante un método de depósito de capas atómicas (ALD) sobre al menos una superficie de la estructura del electrolito polímero,
- 5 en que dicha capa de película fina de óxido metálico es permeable a los protones, caracterizada porque la capa de película fina de óxido metálico comprende adicionalmente, además de esta capa de película fina de óxido metálico primaria, al menos una capa de película fina de óxido metálico secundaria seleccionada entre cobre o plata, con la condición de que el metal es diferente al de la primera capa de película fina de óxido metálico.
2. La membrana de electrolito según la reivindicación 1, en la que la estructura de electrolito polímero comprende una membrana de intercambio iónico, preferentemente una membrana de intercambio catiónico, más preferentemente una membrana de intercambio catiónico que incluye grupos ácido sulfónico, lo más preferentemente una membrana de intercambio protónico.
3. La membrana de electrolito según la reivindicación 1 o 2, en la que la estructura del electrolito polímero es una membrana de ácido perfluorosulfónico.
- 15 4. La membrana de electrolito según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el metal de la película fina de óxido metálico comprende aluminio, titanio, cobre o plata, preferentemente aluminio o titanio, más preferentemente aluminio.
5. La membrana de electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el grosor de la película fina de óxido metálico es de 1 a 1000 nm, preferentemente de 5 a 500 nm, más preferentemente de 10 a 200 nm.
- 20 6. La membrana de electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que la película fina de óxido metálico es capaz de formar un revestimiento protector sobre la estructura del electrolito polímero.
7. Un método para fabricar una membrana de electrolito que comprende una estructura de electrodo polímero y al menos una capa de película fina de óxido metálico sobre una superficie de la estructura del electrolito polímero, en que dicho método comprende las etapas de
- 25 (i) proporcionar una estructura de electrolito polímero, y
- (ii) depositar sobre al menos una superficie de dicha estructura de electrolito polímero al menos una capa de película fina de óxido metálico, en que la capa de película fina de óxido metálico es depositada usando un método de depósito de capas atómicas (ALD),
- 30 en que la capa de película fina de óxido metálico comprende adicionalmente, además de esta capa de película fina de óxido metálico primaria, al menos una capa de película fina de óxido metálico secundaria seleccionada entre cobre o plata, con la condición de que el metal es diferente al de la primera capa de película fina de óxido metálico.
8. El método según la reivindicación 7, en el que el precursor para el metal de la película fina de óxido metálico es un compuesto organometálico, preferentemente un compuesto alquílico metálico, más preferentemente un compuesto de alquil-aluminio, lo más preferentemente trimetil-aluminio; o un compuesto de cloruro metálico que
- 35 tiene una volatilidad adecuada para un tratamiento a una temperatura de 200°C o menos, preferentemente $TiCl_4$.
9. Uso de la membrana de electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en una celda electroquímica para reducir el cruce a través de dicha membrana de electrolito.
10. Una pila de combustible microbiano (MFC), en que dicha pila de combustible comprende
- (i) un ánodo
- 40 (ii) un cátodo
- (iii) combustible líquido que con tiene hidrocarburos como anolito en el compartimento del ánodo
- (iv) catolito en el compartimento del cátodo, y
- (v) la membrana de electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6.
11. Pila de combustible de metanol directo (DMFC), en que dicha pila de combustible comprende
- 45 (i) un ánodo
- (ii) un cátodo
- (iii) metanol como anolito en el compartimento del ánodo

(iv) catalito en el compartimento del cátodo, y

(v) la membrana de electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6.

12. Una pila de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC), en que dicha pila de combustible comprende

5 (i) un ánodo

(ii) un cátodo

(iii) anolito que contiene hidrógeno en el compartimento del ánodo

(iv) catalito que contiene oxígeno en el compartimento del cátodo, y

(v) la membrana de electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6.

10

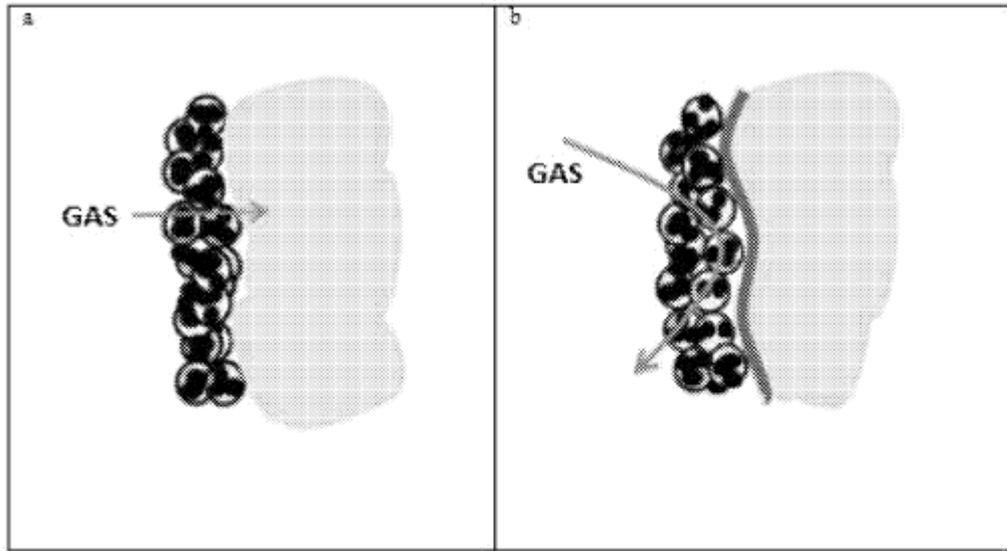


Figura 1 a y b

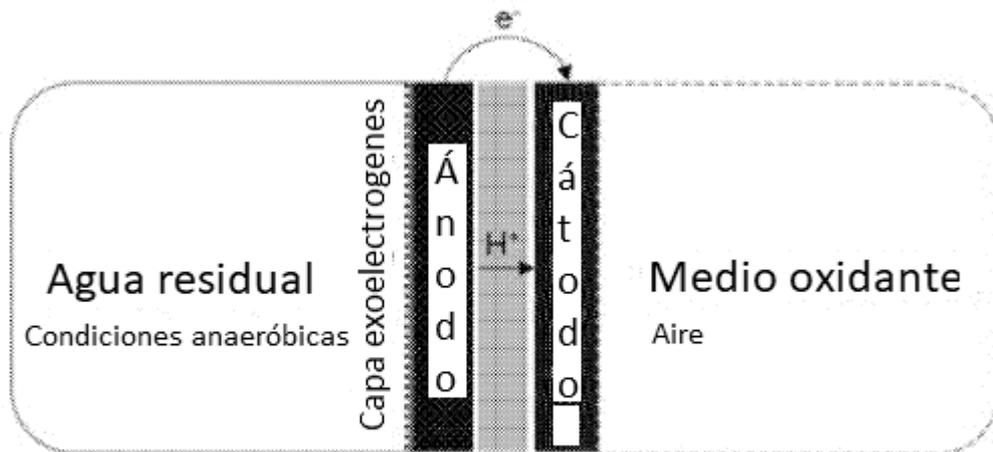


Figura 2

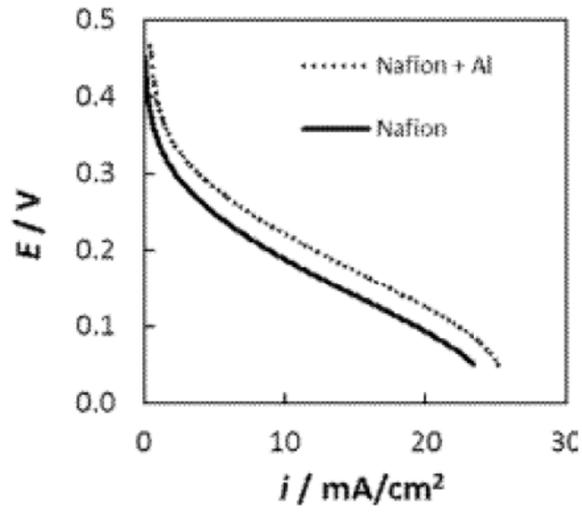


Figura 3

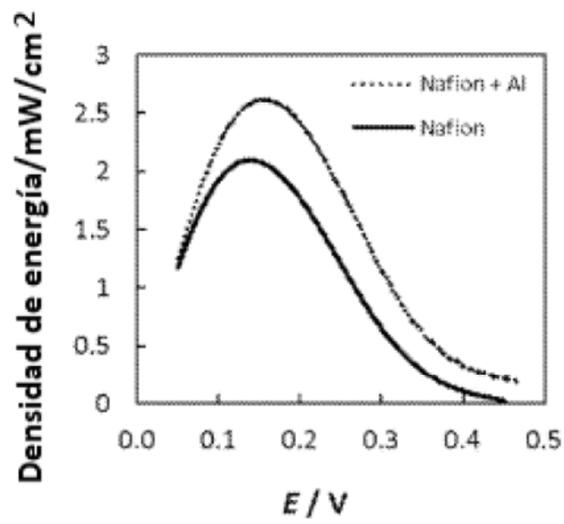


Figura 4

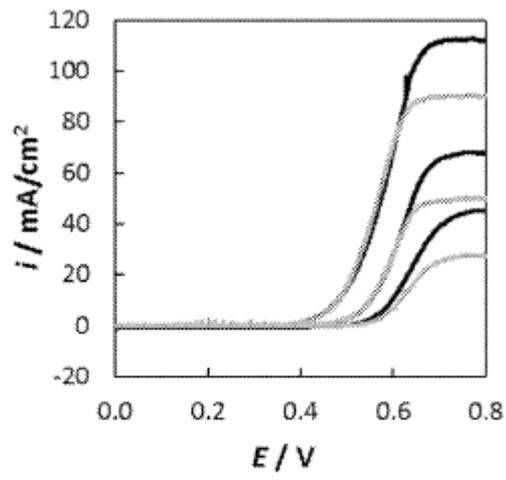


Figura 5

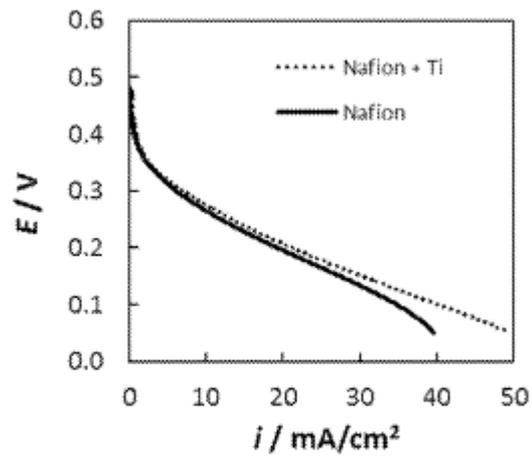


Figura 6

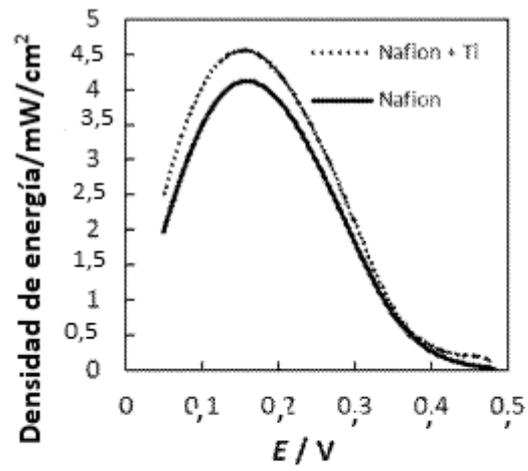


Figura 7

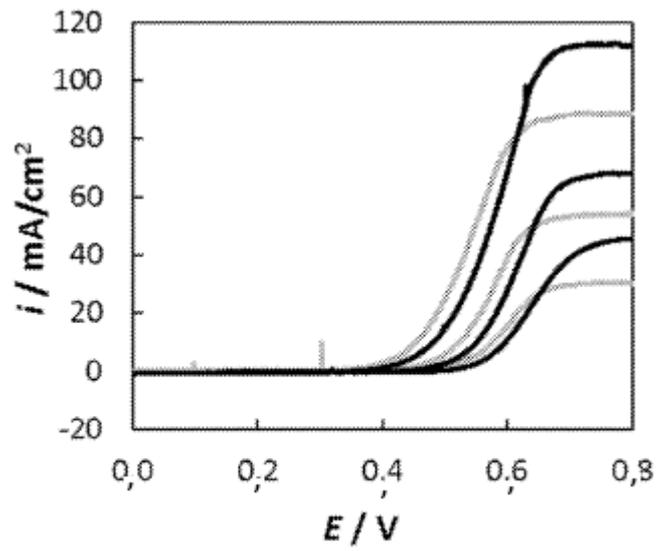


Figura 8

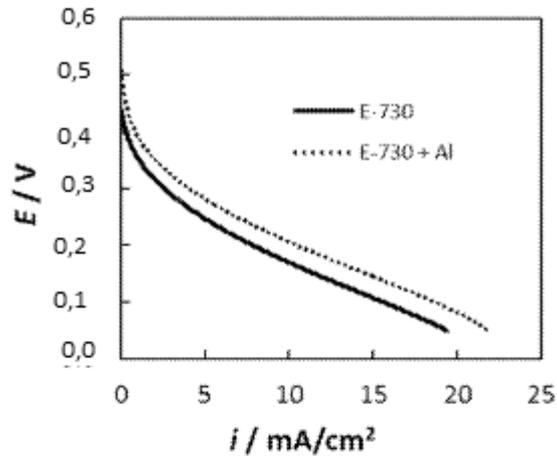


Figura 9

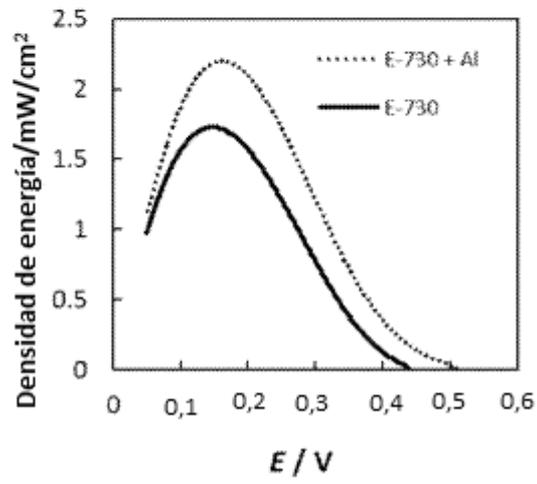


Figura 10

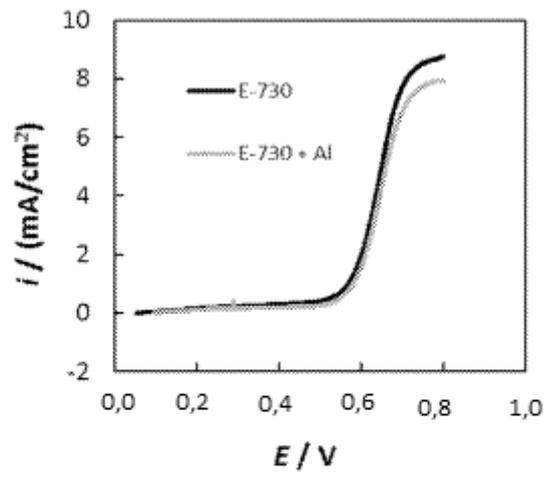


Figura 11

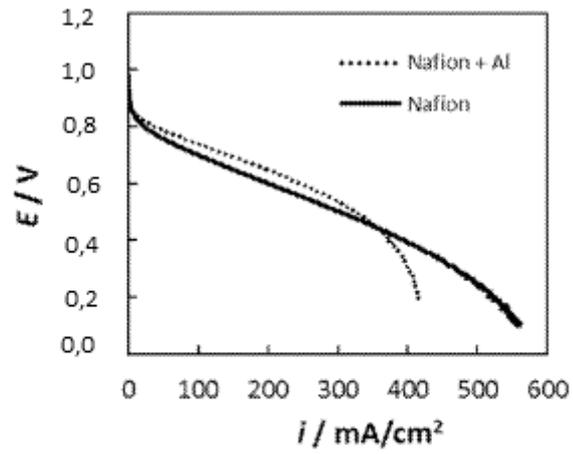


Figura 12

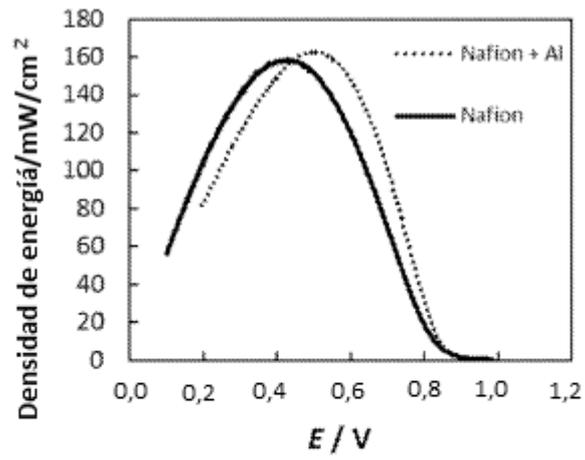


Figura 13

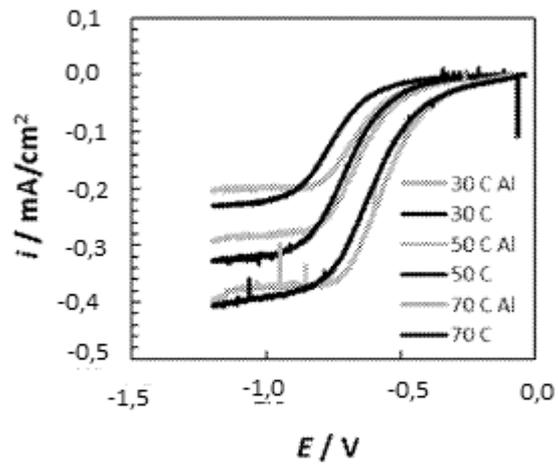


Figura 14

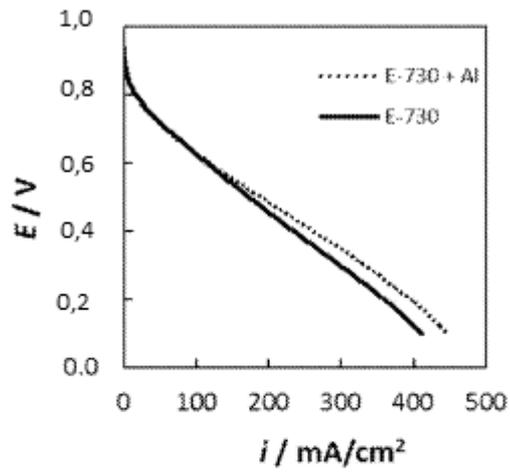


Figura 15

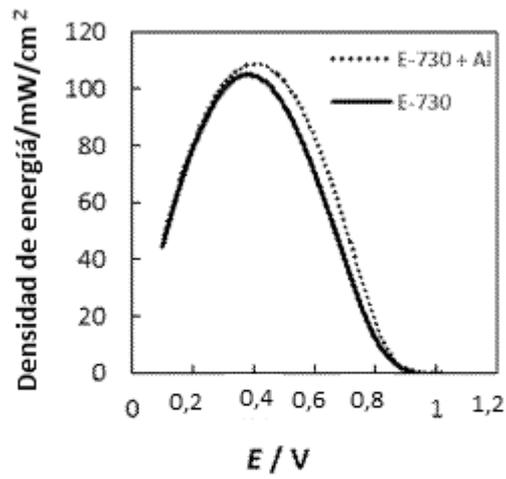


Figura 16

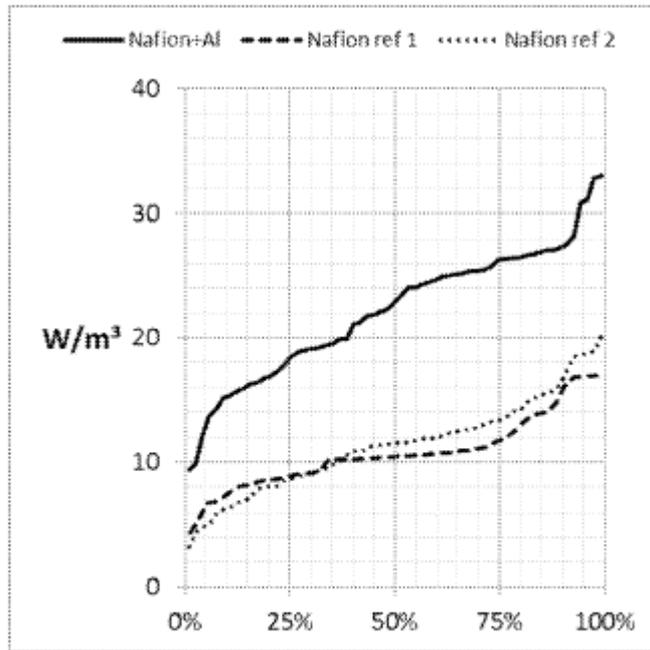


Figura 17

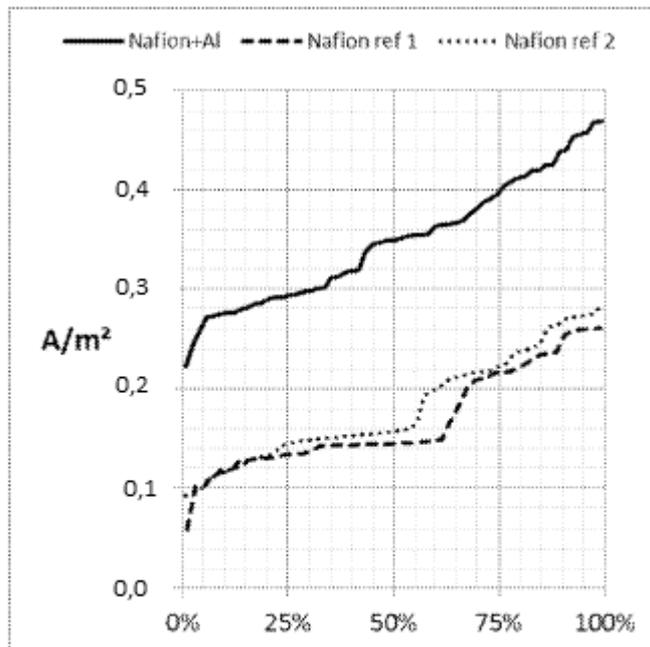


Figura 18

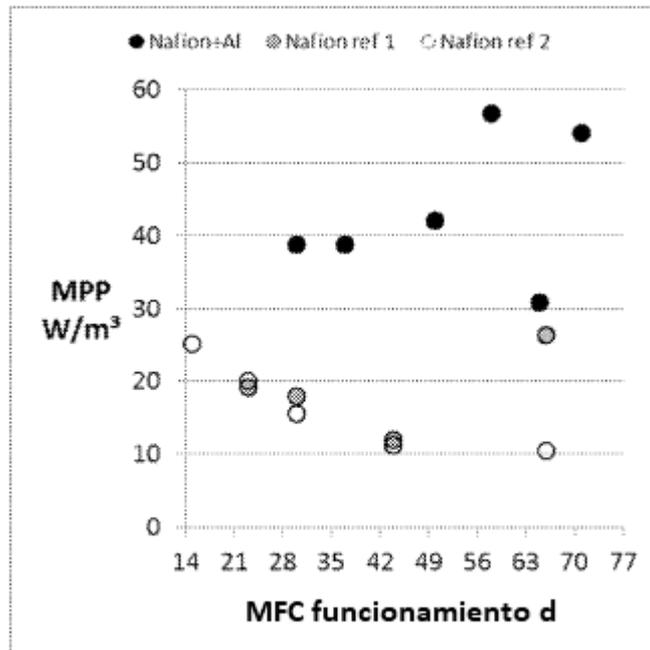


Figura 19

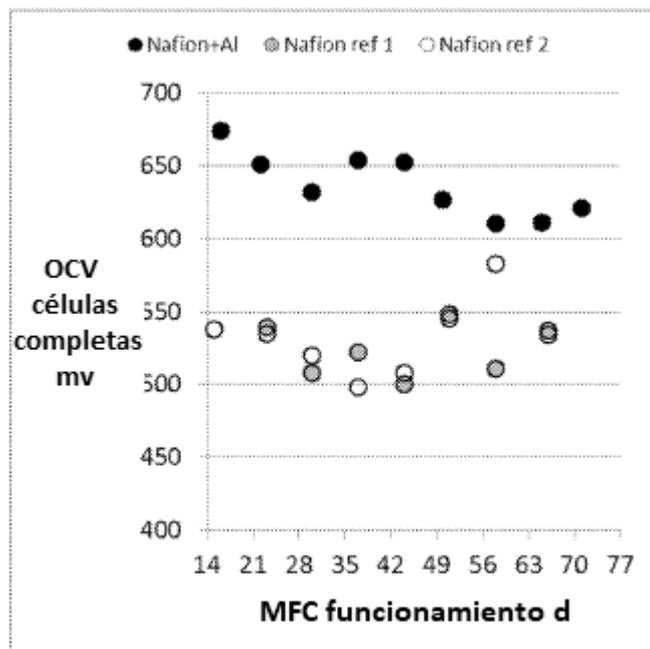


Figura 20

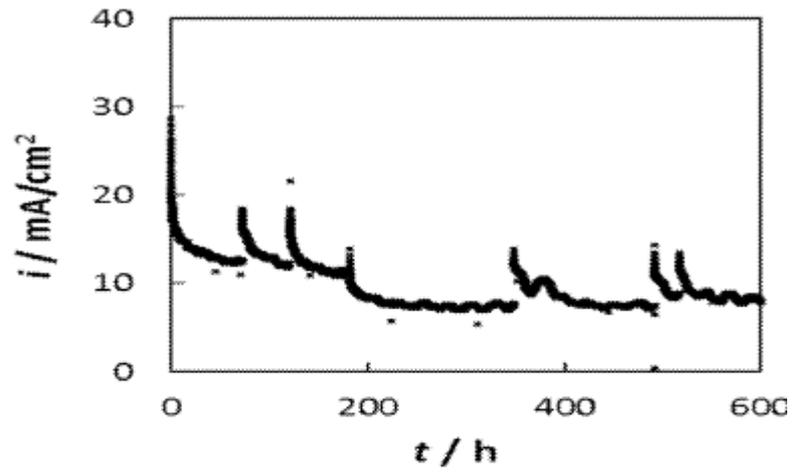


Figura 21