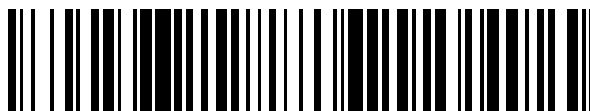


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 386**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/86** (2006.01)

**H01M 8/1018** (2006.01)

**H01M 8/18** (2006.01)

**H01M 8/023** (2006.01)

**C25B 9/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.08.2011 PCT/EP2011/064429**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.03.2012 WO12028491**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2011 E 11748364 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 2612390**

54 Título: **Conjunto para pilas de combustible reversibles**

30 Prioridad:

**30.08.2010 EP 10174543**

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

**28.03.2019**

73 Titular/es:

**SOLVAY SA (100.0%)  
Rue de Ransbeek, 310  
1120 Bruxelles, BE**

72 Inventor/es:

**DUBOIS, ERIC y  
VANDENBORRE, HUGO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 706 386 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 para pilas de combustible reversibles

**Campo técnico**

5 La presente invención está dirigida en general a pilas de combustible y más específicamente a pilas de combustible reversibles y sus componentes.

**Antecedentes de la técnica**

10 Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que pueden convertir la energía almacenada en combustibles en energía eléctrica con altas eficiencias mediante la oxidación de un combustible y la reducción de un agente oxidante. El combustible y el agente oxidante experimentan una reacción redox en dos electrodos aislados, cada uno de los cuales contiene un catalizador en contacto con un electrolito. El electrolito está situado entre los electrodos para evitar la reacción directa de los dos reactivos y para conducir los iones de un lado de la pila al otro. Ventajosamente, el electrolito puede ser un electrolito de polímero sólido.

15 Se puede utilizar una amplia gama de reactivos en las pilas de combustible. Por ejemplo, el combustible puede ser gas hidrógeno sustancialmente puro, una corriente de reformado que contiene hidrógeno gaseoso, o metanol en una pila de combustible de metanol directo. El oxidante puede ser, por ejemplo, oxígeno sustancialmente puro o una corriente de oxígeno diluido, como el aire.

Por otro lado, un electrolizador utiliza electricidad para producir diferentes especies químicas, p. ej. hidrógeno y oxígeno a partir del agua o cloro, hidróxido de sodio e hidrógeno a partir de una salmuera alcalina. Un electrolizador fundamentalmente consiste en una pila de combustible que opera a la inversa.

20 Las pilas de combustible que permiten la operación inversa, de manera que el combustible oxidado se puede reducir de nuevo a combustible no oxidado utilizando energía eléctrica como una entrada, generalmente se denominan pilas de combustible "reversibles" o "regenerativas". La capacidad de generar electricidad y regenerar combustible hace que las celdas de combustible reversibles sean particularmente atractivas para el almacenamiento de energía eléctrica.

25 De particular interés son las así llamadas pilas de combustible regenerativas unificadas, que son pilas de combustible reversibles en las que tanto el modo de operación de generación de energía (el modo de pila de combustible) como el modo de operación de electrólisis se llevan a cabo dentro del mismo apilamiento de celdas. Debido a que los componentes electroactivos de una pila de este tipo deben operar en ambos modos de electrólisis y de pila de combustible, es difícil optimizarlos para ambos.

30 Como ejemplo, el documento US 2003/0068544 A (CISAR, A) 10/04/2003 describe una pila de combustible regenerativa unificada de hidrógeno-oxígeno en la que el electrodo de oxígeno comprende una capa de electrocatalizador que contiene una mezcla de un catalizador activo para la evolución del oxígeno del agua y de un catalizador activo para la reducción del oxígeno a agua. La capa de difusión de gas para el electrodo de oxígeno comprende regiones hidrófobas e hidrófilas. Sin embargo, con una configuración tal, el transporte de agua hacia y desde las áreas electro-catalíticas del electrodo, que tienen una actividad diferente, no parece ser óptimo.

35 El documento US 2002/0172844 A1 describe una pila de combustible de electrolito polímero compuesta por un número de celdas unitarias conectadas en serie, que comprende: una parte de electrólisis del agua y una parte de pila de combustible dispuestas en el plano único de cada celda unitaria; un electrodo de oxígeno dispuesto a un lado de una membrana de intercambio de protones y un electrodo de hidrógeno dispuesto al otro lado en la dirección de apilamiento de las celdas unitarias; una capa de difusión dispuesta en ambos lados de cada electrodo para permitir el paso de los electrones generados; conectores dispuestos fuera de las capas de difusión y que tienen un paso de gas para alimentar la parte de la pila de combustible con un gas; y un paso de agua dispuesto en el conector en el lado del electrodo de oxígeno para alimentar la parte de electrólisis del agua con agua. También se describen un sistema de pila de combustible y un proceso de producción del mismo.

45 El documento FR 2 937 478 A1 describe un convertidor de corriente eléctrica continua que tiene una pila de combustible, p.ej. una pila de combustible alcalina, que incluye un ánodo separado de un cátodo por un electrolito para generar una corriente eléctrica continua a partir de hidrógeno y oxígeno producidos por otro electrolito. Una unidad de suministro de gas suministra al ánodo y al cátodo de la celda el hidrógeno y el oxígeno que se producen en un cátodo y en el ánodo de un electrolizador, respectivamente. Una unidad de suministro de agua suministra agua al ánodo del electrolizador. Los colectores de corriente recogen la corriente eléctrica continua que es generada por la pila. También se incluye una reivindicación independiente para un método para convertir corriente eléctrica continua a corriente eléctrica continua.

55 El documento FR 2 854 278 A1 describe un conjunto de pila de combustible de hidrógeno-oxígeno, en el que el conjunto de pila de combustible comprende al menos una celda básica con una primera zona que funciona como una pila de combustible y una segunda zona que funciona como un electrolizador de agua. Las zonas comparten un electrolito común y están separadas por un dispositivo de aislamiento eléctrico a fin de aislar eléctricamente la primera

zona de la segunda zona. El oxígeno y el hidrógeno producidos en la segunda zona son dirigidos hacia la primera zona.

5 Altmann S. et al, "Development of Bifunctional Electrodes for Closed-loop Fuel Cell Applications", ECS transactions, 25 (1) 1325-1333 (2009), compara diferentes configuraciones de electrodos de oxígeno para la operación en una pila de combustible reversible unificada. Se comparan diferentes posibilidades de electrodos bifuncionales basados en los catalizadores primarios, a saber, una mezcla de catalizadores, estructuras en capas con las dos capas de catalizadores diferentes y áreas segmentadas con catalizadores individuales. Altmann et al. describen además que la mezcla de ambos catalizadores (Pt e IrO<sub>2</sub>) funciona mejor para la presente etapa de desarrollo de electrodos.

10 Por lo tanto, todavía existe la necesidad de pilas de combustible regenerativas unificadas capaces de funcionar con la mayor eficiencia tanto en el modo de celda de combustible como en el modo de electrólisis.

### Compendio de la invención

15 Un primer objetivo de la presente invención es un conjunto para su uso en una pila de combustible reversible, en particular en una pila de combustible regenerativa unificada provista de actividad optimizada tanto cuando la pila es operada en el modo de electrólisis como en el modo de generación de energía. Un objetivo adicional de la presente invención es una pila de combustible reversible que comprende el conjunto.

### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una sección transversal esquemática de un conjunto de membrana-electrodo de la invención.

Las figuras 2 y 3 son vistas esquemáticas de los componentes de un conjunto de membrana-electrodo según una primera y una segunda realizaciones de la invención.

20 La figura 4 es una vista esquemática de los componentes de un conjunto que comprende un conjunto membrana-electrodo y capas de difusión de gas según una realización adicional de la invención.

La figura 5 es una vista esquemática de los componentes de un apilamiento conectado en serie de pilas de combustible que comprende un conjunto de membrana-electrodo, capas de difusión de gas y placas bipolares según una realización adicional de la invención.

### 25 Descripción de la invención

30 El objeto de la presente invención es un conjunto de electrodo-membrana para una pila de combustible reversible según la reivindicación 1. La expresión "conjunto de electrodo-membrana" se usa en la presente memoria para referirse a un conjunto que comprende una membrana conductora de iones dispuesta entre dos capas de electro-catalizador adyacentes a la membrana conductora de iones, cada una de las cuales comprende un catalizador apropiado para facilitar la reacción electroquímica deseada.

Con referencia a la Figura 1, el conjunto de la invención (1) comprende una membrana ICM conductora de iones que tiene una primera y una segunda superficies. Una primera capa E1 de electro-catalizador está en contacto con la primera superficie de la membrana y una segunda capa E2 de electro-catalizador está en contacto con la segunda superficie de la membrana.

35 La primera capa E1 de electro-catalizador comprende al menos un área discreta (ELE1<sub>i</sub>) activa en la electrólisis y al menos un área discreta (EG1<sub>i</sub>) activa en la generación de energía. La segunda capa de electro-catalizador comprende al menos un área discreta (ELE2<sub>i</sub>) activa en la electrólisis y al menos un área discreta (EG2<sub>i</sub>) activa en la generación de energía. Cada una de las áreas discretas ELE1<sub>i</sub> activas en la electrólisis en la primera capa E1 de electro-catalizador se corresponde y está alineada con cada una de las áreas discretas ELE2<sub>i</sub> activas en la electrólisis en la segunda capa E2 de electro-catalizador. Cada una de las áreas discretas EG1<sub>i</sub> activas en la generación de energía en la primera capa E1 de electro-catalizador se corresponde y está alineada con cada una de las áreas discretas EG2<sub>i</sub> activas en la generación de energía en la segunda capa E2 de electro-catalizador.

45 La expresión "se corresponde y está alineada con" referida a un área discreta en cualquier elemento del conjunto de la invención se usa en la presente memoria para indicar que el área tiene el mismo tamaño y forma y está alineada con un área correspondiente en la superficie de la membrana conductora de iones o con un área correspondiente en la superficie del elemento equivalente en el lado opuesto de la membrana conductora de iones.

50 La Figura 2 muestra una realización del conjunto (1) de la invención que comprende la membrana conductora de iones (ICM) y las capas primera y segunda E1 y E2 de electro-catalizador. En la realización mostrada en la Figura 2, cada capa de electro-catalizador comprende un área discreta (ELE1 y ELE2) activa en la electrólisis y un área (EG1 y EG2) activa en la generación de energía.

Cada capa E1 y E2 de electro-catalizador puede comprender más de un área ELE<sub>i</sub> activa en la electrólisis y más de un área EG<sub>i</sub> activa en la generación de energía.

Cada área  $ELE1_i$  activa en la electrólisis en la primera capa de electro-catalizador se corresponde y está alineada con cada área  $ELE2_i$  activa en la electrólisis en la segunda capa E2 de electro-catalizador, y cada área  $EG1_i$  activa en la generación de energía se corresponde y está alineada con cada área  $EG2_i$  activa en la generación de energía.

5 El área total activa en la electrólisis en E1 ( $\Sigma ELE1_i$ ) es igual al área total activa en la electrólisis en E2 ( $\Sigma ELE2_i$ ) y el área total activa en la generación de energía en E1 ( $\Sigma EG1_i$ ) es igual al área total activa en la generación de energía en E2 ( $\Sigma EG2_i$ ). Por lo tanto:  $\Sigma ELE1_i = \Sigma ELE2_i$  y  $\Sigma EG1_i = \Sigma EG2_i$ .

10 No hay limitación en cuanto al número, tamaño y forma de las áreas de cada tipo  $EG_i$  y  $ELE_i$  en el conjunto de la invención, siempre y cuando formen áreas discretas e individualmente distintas. En general, el tamaño de cada área dependerá del tamaño del conjunto, aunque, típicamente, las áreas  $EG_i$  y  $ELE_i$  tendrán una superficie de al menos  $0,01 \text{ mm}^2$ , incluso de al menos  $0,1 \text{ mm}^2$ , posiblemente incluso mayor de  $0,5 \text{ mm}^2$ .

El número  $i$  de cada tipo de área variará típicamente de 1 a 100, preferiblemente de 1 a 50, más preferiblemente de 1 a 20. Las áreas pueden tener cualquier forma, aunque pueden preferirse formas regulares.

15 La suma de todas las áreas discretas  $\Sigma ELE1_i$  (o  $\Sigma ELE2_i$ ) activas en la electrólisis, que cuando  $i = 1$  corresponde a la extensión del área  $ELE1$  activa en la electrólisis, puede ser igual o diferente a la suma de todas las áreas discretas  $\Sigma EG1_i$  (o  $\Sigma EG2_i$ ) activas en la generación de energía en cada una de las capas de electro-catalizador.

En el caso de un conjunto para uso en una pila de combustible de hidrógeno/oxígeno, típicamente  $\Sigma EG1_i$  es mayor que  $\Sigma ELE1_i$ , y, por consiguiente,  $\Sigma EG2_i$  es mayor que  $\Sigma ELE2_i$ . Preferiblemente, la relación  $\Sigma EG_i/\Sigma ELE_i$  varía de 1,5:1 a 5:1, más preferiblemente de 2:1 a 4,5:1, incluso más preferiblemente de 2,5:1 a 4:1. Una relación aún más preferida puede ser de 2,8:1 a 3,5:1.

20 En otros tipos de pilas de combustible reversibles, la relación entre las áreas activas en la generación de energía y las áreas activas en la electrólisis en cada capa de electro-catalizador puede ser diferente y dependerá típicamente del voltaje generado por las reacciones en los dos modos de operación de la pila.

25 Cada área discreta  $ELE_i$  activa en la electrólisis está separada de cada área  $EG_i$  activa en la generación de energía por al menos una región límite  $BR_j$ . El número de regiones límite  $j$  dependerá del número de áreas activas para la generación de energía y áreas activas para la electrólisis, así como de su disposición en las capas del electro-catalizador. La región límite puede ser una simple discontinuidad en la capa de electro-catalizador derivada del cambio en la composición o morfología entre el (las) área(s) activa(s) en la electrólisis y el (las) área(s) adyacentes activa(s) en la generación de energía.

30 Alternativamente, la región límite  $BR_j$  puede ser una región discreta caracterizada por una composición diferente de la composición de cualquiera de las áreas adyacentes  $ELE_i$  y  $EG_i$ . La región límite  $BR_j$  puede tener ventajosamente una composición diferente de cada una de las áreas  $ELE_i$  y  $EG_i$  adyacentes. La región límite se caracteriza por una conductividad eléctrica diferente a la de las áreas adyacentes, en particular por una conductividad eléctrica nula o despreciable.

35 Entre los sistemas que pueden usarse en las pilas de combustible reversibles, el más atractivo para el medio ambiente es el sistema de hidrógeno/oxígeno/agua. Este sistema utiliza la reacción electroquímica del hidrógeno y el oxígeno para producir agua cuando se opera en el modo de generación de energía (o modo de pila de combustible). El hidrógeno y el oxígeno pueden regenerarse mediante la electrólisis del agua cuando la pila funciona en el modo de electrólisis.

40 Las pilas de combustible de hidrógeno/oxígeno pueden operar tanto en un entorno ácido, utilizando una membrana conductora de iones de hidrógeno, como en un entorno alcalino, utilizando una membrana conductora de iones hidroxilo.

Los componentes del conjunto de la invención se describirán en detalle con referencia a las pilas de combustible de hidrógeno/oxígeno, aunque se entiende bien que el conjunto de la invención no está limitado de ninguna manera al uso en pilas de combustible reversibles basadas en hidrógeno/oxígeno.

45 Primera capa E1 de electro-catalizador

50 La primera capa E1 de electro-catalizador está en contacto con la primera superficie de la membrana conductora de iones ICM. La primera capa E1 de electro-catalizador comprende un(as) área(s) discreta(s)  $ELE1_i$  activa(s) durante la electrólisis y un(as) área(s) discreta(s)  $EG1_i$  activa(s) durante la generación de energía. Cada área discreta  $ELE1_i$  activa en la electrólisis está separada de cada área  $EG1_i$  activa en la generación de energía por al menos una región límite  $BR1_j$ .

Sin estar limitados por esta selección y por el bien de la descripción, la primera capa de electro-catalizador se describirá a continuación en la presente memoria como el electrodo de oxígeno en una pila de combustible de hidrógeno/oxígeno. Cuando la celda opera en el modo de pila de combustible, el oxígeno se reducirá en el (las) área(s)  $EG1_i$  activa(s)

durante la generación de energía, produciendo agua. Cuando la celda funciona en el modo de electrólisis, el agua se oxidará en el (las) área(s) ELE1<sub>i</sub> activa(s) durante la electrólisis, produciendo oxígeno.

5 En general, los catalizadores para la reducción de oxígeno muy activos conocidos son catalizadores pobres para la oxidación del agua y la evolución del oxígeno. Por lo tanto, el catalizador usado en el (las) área(s) EG1<sub>i</sub> activa(s) durante la generación de energía será diferente del catalizador usado en el (las) área(s) ELE1<sub>i</sub> activa(s) durante la electrólisis del electrodo de oxígeno. La elección de los catalizadores también será diferente en función del entorno en el que opere la pila, bien sea ácido o bien alcalino.

10 Cuando la pila opera en un ambiente ácido, un catalizador adecuado para el (las) área(s) EG1<sub>i</sub> activa(s) durante la generación de energía puede seleccionarse de entre metales tales como platino, paladio, rodio y aleaciones de los mismos. Los metales catalíticamente activos o las aleaciones metálicas también pueden contener otros elementos como rutenio, cobalto, cromo, tungsteno, molibdeno, vanadio, hierro, cobre o níquel. Los metales pueden estar o no soportados sobre partículas eléctricamente conductoras adecuadas. Los negros de humo, el grafito o el carbón activo pueden usarse ventajosamente como soportes. Un catalizador preferido para el (las) área(s) EG1<sub>i</sub> activa(s) durante la generación de energía es el platino soportado sobre negro de humo.

15 Los catalizadores adecuados para el (las) área(s) ELE1<sub>i</sub> activa(s) durante la electrólisis son metales mixtos u óxidos de metales mixtos, que comprenden, por ejemplo, óxidos de rutenio e iridio u óxidos de iridio y titanio, opcionalmente soportados sobre negro de humo o cualquier otro soporte adecuado como se discutió anteriormente.

20 Cuando la pila funciona en un entorno alcalino, un catalizador adecuado para el (las) área(s) EG1<sub>i</sub> activa(s) durante la generación de energía es, por ejemplo, la plata, tanto con soporte como sin soporte. Un catalizador adecuado para el (las) área(s) ELE1<sub>i</sub> activa(s) durante la electrólisis se selecciona de entre níquel soportado o no soportado. Los soportes adecuados son los que se discutieron anteriormente.

Típicamente, la capa de electro-catalizador comprende un aglutinante además del catalizador. El aglutinante puede seleccionarse de entre polímeros perfluorados iónicamente conductores que también son adecuados para la preparación de membranas conductoras de iones.

25 En una realización del conjunto de la invención, las áreas EG1<sub>i</sub> y ELE1<sub>i</sub> en la primera capa electro-catalítica E1 pueden diferir adicionalmente en sus características de afinidad al agua. Para mejorar la presencia de agua en la superficie del (las) área(s) ELE1<sub>i</sub> activa(s) durante la electrólisis, donde el agua se oxida produciendo oxígeno, se puede preferir una superficie hidrófila. Por otro lado, el (las) área(s) EG1<sub>i</sub> activa(s) durante la generación de energía son preferiblemente hidrófobas para facilitar la eliminación del agua producida por la reducción de oxígeno que tiene lugar en la capa del electro-catalizador. Las diferentes propiedades podrían obtenerse, por ejemplo, mediante el uso de diferentes aglutinantes en la preparación de cada área discreta en la capa del electro-catalizador.

#### Segunda capa E2 de electro-catalizador

35 La segunda capa E2 de electro-catalizador está en contacto con la segunda superficie de la membrana conductora de iones ICM. La segunda capa E2 de electro-catalizador comprende un área(s) discreta(s) ELE2<sub>i</sub> activa(s) durante la electrólisis y un área(s) discreta(s) EG2<sub>i</sub> activa(s) durante la generación de energía. Cada área discreta ELE2<sub>i</sub> activa en la electrólisis está separada de cada área EG2<sub>i</sub> activa en la generación de energía por al menos una región límite BR2<sub>i</sub>.

40 La segunda capa de electro-catalizador se describirá a continuación en la presente memoria como el electrodo de hidrógeno en una pila de combustible de hidrógeno/oxígeno. Por lo tanto, cuando la celda funciona en el modo de pila de combustible, el hidrógeno se oxidará en el (las) área(s) EG2<sub>i</sub> activa(s) durante la generación de energía, produciendo iones de hidrógeno. Cuando la celda opera en el modo de electrólisis, los iones de hidrógeno se reducirán en el (las) área(s) ELE2<sub>i</sub> activa(s) durante la electrólisis, produciendo hidrógeno.

45 Los catalizadores adecuados para el (las) área(s) EG2<sub>i</sub> activa(s) durante la generación de energía en una pila de combustible de hidrógeno/oxígeno que opera en un ambiente ácido son, por ejemplo, platino o mezclas equimolares de óxidos de rodio y rutenio. Dichos catalizadores pueden estar o no soportados como se describe anteriormente. De modo adicional, para facilitar el acceso de hidrógeno al (a las) área(s) EG2<sub>i</sub> activa(s) durante la generación de energía, dichas áreas pueden estar provistas de una alta permeabilidad a los gases. Un catalizador adecuado para el (las) área(s) ELE2<sub>i</sub> activa(s) en la electrólisis es el platino sobre negro de carbono.

50 Cuando la pila de combustible de hidrógeno/oxígeno opera en un ambiente alcalino, un catalizador adecuado tanto para el (las) área(s) EG2<sub>i</sub> activa(s) durante la generación de energía como para el (las) área(s) ELE2<sub>i</sub> activa(s) durante la electrólisis es el níquel, soportado o no según se describió anteriormente.

55 Las áreas EG2<sub>i</sub> y ELE2<sub>i</sub> en la segunda capa electro-catalítica E2 pueden diferir adicionalmente en otras propiedades, tales como sus características de afinidad al agua o sus propiedades de transmisión de gas según se mencionó anteriormente. Estas diferentes propiedades podrían obtenerse, por ejemplo, utilizando diferentes aglutinantes o aditivos en la preparación de las diferentes áreas de la capa electro-catalítica.

La membrana conductora de iones

El papel del electrolito en una celda electroquímica es permitir ventajosamente el paso de iones de un lado de la celda al otro para mantener el equilibrio en cada lado de la celda sin permitir la reacción directa de las especies activas. El electrolito, o preferiblemente la membrana conductora de iones, puede ser de naturaleza catiónica o aniónica.

5 En un primer diseño de una pila de combustible de hidrógeno/oxígeno, que opera en un ambiente ácido, la membrana conductora de iones tiene que permitir que los iones de hidrógeno pasen a través de ella mientras que al mismo tiempo crea una barrera para el paso de hidrógeno y oxígeno de un lado de la celda al otro. Por lo tanto, en una celda de este tipo, el electrolito es de naturaleza aniónica.

10 En un segundo diseño de una pila de combustible de hidrógeno/oxígeno, que opera en un ambiente alcalino, la membrana conductora de iones tiene que permitir que los iones hidroxilo pasen a través de ella mientras que al mismo tiempo crea una barrera para los reactivos. Por lo tanto, en una celda de este tipo, el electrolito es de naturaleza catiónica.

Típicamente, la membrana conductora de iones comprende un material polímero conductor de iones, aunque las membranas conductoras de iones hechas de líquidos o geles también podrían usarse en el conjunto de la invención.

15 Se puede usar cualquier material polímero conductor de iones adecuado en el conjunto de la presente invención. En general, los polímeros perfluorados que comprenden grupos iónicos se usan preferiblemente como materiales conductores de iones en las pilas de combustible debido a su resistencia química y térmica.

20 Los materiales polímeros aniónicos se seleccionan generalmente de entre los copolímeros de tetrafluoroetileno y uno o más monómeros fluorados que comprenden un grupo de intercambio iónico, tal como el ácido sulfónico, el ácido carboxílico, o grupos de ácido fosfórico. Más en general, los materiales polímeros aniónicos pueden seleccionarse de entre los copolímeros de tetrafluoroetileno y uno o más monómeros fluorados que comprenden un grupo precursor del ácido sulfónico, tales como  $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-SO_2F$ ;  $F_2C=CF-O-[CF_2-CXF-O]_n-CF_2-CF_2-SO_2F$  en donde X = Cl, F o  $CF_3$  y  $n = 1-10$ ;  $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-SO_2F$ ;  $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-SO_2F$ ;  $F_2C=CF-Ar-SO_2F$  en donde Ar es un anillo arilo. Los materiales adecuados son, por ejemplo, aquellos comercializados por E.I. DuPont bajo el nombre comercial Nafion<sup>®</sup>, aquellos comercializados por Solvay Solexis bajo el nombre comercial Aquivion<sup>®</sup> o aquellos comercializados por Asahi Glass Co. bajo el nombre comercial Flemion<sup>®</sup>. También se podrían usar materiales poliméricos conductores de iones libres de flúor, tales como poliétercetonas sulfonadas o aril cetonas o polibenzimidazoles dopados con ácido.

25

30 Los materiales polímeros catiónicos se seleccionan generalmente de entre polímeros, preferiblemente polímeros fluorados, que comprenden grupos de intercambio iónico de aminoácidos o de ácidos acrílicos.

El material polímero iónico conductor tiene típicamente un peso equivalente de no más de 1700 g/eq, más típicamente de no más de 1500 g/eq, más típicamente de no más de 1200 g/eq, y lo más típicamente de no más de 1000 g/eq. El material polímero iónico conductor tiene típicamente un peso equivalente de al menos 380 g/eq, preferiblemente de al menos 500 g/eq, más preferiblemente de al menos 600 g/eq.

35 Los documentos EP-A-1323744, EP-A-1179548, EP-A-1167400, EP-A-1589062, EP-A1702670, EP-A-1702688 describen materiales polímeros conductores de iones adecuados y membranas conductoras de iones para uso en el conjunto de la invención.

40 La membrana conductora de iones puede consistir en el electrolito polímero o puede comprender el electrolito polímero impregnado o recubierto sobre un soporte poroso adecuado. Por ejemplo, el documento US 5635041 describe una membrana impregnada que comprende un soporte de politetrafluoroetileno expandido. Las membranas impregnadas también se describen en el documento US 4849311.

45 La primera y segunda superficies de la membrana conductora de iones se dividen en áreas discretas, que típicamente se corresponden y están alineadas con cada uno de los pares de áreas (ELE1<sub>i</sub> y ELE2<sub>i</sub>) activas en la electrólisis y con cada uno de los pares de áreas (EG1<sub>i</sub> y EG2<sub>i</sub>) activas en la generación de energía en las capas E1 y E2 de electro-catalizador. Las áreas pueden tener la misma o diferente composición.

50 Con referencia a la Figura 3, el área de la membrana conductora de iones en contacto con las áreas activas en la electrólisis en las capas E1 y E2 de electro-catalizador está señalada como ICM<sub>ELE</sub> mientras que el área de la membrana conductora de iones en contacto con las áreas activas en la generación de energía en las capas E1 y E2 de electro-catalizadores está señalada como ICM<sub>EG</sub>. Se entiende que el número de áreas ICM<sub>ELE</sub> e ICM<sub>EG</sub> en la membrana conductora de iones se corresponderá con el número de áreas activas en la electrólisis y áreas activas en la generación de energía en las capas E1 y E2 de electro-catalizador.

Por ejemplo, materiales polímeros conductores de iones con diferentes pesos equivalentes podrían usarse en las áreas activas en la electrólisis y en las áreas activas en la generación de energía ICM<sub>ELEi</sub> e ICM<sub>EGi</sub> de la membrana conductora de iones.

Cada área  $ICM_{ELEi}$  activa en la electrólisis está separada de cada área  $ICM_{EGi}$  activa en la generación de energía por una región límite  $ICM_{BRj}$ , que se corresponderá con la región límite entre cada área activa en la electrólisis y cada área activa en la generación de energía en las capas del electro-catalizador ( $BR_{1j}$  y  $BR_{2j}$ , respectivamente).

5 La(s) región(es) límite(s)  $ICM_{BRj}$  puede(n) ser una simple discontinuidad en la membrana conductora de iones derivada del cambio en la composición o morfología entre el (las) área(s) activa(s) durante la electrólisis y el (las) área(s) activa(s) durante la generación adyacentes. Alternativamente, la región límite  $ICM_{BRj}$  puede ser una región discreta caracterizada por una composición diferente de la composición de cualquiera de las áreas  $ICM_{ELEi}$  e  $ICM_{EGi}$  adyacentes.

10 La región límite  $ICM_{BRj}$  puede tener ventajosamente una composición diferente de cada una de las áreas  $ICM_{ELEi}$  e  $ICM_{EGi}$ . La región límite se caracteriza por una conductividad iónica diferente a las áreas adyacentes, en particular por una conductividad iónica nula o despreciable.

Capas de difusión de gas

15 En un diseño de pila de combustible típico, las capas de difusión de gas se colocan en contacto con cada capa de electro-catalizador, para hacer llegar los reactivos gaseosos (por ejemplo, oxígeno e hidrógeno) a las capas de electro-catalizador y al mismo tiempo para crear un contacto eléctrico con los restantes componentes de la pila de combustible, p. ej. las placas bipolares. Las capas de difusión de gas son típicamente porosas para permitir el paso de los reactivos gaseosos e incluyen partículas eléctricamente conductoras para impartir conductividad eléctrica.

20 El conjunto de la invención puede comprender además una primera capa de difusión de gas GDL1 en contacto con la superficie de la capa E1 de electro-catalizador que no está en contacto con la membrana conductora de iones y una segunda capa de difusión de gas GDL2 en contacto con la superficie de la capa E2 de electro-catalizador que no está en contacto con la membrana conductora de iones.

Las capas GDL1 y GDL2 de difusión de gas pueden tener la misma composición y estructura o pueden ser diferentes.

25 En una realización de la invención, la capa GDL1 de difusión de gas en contacto con la capa E1 de electro-catalizador se divide en áreas discretas, que típicamente se corresponden en tamaño y están alineadas con cada una de las áreas ( $GDL1_{ELEi}$ ) activas en la electrólisis y cada una de las áreas ( $GDL1_{EGi}$ ) activas en la generación de energía en la primera capa E1 de electro-catalizador.

30 Con referencia a la Figura 4, el área de la capa de difusión de gas en contacto con el área activa en la electrólisis en cada una de las capas de electro-catalizador está señalada como  $GDL_{ELE}$  mientras que el área de la capa de difusión de gas en contacto con las áreas activas en la generación de energía en cada una de las capas de electro-catalizador está señalada como  $GDL_{EG}$ . Se entiende que, cuando estén presentes, el número de áreas  $GDL_{ELE}$  y  $GDL_{EG}$  en las capas de difusión de gas se corresponderán con el número de áreas activas en la electrólisis y áreas activas en la generación de energía en las capas electroactivas.

Cada área  $GDL_{ELEi}$  activa en la electrólisis está separada de cada área  $GDL_{EGi}$  activa en la generación de energía por una región límite  $GDL_{BRj}$  que típicamente se corresponderá con la región límite entre cada área activa en la electrólisis y cada área activa en la generación de energía en cada una de las capas electroactivas ( $BR_{1j}$  y  $BR_{2j}$ , respectivamente).

35 La(s) región(es) límite(s)  $GDL_{BRj}$  puede(n) ser una simple discontinuidad en la capa de difusión de gas derivada del cambio en la composición o morfología entre el (las) área(s) activa(s) en la electrólisis y el (las) área(s) activa(s) en la generación adyacentes. Alternativamente, la región límite  $GDL_{BRj}$  puede ser una región discreta caracterizada por una composición diferente de la composición de cualquiera de las áreas  $GDL_{ELEi}$  y  $GDL_{EGi}$  adyacentes.

40 La región límite  $GDL_{BRj}$  puede tener ventajosamente una composición diferente de cada una de las áreas  $GDL_{ELEi}$  y  $GDL_{EGi}$ . La región límite se puede caracterizar por una conductividad eléctrica diferente a las áreas adyacentes, p. ej. conductividad eléctrica nula o despreciable. Alternativamente, la región límite puede tener diferentes propiedades de afinidad al agua que las áreas adyacentes. Incluso alternativamente, la región límite puede tener diferentes propiedades de transmisión de gas. Por ejemplo, la(s) región(es) límite(s)  $GDL_{BRj}$  podría(n) caracterizarse por una conductividad eléctrica nula o despreciable respecto a cada una de las áreas  $GDL_{ELEi}$  y  $GDL_{EGi}$  adyacentes.

45 En la realización específica mostrada en la Figura 4, la capa GDL1 de difusión de gas comprende un área  $GDL1_{ELE}$  activa en la electrólisis y un área  $GDL1_{EG}$  activa en la generación de energía, separadas por una región límite  $GDL1_{BR}$ .

Para mejorar el suministro de agua al área ELE1 activa en la electrólisis, el área  $GDL1_{ELE}$  es preferiblemente hidrófila. El área  $GDL1_{EG}$  activa en la generación de energía en la capa de difusión de gas puede ser ventajosamente hidrófoba.

50 De manera similar, la capa GDL2 de difusión de gas comprende un área  $GDL2_{ELE}$  activa en la electrólisis y un área  $GDL2_{EG}$  activa en la generación de energía, separadas por una región límite  $GDL2_{BR}$ . Las áreas  $GDL2_{ELE}$  y  $GDL2_{EG}$  pueden tener una composición y/o propiedades iguales o diferentes. El área  $GDL2_{ELE}$  activa en la electrólisis puede ser hidrófila y el área  $GDL2_{EG}$  activa en la generación de energía en la capa de difusión de gas puede ser ventajosamente hidrófoba.

Normalmente, a  $GDL_{2EG}$  se la dotará de propiedades más favorables para el transporte de gas que a  $GDL_{2ELE}$  para permitir el flujo de hidrógeno hacia la superficie del área EG2 activa en la generación de energía.

Preparación del conjunto

5 Las capas E1 y E2 de electro-catalizador pueden aplicarse a la membrana conductora de iones o a las capas GDL1 y GDL2 de difusión de gas mediante diversos métodos convencionales.

Las capas E1 y E2 de electro-catalizador podrían aplicarse a la primera y segunda superficies de la membrana conductora de iones mediante técnicas estándar de recubrimiento o imprimación, utilizando diferentes composiciones para cada una de las áreas  $ELE_i$  activas en la electrólisis y cada una de las áreas  $EG_i$  activas en la generación de energía.

10 Alternativamente, cada capa E1 y E2 de electro-catalizador podría ser aplicada utilizando diferentes composiciones para cada una de las áreas  $ELE_i$  activas en la electrólisis y cada una de las áreas  $EG_i$  activas en la generación de energía, primero a la superficie de la correspondiente capa (GDL1 o GDL2) de difusión de gas y luego puesta en contacto con la primera o segunda superficie de la membrana conductora de iones utilizando técnicas conocidas de prensado en caliente o laminación.

15 Se podrían usar varios métodos para fabricar membranas conductoras de iones que tienen áreas discretas activas en la electrólisis y áreas activas en la generación de energía  $ICM_{ELEi}$  e  $ICM_{EGi}$ . Por ejemplo, en el caso de membranas que comprenden un polímero conductor de iones impregnado sobre un soporte poroso, podrían usarse diferentes soluciones o dispersiones de polímeros conductores de iones para impregnar diferentes áreas del soporte poroso.

20 Alternativamente, cuando la membrana conductora de iones está hecha de una película extruida del polímero conductor de iones, se podrían obtener directamente áreas discretas paralelas activas en la electrólisis y en la generación de energía mediante la extrusión de diferentes tipos de polímeros conductores de iones a través de matrices de extrusión apropiadas, como las descritas en el documento US3807918.

25 Las capas de difusión de gas que comprenden áreas discretas activas en la electrólisis y en la generación de energía podrían obtenerse, por ejemplo, mediante la unión de tiras alternas de material de difusión de gas hidrófobo e hidrófilo a una membrana recubierta de electro-catalizador para producir un patrón de bandas. Bandas alternas de materiales de difusión de gas que tienen diferentes propiedades podrían depositarse sobre un sustrato común.

30 Alternativamente, los subconjuntos que comprenden todas las partes activas en la generación de energía del conjunto, es decir,  $EG1/ICM_{EG}/EG2$  u opcionalmente  $GDL1_{EG}/EG1/ICM_{EG}/EG2/GDL2_{EG}$ , y todas las partes activas de electrólisis del conjunto, es decir  $ELE1/ICM_{ELE}/ELE1$  o  $GDL1_{ELE}/ELE1/ICM_{ELE}/ELE2/GDL2_{ELE}$ , se pueden fabricar por separado y ensamblar después mediante adhesivos o juntas adecuados.

El conjunto de la invención, que comprende un conjunto (1) de membrana-electrodo intercalado entre las capas GDL1 y GDL2 de difusión de gas puede comprender además una primera y una segunda placas bipolares (BP1 y BP2) colocadas a cada lado y en contacto con la primera y segunda capas de difusión de gas, respectivamente, como se muestra en la Figura 5.

35 Las placas bipolares son láminas conformadas adecuadamente hechas de materiales eléctricamente conductores impermeables a los reactivos de la celda, tales como el grafito o los metales. Las placas bipolares están provistas típicamente de ranuras y/o canales para distribuir los reactivos a las capas del electro-catalizador.

40 Cada una de las placas bipolares primera y segunda puede comprender al menos un área discreta ( $BP_{ELEi}$ ) activa en la electrólisis y al menos un área discreta ( $BP_{EGi}$ ) activa en la generación de energía, cada una de ellas correspondiente en tamaño y alineada con cada una de las áreas ( $GDL_{ELEi}$ ) activas en la electrólisis y cada una de las áreas ( $GDL_{EGi}$ ) activas en la generación de energía en la primera y la segunda capas de difusión de gas.

Un conjunto que comprende un conjunto de membrana-electrodo, capas de difusión de gas y placas bipolares se denomina típicamente un apilamiento de celdas de combustible. Preferiblemente, el apilamiento de celdas de combustible de la invención es un bloque único.

45 Elementos adicionales, tales como juntas, cierres herméticos y similares, pueden estar presentes en el conjunto o pila de la invención tal y como es conocido convencionalmente en la técnica.

El conjunto de la invención es adecuado para uso en una pila de combustible reversible.

50 Los conjuntos de la invención se han descrito con referencia a los dibujos como un conjunto plano; sin embargo, son posibles otras configuraciones y están dentro del alcance de las presentes reivindicaciones, en particular una configuración en la que las partes discretas activas en la generación de energía y electrólisis del conjunto se dispondrían alrededor de la circunferencia de un conjunto de forma cilíndrica.



## REIVINDICACIONES

1. Conjunto para una celda electroquímica que comprende: una membrana conductora de iones que tiene una primera y una segunda superficies; una primera capa E1 de electro-catalizador en contacto con la primera superficie de la membrana; comprendiendo dicha primera capa E1 de electro-catalizador al menos un área discreta (ELE1<sub>i</sub>) activa en la electrólisis y al menos un área discreta (EG1<sub>i</sub>) activa en la generación de energía; comprendiendo una segunda capa E2 de electro-catalizador en contacto con la segunda superficie de la membrana; comprendiendo dicha segunda capa E2 de electro-catalizador al menos un área discreta (ELE2<sub>i</sub>) activa en la electrólisis y al menos un área discreta (EG2<sub>i</sub>) activa en la generación de energía; en la que cada una de las -al menos una- áreas discretas (ELE1<sub>i</sub>) activas en la electrólisis en dicha primera capa E1 de electro-catalizador se corresponde y está alineada con cada una de las -al menos una- áreas discretas (ELE2<sub>i</sub>) activas en la electrólisis en dicha segunda capa E2 de electro-catalizador y en la que cada una de las -al menos una- áreas discretas (EG1<sub>i</sub>) activas en la generación de energía en dicha primera capa E1 de electro-catalizador se corresponde y está alineada con cada una de las -al menos una- áreas discretas (EG2<sub>i</sub>) activas en la generación de energía en dicha segunda capa E2 de electro-catalizador,
- en el que cada área discreta ELE<sub>i</sub> activa en la electrólisis está separada de cada área discreta EG<sub>i</sub> activa en la generación de energía por al menos una región límite BR<sub>i</sub>, caracterizándose dicha región límite BR<sub>i</sub> por una conductividad eléctrica diferente a la de las áreas discretas adyacentes activas en la electrólisis y generación de energía y teniendo dicha región límite BR<sub>i</sub> una conductividad eléctrica nula o despreciable,
- en el que el área de la membrana conductora de iones en contacto con las áreas activas en la electrólisis en las capas E1 y E2 de electro-catalizador está señalada como ICM<sub>ELE</sub>, mientras que el área de la membrana conductora de iones en contacto con las áreas activas en la generación de energía en las capas E1 y E2 de electro-catalizador está señalada como ICM<sub>EG</sub>,
- en el que cada área ICM<sub>ELE<sub>i</sub></sub> activa en la electrólisis está separada de cada área ICM<sub>EG<sub>i</sub></sub> activa en la generación de energía por una región límite ICM<sub>BR<sub>j</sub></sub> que se corresponde con la región límite entre cada área activa en la electrólisis y cada área activa en la generación de energía en las capas del electro-catalizador (BR1<sub>j</sub> y BR2<sub>j</sub> respectivamente), caracterizándose dicha región límite ICM<sub>BR<sub>j</sub></sub> por una conductividad iónica diferente a la de las áreas discretas adyacentes activas en la electrólisis y en la generación de energía, y teniendo dicha región límite ICM<sub>BR<sub>j</sub></sub> una conductividad iónica nula o despreciable, y
- en el que dicha al menos un área discreta (ELE1<sub>i</sub>) activa en la electrólisis de dicha primera capa E1 de electro-catalizador comprende un catalizador diferente que dicha al menos un área discreta (EG1<sub>i</sub>) activa en la generación de energía de dicha primera capa E1 de electro-catalizador.
2. Conjunto según la reivindicación 1, en el que la membrana conductora de iones comprende al menos un área discreta que se corresponde y está alineada con cada una de las áreas activas en la electrólisis (ELE1<sub>i</sub> y ELE2<sub>i</sub>) en dichas primera y segunda capa de electro-catalizador y al menos un área discreta que se corresponde y está alineada con cada una de las áreas activas en la generación de energía (EG1<sub>i</sub> y EG2<sub>i</sub>) en dichas primera y segunda capa de electro-catalizador.
3. Conjunto según la reivindicación 1 ó 2, que comprende además una primera capa (GDL1) de difusión de gas en contacto con la superficie de dicha primera capa de electro-catalizador que no está en contacto con la membrana conductora de iones y una segunda capa (GDL2) de difusión de gas en contacto con la superficie de dicha segunda capa de electro-catalizador que no está en contacto con la membrana conductora de iones.
4. Conjunto según la reivindicación 3, en el que dicha primera capa (GDL1) de difusión de gas comprende al menos un área discreta (GDL1<sub>ELE<sub>i</sub></sub>) activa en la electrólisis que se corresponde y está alineada con cada una de las -al menos una- áreas activas en la electrólisis en la primera capa de electro-catalizador y al menos un área discreta (GDL1<sub>EG<sub>i</sub></sub>) activa en la generación de energía que se corresponde y está alineada con cada una de las -al menos una- áreas activas en la generación de energía en la primera capa de electro-catalizador.
5. Conjunto según la reivindicación 3 ó 4, en donde dicha segunda capa (GDL2) de difusión de gas comprende al menos un área discreta activa en la electrólisis (GDL2<sub>ELE<sub>i</sub></sub>) que se corresponde y está alineada con cada una de las -al menos una- áreas activas en la electrólisis en la segunda capa de electro-catalizador y al menos un área discreta (GDL2<sub>EG<sub>i</sub></sub>) activa en la generación de energía que se corresponde y está alineada con cada una de las -al menos una- áreas activas en la generación de energía en la segunda capa de electro-catalizador.
6. Conjunto según la reivindicación 4 ó 5, donde la al menos un área discreta activa en la electrólisis en la primera y/o segunda capa de difusión de gas es hidrófila y en donde la al menos un área discreta activa en la generación de energía en la primera y/o segunda capa de difusión de gas es hidrófoba.
7. Conjunto según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, que comprende una primera placa bipolar en contacto con la primera capa de difusión de gas y una segunda placa bipolar en contacto con la segunda capa de difusión de gas, comprendiendo opcionalmente cada una de dichas primera y segunda placas bipolares al menos un área discreta activa en la generación de energía y al menos un área discreta activa en la electrólisis que se corresponden y están alineadas con cada una de las al menos un área activa en la electrólisis y al menos un área activa en la generación

de energía en la primera y segunda capas de difusión de gas.

8. Conjunto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha región límite  $BR_j$  no tiene conductividad eléctrica.

5 9. Conjunto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha región límite  $ICM_{BR_j}$  no tiene conductividad iónica.

10. Conjunto según cualquier reivindicación precedente, en el que al menos dicha región límite tiene una composición diferente de la composición de cualquiera de las áreas adyacentes activas en la generación de energía y en la electrólisis.

10 11. Conjunto según cualquier reivindicación precedente, en el que dichas áreas activas en la electrólisis en dichas primera y segunda capas de electro-catalizador comprenden catalizadores adecuados para la electrólisis del agua y en el que dichas áreas activas en la generación de energía en dichas primera y segunda capas de electro-catalizador comprenden catalizadores adecuados para la producción de agua a partir de hidrógeno y oxígeno.

15 12. Conjunto según las reivindicaciones 10 u 11, en el que la relación entre la suma de todas las áreas discretas activas en la generación de energía en dicha primera o segunda capa de electro-catalizador y la suma de todas las áreas discretas activas en la electrólisis en dicha primera o segunda capa de electro-catalizador está en el intervalo de 1.5:1 a 5:1.

13. Conjunto según la reivindicación 12, en el que la relación está en el intervalo que varía de 2,8:1 a 3,5:1.

14. Pila de combustible que comprende el conjunto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

15. Uso del conjunto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en una pila de combustible reversible.

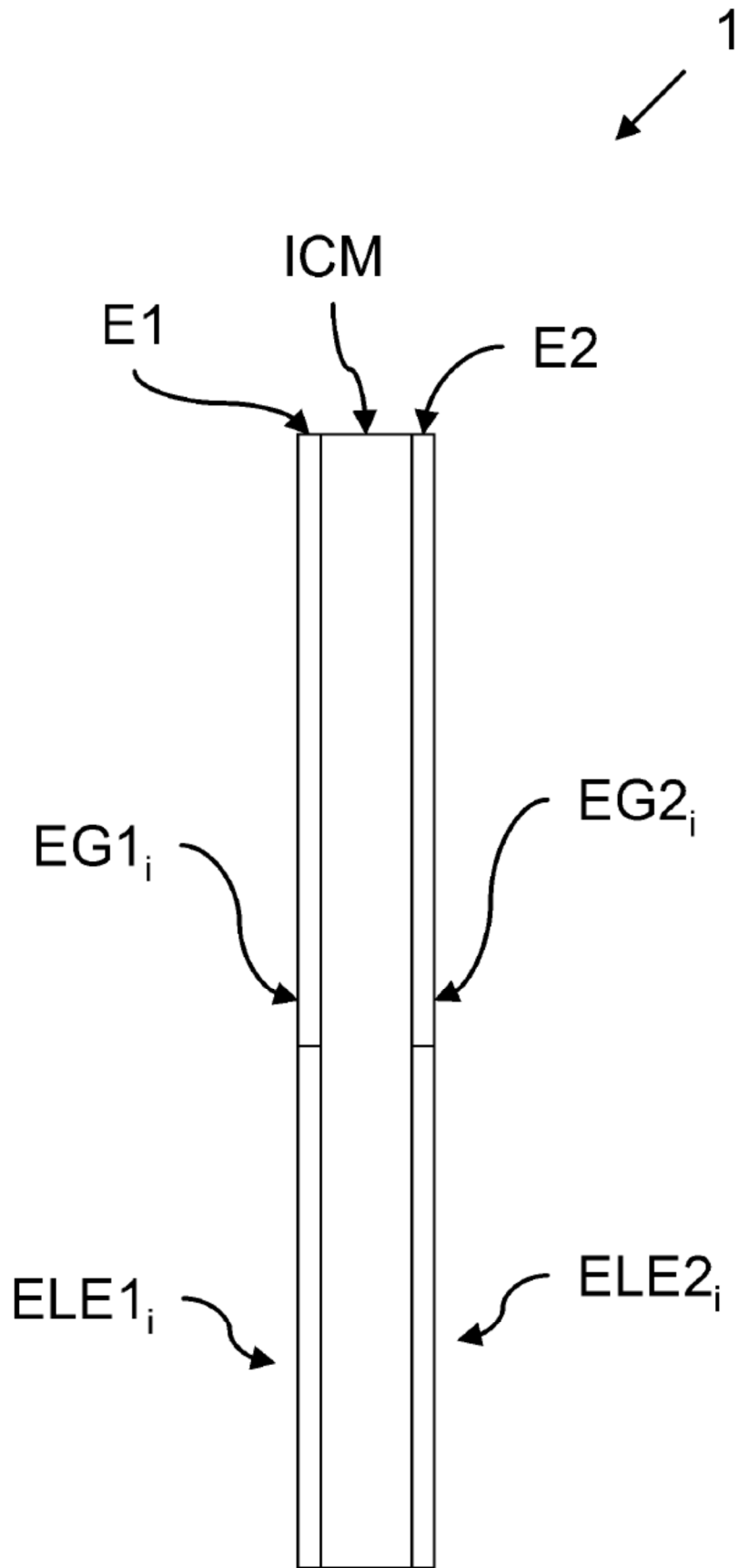
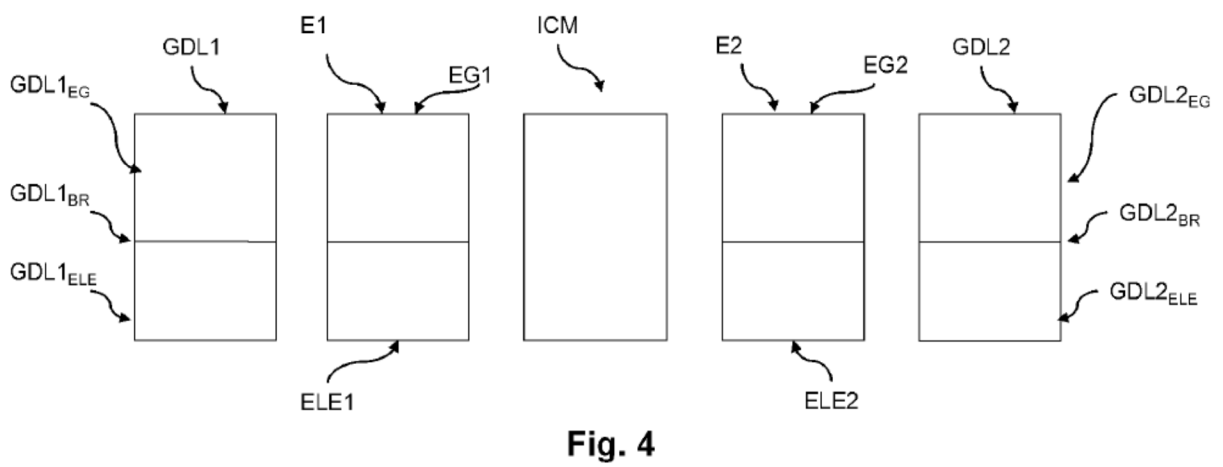
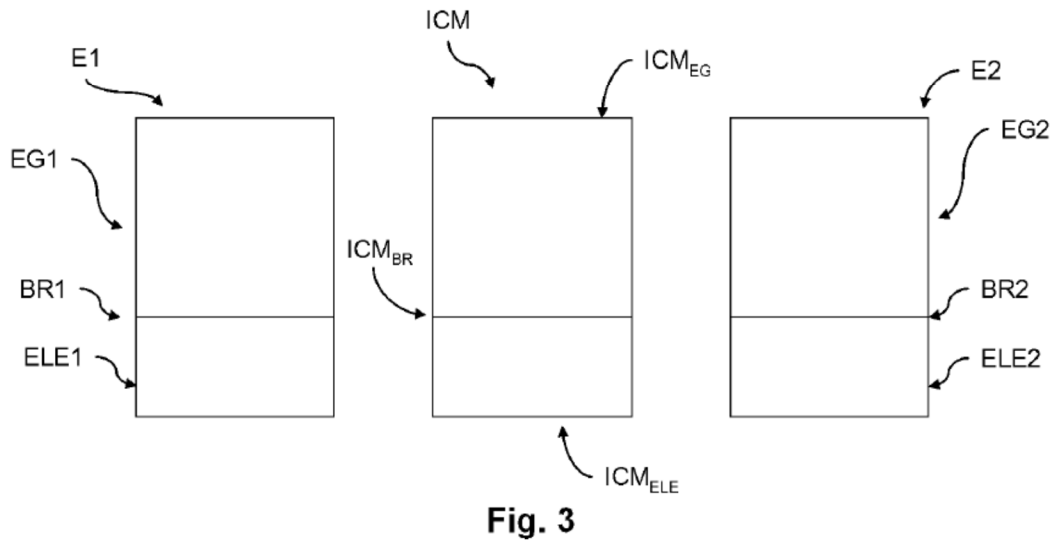
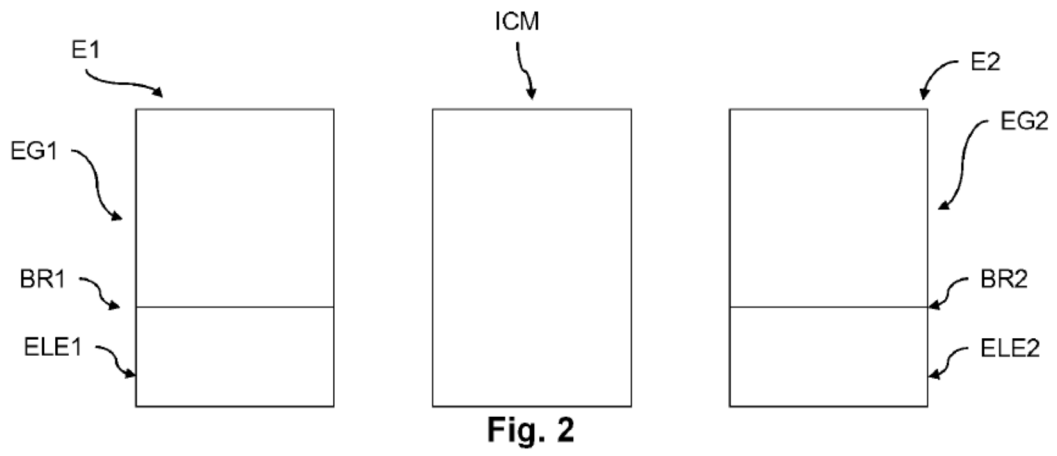
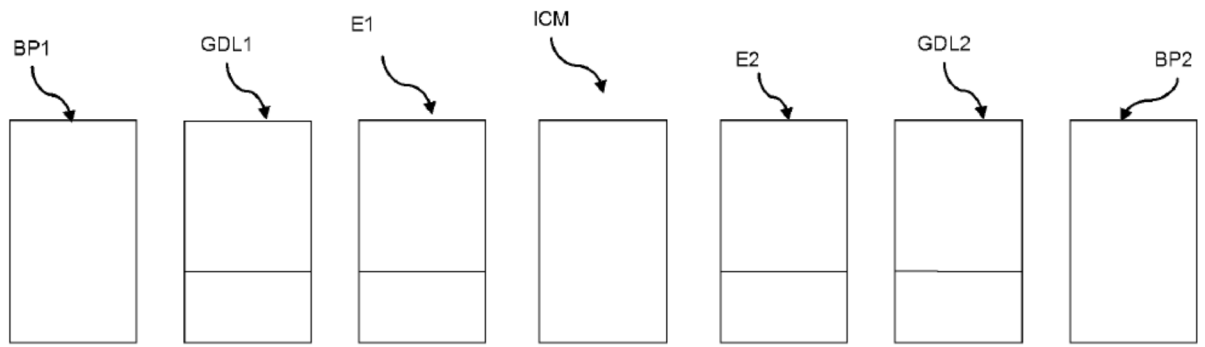


Fig. 1





**Fig. 5**