

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 056**

21 Número de solicitud: 201600177

51 Int. Cl.:

H01M 4/92 (2006.01)

H01M 8/1011 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

29.02.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

18.10.2017

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA (100.0%)
OTRI. Edificio Central Universidad. Delgado
Barreto, s/n
38201 La Laguna (Sta. Cruz de Tenerife) ES

72 Inventor/es:

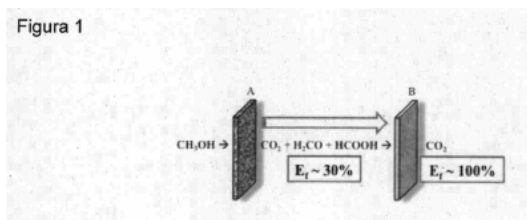
PASTOR TEJERA , Elena María ;
GARCÍA , Gonzálo ;
FLÓREZ MONTAÑO , Jonathan y
PLANES , Gabriel Ángel

54 Título: **Micropila de combustible multicapa de alta eficiencia**

57 Resumen:

Micropila de combustible multicapa de alta eficiencia basada en el uso de varias capas colocadas en paralelo de tamaño micrométrico de diversos catalizadores de estructura mesoporosa y específica para cada reacción.

Figura 1



DESCRIPCIÓN

Micropila de Combustible Multicapa de Alta Eficiencia.

5 Objeto de la invención

Se trata del sector químico dentro de la Energía renovable; Pilas de combustible; almacenamiento energético, Generación de energía; Electrónica de consumo, Generación y Almacenamiento de energía para dispositivos portátiles; Nanociencia: 10 Nanotecnología; Pilas de combustible de baja temperatura. Sustituirá los catalizadores utilizados en las pilas y micropilas de combustible de baja temperatura (hidrógeno, metanol, etanol, etc.) que trabajan en medio ácido o alcalino.

15 Antecedentes de la invención

En la bibliografía se describen diversas formas de preparar catalizadores para ser utilizados en una pila de combustible de electrolito polimérico (PEMFC) o de alcohol directo (DAFC), presentando eficiencias electroquímicas diferentes para una misma reacción, que pueden estar condicionadas, al menos en parte, por la limpieza final de las 20 nanopartículas metálicas generadas con los diferentes métodos de síntesis [1].

Los electrocatalizadores soportados en carbono son los más estudiados tanto para la oxidación de alcoholes e hidrógeno como para la reducción de oxígeno [1-3]. Es posible sintetizar materiales soportados sobre carbono de alta área superficial, con el fin de 25 optimizar la cantidad de Pt utilizado y así reducir el coste de fabricación [1-3]. Algunos métodos de preparación considerados como limpios son la reducción de sales de los precursores metálicos con compuestos orgánicos como el ácido fórmico, el borohidruro de sodio y la reducción en atmósfera de hidrógeno [1, 2]. Una mención aparte deben recibir las micropilas de combustible. En los últimos años, la tendencia hacia la 30 miniaturización de los dispositivos tecnológicos ha llevado a la aparición de áreas de investigación tales como la nanociencia o la nanotecnología. El progreso en estas áreas se fundamenta en la construcción organizada de estructuras del tamaño del nanómetro a costos aceptables. A diferencia de los electrodos tradicionales (nanopartículas de Pt y aleaciones de este metal soportadas sobre carbón), en una micropila de combustible se 35 pueden utilizar electrodos no soportados, como es el caso de los metales con estructura mesoporosa (poros entre 2 y 50 nm), que poseen una estructura porosa que les confiere una superficie electroactiva elevada [1-3].

Por otro lado, la síntesis de materiales nanoestructurados con elevada superficie ha 40 llamado mucho la atención en los últimos años debido a que estos materiales presentan propiedades únicas y un número de aplicaciones de gran interés en catálisis, sensores químicos y pilas de combustible. Por ejemplo, un electrodo de Pt mesoporoso tiene más área electroactiva que un electrodo de Pt liso y puede ser equivalente o superior a un catalizador soportado [1]. Esta diferencia tiene consecuencias importantes en distintas 45 áreas de la electroquímica, como es el caso de la electrocatálisis [1-3].

La bibliografía sobre el tema muestra que se han desarrollado diversos métodos para la preparación de nanoestructuras metálicas [1]. Por lo general, estas metodologías se basan en la fabricación de estructuras mediante moldes o "templates", entre los que 50 destacan las membranas de policarbonato, los cristales líquido o la alúmina/sílice porosa [1, 2]. En microelectrónica es común el uso de técnicas como el electrodeposición en un molde o el empleo de capas autoensambladas, que permite producir canales de flujo, capas de difusión, sellos, etc. [1, 2]. Para el caso de sales de materiales metálicos (ej. Pt), es posible realizar el electrodeposición de una capa de metal mesoporoso en presencia

de un surfactante utilizado como "template" [1, 2]. De esta forma se puede preparar el material in situ en los diferentes dispositivos, lo que le confiere gran interés ya que puede ser integrado fácilmente en la fabricación de pequeñas micropilas de combustibles.

Además, como se ha indicado anteriormente, uno de los métodos más comunes para generar nanomateriales de base Pt es el electrodeposición [1]. Este procedimiento involucra el uso de un sistema de dos o tres electrodos, con el electrolito que actúa como fuente del metal y como medio conductor. El depósito se produce controlando el potencial o la corriente del electrodo de trabajo en una celda electroquímica. Esta técnica se utiliza para fabricar películas delgadas o capas compuestas tanto de nanopartículas o nanocristales, como de nanofibras y nanoalambres [1, 2]. Se han empleado diferentes técnicas electroquímicas para facilitar el depósito de Pt y nanomateriales basados en Pt, incluyendo la cronoamperometría, la voltamperometría cíclica, así como también pulsos de potencial. En la literatura se encuentra que este tipo de sistemas, independientemente del método de obtención, presentan áreas electroactivas grandes [1, 2]. Y como añadido, se ha descrito que el potencial de oxidación del CO (principal veneno catalítico) depende de la morfología de la superficie de estos catalizadores, lo que puede facilitar o desfavorecer su oxidación y la de otras moléculas orgánicas (metanol, etanol, etc.) [1-3].

Los catalizadores utilizados normalmente en pilas de combustible que operan a baja temperatura consisten en una mezcla de materiales o una aleación de los mismos con el fin de oxidar con mayor eficiencia el combustible (eficiencia de conversión). Por ejemplo, la oxidación de metanol a dióxido de carbono (oxidación completa) sobre el mejor catalizador conocido (Platino) resulta en una eficiencia de conversión en torno al 30%, y un ~70% se desvía a rutas secundarias de conversión incompleta como ácido fórmico y formaldehído (ambos productos solubles) [1-3]. Por otro lado, cuando se utilizan las mezclas o aleaciones de materiales (Ej. Platino y Rutenio) la eficiencia de conversión aumenta, pero también la formación del principal veneno catalítico (monóxido de carbono adsorbido), que bloquea y desactiva de forma prematura al catalizador [1-3].

Bibliografía

[1] M. H. María Victoria, G. García, M. V. Martínez Huerta, G. García, in Micro Nano-Engineering Fuel Cells (Eds.: D.Y.C. Leung, J. Xuan), CRC Press, 2015, pp. 95-129.

[2] X. Zhao, M. Yin, L. Ma, L. Liang, C. Liu, J. Liao, T. Lu, W. Xing, Energy Environ. Sci. 2011, 4, 2736.

[3] W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gaseiger, Handb. Fuel Cells-Fundamentals, Technol. Appl. 2003, 3, 190.

Descripción de la invención

La innovación se centra en situar en paralelo (multicapas) materiales mesoporosos (los cuales permiten el flujo de los productos de reacción) eficientes y específicos para cada reacción, lo que conllevará a una gran eficiencia final y a una mayor duración del catalizador. Por ejemplo, en la figura se muestra un material de Pt mesoporoso (A) que es catalizador específico para oxidar metanol a ácido fórmico y formaldehído y se sitúa junto a otro catalizador mesoporoso de Pd (B) que es específico para la oxidación de ácido fórmico y formaldehído a dióxido de carbono. En consecuencia, se obtiene una alta eficiencia de conversión (Ef) final de metanol a dióxido de carbono y se extiende la vida del catalizador ya que no se envenena por productos secundarios.

En principio los materiales metálicos mesoporosos con posibilidad a producir son extensos: carburos y nitruros metálicos, metales y metales de transición, etc.

Descripción de los dibujos

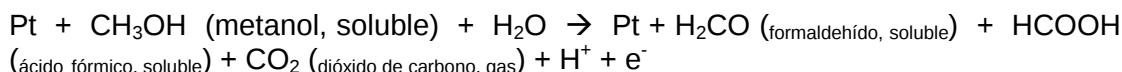
Figura 1. Esquema de la oxidación de metanol en dos electrodos mesoporosos de Pt (A) y Pd (B) colocados en paralelo.

Realización preferente de la invención

La invención se basa en el uso de varias capas de tamaño micrométrico de diversos catalizadores de estructura mesoporosa y específica para cada reacción colocados en paralelo.

Las ecuaciones a continuación no están balanceadas y son de modo ilustrativo. El CO₂ es el producto deseado (máxima eficiencia de conversión), es liberado fácilmente y no envenena al catalizador.

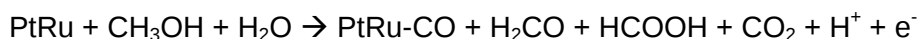
- 1) Oxidación de metanol en catalizador de Platino. Eficiencia de conversión total a CO₂ < 30%; velocidad de envenenamiento del catalizador: medio.



Si los productos solubles no son removidos el catalizador se envenena:



- 2) Oxidación de metanol en catalizador de Platino: Rutenio (aleación o mezcla). Eficiencia de conversión total a CO₂ > 30%; velocidad de envenenamiento del catalizador: rápido.



- 3) Oxidación de metanol en diseño multicapa (Figura: A = Pt mesoporoso, B = Pd mesoporoso). Eficiencia de conversión (Ef) total a CO₂ > 90%; velocidad de envenenamiento del catalizador: lento.

3A: inicio de la reacción: eficiencia de conversión < 30%):



3B: los productos solubles son transportados al siguiente catalizador: eficiencia de conversión = 100%):

Reacción total: Eficiencia de conversión de metanol a CO₂ ~100%

REIVINDICACIONES

1. Micropila de combustible **caracterizada** por la disposición en paralelo de varias capas de diversos catalizadores de tamaño micrométrico y con estructura mesoporosa, con lo que se obtiene una alta eficiencia de conversión final del combustible a CO₂ y se extiende la vida del catalizador, ya que no se envenena por productos secundarios.

Figura 1

