



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 336 750**

② Número de solicitud: 200801838

⑤ Int. Cl.:

**H01M 8/02** (2006.01)

**H01M 8/10** (2006.01)

**C08J 5/22** (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **19.06.2008**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **15.04.2010**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**15.04.2010**

⑰ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)**  
**c/ Serrano, 117**  
**28006 Madrid, ES**

⑱ Inventor/es: **Esquivel Bojorquez, Juan Pablo;**  
**Sabaté Vizcarra, María de les Neus;**  
**Santander Vallejo, Joaquín;**  
**Torres Herrero, Nuria;**  
**Gràcia Tortadès, Isabel;**  
**Cané Ballart, Carles;**  
**Tarancón Rubio, Albert y**  
**Acero Leal, María Cruz**

⑳ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑳ Título: **Membrana de electrolito polimérico híbrida y sus aplicaciones.**

㉑ Resumen:

Membrana de electrolito polimérico híbrida y sus aplicaciones.

La invención describe una membrana de electrolito polimérico híbrida que comprende dos polímeros distintos espacialmente dispuestos de tal forma que ambos constituyen una estructura donde uno de los polímeros, que es un polímero de siloxano, hace de base perforada para que el otro polímero, que es un electrolito polimérico, se pueda distribuir en él las perforaciones en forma de canales. Esta membrana es útil para la fabricación de dispositivos de electrolitos poliméricos, como por ejemplo, las pilas de combustible, electrolizadores y pilas microbianas, permitiendo un mayor nivel de integración de la membrana con el resto de los componentes, una reducción en el tamaño de los dispositivos, compatibilidad con materiales rígidos.

ES 2 336 750 A1

## DESCRIPCIÓN

Membrana de electrolito polimérico híbrida y sus aplicaciones.

## 5 Sector de la técnica

La presente invención se enmarca en el área científico-técnica de la Electroquímica y la Microelectrónica, dentro del sector de la fabricación de microsistemas y la producción de energía.

## 10 Estado de la técnica

La creciente presencia de microsistemas electromecánicos (MEMS, por sus siglas en inglés) en una amplia variedad de aplicaciones ha provocado una demanda progresiva de fuentes de alimentación que sean eficientes y ligeras. Estos dispositivos integran elementos mecánicos, sensores, actuadores y electrónica en un mismo sustrato por medio de procesos de microfabricación que parten de la tecnología de circuitos integrados (IC). Los campos de aplicación de estos dispositivos son muy diversos (automoción, industria alimentaria, seguridad, medicina...), en donde algunas de las aplicaciones más comercializadas son por ejemplo los acelerómetros utilizados en sistemas de expulsión de bolsas de aire en automóviles (y últimamente también en dispositivos electrónicos de consumo), sistemas de inyección de tinta en impresoras, sensores de presión sanguínea, proyectores de vídeo, entre otros. Como solución idónea tanto desde el punto de vista de la funcionalidad como del coste, se requiere una mayor compactación de las fuentes de energía, lo que implica la compatibilización de diversas tecnologías de fabricación a fin de conseguir un sistema completamente integrado, de tamaño más reducido y con la mayor densidad de potencia posible.

Las micro pilas de combustible merecen actualmente un interés especial debido a sus potenciales ventajas frente a otras aproximaciones. Entre estas ventajas destacan una alta densidad energética, posibilidad de trabajar a temperatura ambiente, emisiones no contaminantes y la posibilidad de eliminar las partes móviles asociadas a otro tipo de dispositivos (tales como micromotores, microturbinas, resonadores, etc.), simplificando el proceso de fabricación y reduciendo las posibilidades de fallo. Ante estas ventajas, las pilas de combustible, estudiadas y desarrolladas desde hace varias décadas para la generación de energía a gran escala, están siendo consideradas y evaluadas actualmente por la comunidad científica habiéndose obtenido excelentes resultados en el campo de la alimentación de sistemas portátiles. En este sentido, el uso de los procesos de fabricación asociados a la tecnología microelectrónica resultan prometedores dada su reproducibilidad y capacidad de producción en masa (modo *batch*, en donde todos los componentes son completados en una estación de trabajo antes de pasar a la siguiente). Asimismo, el uso de la tecnología microelectrónica puede aumentar el rendimiento de la pila de combustible puesto que la reducción de los componentes de la pila a microescala mejora la eficiencia de los mecanismos de transporte.

Una pila de combustible está formada básicamente por los siguientes componentes: una membrana electrolítica, dos electrodos (ánodo y cátodo), dos colectores de corriente (uno asociado al ánodo y otro al cátodo) y las estructuras fluidicas de distribución de los distintos reactivos y productos (hidrógeno, metanol, aire, agua, etc.). Las pilas de combustible pueden ser clasificadas en función del tipo de electrolito (membrana electrolítica). Se distinguen hasta cinco tipos diferentes: pilas de combustible de electrolito polimérico, pilas de combustible alcalinas, pilas de combustible de ácido fosfórico, pilas de combustible de óxido sólido y pilas de combustible de carbonato fundido. Aunque todas ellas basan su funcionamiento en el mismo principio electroquímico, difieren en los materiales de sus componentes, las temperaturas de trabajo, su tolerancia al combustible y sus características de operación [1]. Entre todas ellas, las pilas basadas en electrolito polimérico (PEM) son las que poseen las características físico-químicas más ventajosas para su miniaturización. Las pilas PEM emplean una membrana delgada de un solo tipo polimérico como electrolito y utilizan como reactivos hidrógeno en el ánodo y oxígeno en el cátodo. En la membrana, los protones derivados de la descomposición de la molécula de hidrógeno son los portadores de la carga iónica, que después de atravesarla se recombinan con las moléculas de oxígeno para generar agua. Este tipo de pilas resulta muy atractivo debido a su capacidad para operar a temperatura ambiente y la elevada densidad de energía generada. Además, permiten la posibilidad de emplear combustible líquido como el metanol (MeOH) que puede aumentar varios órdenes de magnitud la densidad de energía disponible, a este tipo de pila PEM se le conoce como pila de combustible de metanol directo (DMFC). El material más comúnmente utilizado como membrana de intercambio protónico es el Nafion<sup>®</sup> de la firma DuPont. Sin embargo, existen otros materiales diferentes disponibles en el mercado (Aciplex<sup>®</sup>, Flemion<sup>®</sup>, Dowex<sup>®</sup>, Fumasep<sup>®</sup>, etc) y diversos grupos de investigación se encuentran desarrollando alternativas que mejoren su eficiencia y disminuyan el costo.

La investigación y desarrollo en el campo de las micro pilas de combustible ha focalizado sus esfuerzos en la mejora de los distintos elementos que componen el dispositivo resultando en una optimización de eficiencia y potencia producida. Los principales avances se han dado en la obtención de materiales que mejoran la conducción iónica y la catálisis de las reacciones, así como en el diseño de estructuras fluidicas que permiten optimizar la distribución de los reactivos a lo largo de la pila. Pese a que diversos trabajos han propuesto nuevas arquitecturas para miniaturizar los componentes, la integración de todas las partes sigue representando un reto tecnológico debido a la incompatibilidad de materiales, siendo necesario normalmente la incorporación de placas adicionales, tornillos o adhesivos para mantener unidas todas las partes dispositivo (ánodo, cátodo, colectores de corriente y membrana polimérica).

Dicha incompatibilidad radica en el hecho de que las membranas poliméricas no permiten una adhesión directa con los materiales con los que son fabricados los colectores de corriente. Además el problema se agrava con la expan-

sión volumétrica que sufren las membranas al humedecerse durante su funcionamiento. Esta expansión puede crear fracturas en la estructura rígida de los colectores, como puede ser silicio en el caso de microdispositivos integrados, provocando el fallo del sistema.

- 5 Es por esta razón que en todos los trabajos existentes en la literatura se precisa de un encapsulado que permita presionar las diferentes partes de la pila por medio de tornillos, “remaches” o adhesivos. Estos elementos auxiliares externos hacen que el dispositivo sea más voluminoso dificultando su miniaturización, así como su ensamblado usando procesos simples y automatizables.
- 10 Existen múltiples ejemplos de desarrollos en micro pilas de combustible en la literatura donde queda patente esta necesidad de introducir los elementos auxiliares anteriormente mencionados. La mayoría de las micro pilas descritas utilizan un sistema de sándwich donde emplazan un ensamblaje membrana-electrodo, también llamado MEA por sus siglas en inglés *Membrane Electrode Assembly*, entre dos colectores de corriente, que pueden ser de materiales diversos. Véase en las figuras 1a y 1b el desarrollo propuesto por Shimizu *et al.* [2], donde se describe una micropila basada en una membrana de Nafion® ensamblada entre dos colectores de corriente de acero inoxidable micromecanizado. El dispositivo final consta también de sendas coberturas de metacrilato, usadas para dar consistencia a la estructura y distribuir el fuel y se mantiene unido mediante 4 tornillos situados en las esquinas. En la literatura pueden encontrarse trabajos con una aproximación similar a la descrita [3-5]. Las figuras 1c y 1d muestran una micropila microfabricada donde los colectores de corriente se han realizado en un polímero rígido [6]. El dispositivo consta de una membrana de Nafion® como membrana de intercambio protónico ensamblada entre dos colectores de corriente de polímero polidimetilmetacrilato (PMMA), a los cuales se les añade un recubrimiento de oro o una malla metálica de plata para conferirles propiedades conductoras. Nuevamente, el montaje final requiere de la colocación de 4 tornillos en los extremos de la estructura. Las figuras 1e y 1f muestran el esquema y la fotografía de una micropila donde los colectores de corriente se han fabricado en silicio [7]. El dispositivo consta de una membrana de Nafion ensamblada entre dos colectores de corriente de silicio metalizados y unidos a una pieza de Pyrex® que les confiere robustez. Se aprecia de nuevo que las distintas partes de la micropila se han ajustado mediante el uso de pequeños tornillos en los extremos del chip. En la literatura se pueden encontrar diversos dispositivos basados en silicio que usan este método de encapsulado [8-11]. Finalmente, las figuras 1g y 1h muestran una micropila en la que los colectores de corriente están hechos de finas capas metálicas fijadas sobre una poliamida, por lo que el dispositivo tiene la cualidad de ser flexible [13]. En este dispositivo se hace necesaria la incorporación de materiales adhesivos para mantener unidos los diferentes elementos de la micropila.

Así pues, la presente invención ha sido realizada para solventar la problemática existente en el desarrollo de micro pilas de combustible referente a la compatibilidad de materiales, por lo tanto el objetivo de la presente invención es la obtención de una membrana de electrolito polimérico híbrida que pueda ser integrada con componentes fabricados mediante tecnología de microsistemas, y su utilización en micro pilas de combustible y/o electrolizadores como fuente de energía para microsistemas como sensores o actuadores, así como también para dispositivos electrónicos portátiles como pueden ser por ejemplo dispositivos de comunicación personales u ordenadores portátiles.

#### 40 Descripción de la invención

##### Descripción breve

Un aspecto de la invención lo constituye una membrana de electrolito polimérico híbrida, en adelante membrana de la invención, que comprende dos polímeros distintos espacialmente dispuestos de tal forma que ambos constituyen una estructura donde uno de los polímeros, que es un polímero de siloxano, hace de base perforada para que el otro polímero, que es un electrolito polimérico, se pueda distribuir en él las perforaciones en forma de canales.

Un aspecto particular de la invención lo constituye la membrana de la invención donde el electrolito polimérico es un polímero de intercambio iónico perteneciente, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al grupo de los polímeros perfluorinados con cadenas terminales de ácido sulfónico y perfluorosulfónico.

Otro aspecto particular de la invención lo constituye la membrana de la invención donde el polímero de siloxano es un polímero que tiene grupos siloxanos.

Una realización particular de la invención lo constituye una membrana de la invención donde el polímero de siloxano es el polidimetilsiloxano (PDMS) y el polímero de intercambio iónico es el Nafion.

Otro aspecto particular de la invención lo constituye la membrana de la invención en el que las perforaciones deben tener unas dimensiones entre 5  $\mu\text{m}$  y 1000  $\mu\text{m}$  de ancho y deben estar distanciadas en un rango de entre 5  $\mu\text{m}$  y 1000  $\mu\text{m}$ , así como tener una altura de entre 50 y 500  $\mu\text{m}$ .

Otro aspecto de la invención lo constituye el procedimiento de fabricación de la membrana de electrolito polimérico híbrida, en adelante procedimiento de la invención, que comprende:

- 65 i) una primera etapa para dotar a una membrana de polímero de siloxano de una matriz de microperforaciones (Figura 3),

## ES 2 336 750 A1

- ii) el relleno de las microperforaciones de i) con un electrolito polimérico en forma de disolución en estado líquido (ver Figura 4a), y
- iii) oxidación con plasma de las superficies expuestas de polímero siloxano por ambos lados, (ver Figura 5a).

5

Otro aspecto particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención en el que la perforación la membrana de polímero siloxano se lleva a cabo mediante un procedimiento perteneciente, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo: litografía blanda, perforación mecánica, ataque químico o ablación; y especialmente mediante litografía blanda.

10

Una realización particular de la invención lo constituye el procedimiento de de la invención donde la etapa a) se lleva a cabo mediante de un procedimiento de litografía blanda que comprende las siguientes etapas:

15

- a) Fabricación de un molde micromecanizado fabricado con silicio,
- b) Vertido y curado del polímero siloxano sobre el molde y
- c) Extracción del polímero del molde.

20

Otro aspecto particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención en el que las columnas del molde deben estar definidas en un rango de entre  $5\ \mu\text{m}$  y  $1000\ \mu\text{m}$  de ancho, deben estar distanciadas en un rango de entre  $5\ \mu\text{m}$  y  $1000\ \mu\text{m}$ , así como tener una altura en un rango de  $50\ \mu\text{m}$  y  $500\ \mu\text{m}$ .

25

Así, otro aspecto es el uso de la membrana de la invención que comprende un polímero de intercambio iónico en la fabricación de dispositivos de electrolitos poliméricos, como por ejemplo, las pilas de combustible, electrolizadores y pilas microbianas.

30

Otro aspecto de la invención lo constituye el método de fabricación de la membrana de electrolito polimérico híbrida donde el electrolito es un intercambiador protónico para utilizarse en micropilas de combustible y en el que entre la etapa ii) de relleno y iii) de oxidación se incluye una etapa de incorporación de catalizadores, en caso de ser necesario, en los colectores de corriente, en la membrana por ambas caras para funcionar como ensamblaje membrana-electrodo o en una capa difusora que puede ser añadida entre la membrana y los colectores de corriente.

35

### Descripción detallada

La presente invención describe una nueva membrana de electrolito polimérico híbrida, un método de fabricación de dicha membrana compatible con tecnología microelectrónica y su utilización en dispositivos basados en electrolitos poliméricos, como por ejemplo las micropilas de combustible.

40

De acuerdo con el primer objeto de esta invención, los inventores han realizado una membrana de electrolito polimérica híbrida constituida por dos polímeros distintos espacialmente dispuestos de tal forma que ambos constituyen una estructura donde uno de los polímeros hace de base para que el otro polímero se pueda distribuir en él a través de canales perforados, la cual puede unirse de directa con materiales como silicio, vidrio u otros polímeros con la propiedad de absorber la expansión volumétrica del electrolito al hidratarse, con lo que se aumenta el grado de miniaturización de los dispositivos en los que se incorpore. Los inventores han observado que uno de los polímeros lo debe constituir un electrolito polimérico y el otro debe ser un polímero siloxano tal como polidimetilsiloxano (PDMS) u otro de características fisicoquímicas similares. Este polímero PDMS es un elastómero de silicona, viscoelástico y biocompatible que puede ser preparado a partir de la mezcla de un prepolímero y un agente curante. A pesar de tener propiedades hidrofóbicas, su superficie puede ser funcionalizada mediante plasma de oxígeno pasando a ser hidrofílica lo que le permite formar enlaces covalentes al ponerlo en contacto con materiales como silicio, vidrio u otros polímeros. La funcionalización le confiere a la membrana la propiedad de poder unirse a dichos materiales. Cuando la membrana de la presente invención se incorpora en dispositivos basados en electrolitos poliméricos, esta capacidad para establecer enlaces covalentes presenta la ventaja, respecto a los sistemas descritos en el estado de la técnica, que se obtiene un mayor nivel de integración de la membrana con el resto de los componentes, y por tanto, permite una reducción en el tamaño de los dispositivos al eliminar elementos auxiliares como placas externas y tornillos.

50

Concretamente, la presente invención supone múltiples ventajas con respecto al estado de la técnica, entre las que se encuentran:

60

- mayor nivel de integración de la membrana con el resto de los componentes, lo que representa una reducción en el tamaño de los dispositivos al eliminar elementos auxiliares como placas externas y tornillos;
- compatibilidad con materiales rígidos como silicio ya que la membrana soporta la expansión volumétrica del polímero de intercambio protónico al hidratarse;

65

## ES 2 336 750 A1

- proceso de manufactura sencillo que puede desarrollarse a gran escala, con un coste reducido ya que el material de la membrana es de bajo coste y fácil de mecanizar y la cantidad de polímero conductor iónico necesaria es menor;
- 5 - posibilidad de incorporar catalizadores alternativos, como pueden ser enzimas o biocatalizadores, para la obtención de una micro pila completa de bajo coste; y
- posibilidad de obtener una micropila con características flexibles si los colectores de corriente son fabricados a su vez de material flexible.

10 Por lo tanto, un aspecto de la invención lo constituye una membrana de electrolito polimérico híbrida, en adelante membrana de la invención, que comprende dos polímeros distintos espacialmente dispuestos de tal forma que ambos constituyen una estructura donde uno de los polímeros, que es un polímero de siloxano, hace de base perforada para 15 que el otro polímero, que es un electrolito polimérico, se pueda distribuir en él las perforaciones en forma de canales.

20 Un aspecto particular de la invención lo constituye la membrana de la invención donde el electrolito polimérico es un polímero de intercambio iónico perteneciente, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al grupo de los polímeros perfluorinados con cadenas terminales de ácido sulfónico y perfluorosulfónico.

Otro aspecto particular de la invención lo constituye la membrana de la invención donde el polímero de siloxano es un polímero que tiene grupos siloxanos.

25 Una realización particular de la invención lo constituye una membrana de la invención donde el polímero de siloxano es el polidimetilsiloxano (PDMS) y el polímero de intercambio iónico es el Nafion.

Otro aspecto particular de la invención lo constituye la membrana de la invención en el que las perforaciones deben tener unas dimensiones entre  $5\ \mu\text{m}$  y  $1000\ \mu\text{m}$  de ancho y deben estar distanciadas en un rango de entre  $5\ \mu\text{m}$  y  $1000\ \mu\text{m}$ , así como tener una altura de entre  $50$  y  $500\ \mu\text{m}$ .

30 Otro aspecto de la invención lo constituye el procedimiento de fabricación de la membrana de electrolito polimérico híbrida, en adelante procedimiento de la invención, que comprende:

- 35 i) una primera etapa para dotar a una membrana de polímero de siloxano de una matriz de microperforaciones (Figura 3),
- ii) el relleno de las microperforaciones de i) con un electrolito polimérico en forma de disolución en estado líquido (ver Figura 4a), y
- 40 iii) oxidación con plasma de las superficies expuestas de polímero siloxano por ambos lados, (ver Figura 5a).

45 Para conseguir la matriz de microperforaciones se pueden utilizar procedimientos tales como litografía blanda, perforación mecánica, ataque químico o ablación. A título ilustrativo, el proceso de litografía blanda consiste en la transferencia de motivos a un polímero a partir de un molde. Para esta aplicación se parte de un molde que puede ser microfabricado en silicio. En este molde se definen conjuntos de columnas de base cuadrada o redonda, aunque otras formas también pueden seleccionarse. Los inventores han observado que las dimensiones de las columnas deben estar definidas en un rango entre  $5\ \mu\text{m}$  y  $1000\ \mu\text{m}$  de ancho con distancias entre las columnas dentro del mismo rango micrométrico y altura de hasta  $500\ \mu\text{m}$ , con el objeto de optimizar la relación de área de los polímeros y 50 mantener la conductividad iónica del polímero electrolito en niveles aceptables, ya que sobrepasada esta altura la membrana adquiere unas dimensiones de grosor tales que su capacidad de conducción iónica se ve seriamente afectada. Asimismo, cuanto más anchas sean las columnas mayor cantidad de polímero de electrolito se podrá introducir con lo que favorecerá una mayor capacidad de conducción iónica por unidad de área. De forma concreta, para obtener la membrana polimérica perforada de lado a lado se vierte polímero siloxano sobre el molde micromecanizado, el cual fluye entre las columnas por capilaridad. La cantidad de polímero siloxano vertida en el molde se controla de forma 55 que no supere la altura de las columnas. El tiempo de curado del polímero se realiza con base a las especificaciones del fabricante, variando típicamente en un rango de 24 horas para temperatura ambiente y 15 minutos para una temperatura de  $150^\circ\text{C}$  para PDMS. Una vez se ha curado el polímero, se extrae del molde, con lo que se obtiene la membrana con perforaciones del tamaño deseado de las columnas del molde.

60 Otro aspecto particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención en el que la perforación la membrana de polímero siloxano se lleva a cabo mediante un procedimiento perteneciente, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo: litografía blanda, perforación mecánica, ataque químico o ablación; y especialmente mediante litografía blanda.

## ES 2 336 750 A1

Una realización particular de la invención lo constituye el procedimiento de de la invención donde la etapa a) se lleva a cabo mediante de un procedimiento de litografía blanda que comprende las siguientes etapas:

- a) Fabricación de un molde micromecanizado fabricado con silicio,
- b) Vertido y curado del polímero siloxano sobre el molde y
- c) Extracción del polímero del molde.

Otro aspecto particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención en el que las columnas del molde deben estar definidas en un rango de entre  $5\ \mu\text{m}$  y  $1000\ \mu\text{m}$  de ancho, deben estar distanciadas en un rango de entre  $5\ \mu\text{m}$  y  $1000\ \mu\text{m}$ , así como tener una altura en un rango de  $50\ \mu\text{m}$  y  $500\ \mu\text{m}$ .

Con respecto a la segunda etapa del método de fabricación de la presente invención los inventores han observado que se puede usar cualquier electrolito polimérico, siendo el polímero Nafion<sup>®</sup> de DuPont uno de los más utilizados debido a su amplia disponibilidad comercial, el cual se comercializa tanto en forma de membrana como en solución a distintas concentraciones.

La tercera etapa del método de fabricación de la presente invención tras el rellenado, consiste en la oxidación con plasma de las superficies expuestas de polímero siloxano por ambos lados, de tal forma que dichas superficies puedan adherirse por medio de enlaces químicos a otros elementos como por ejemplo, electrodos y/o colectores de corriente.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, la arriba descrita membrana híbrida puede incorporarse o fabricar dispositivos basados en electrolitos poliméricos, como por ejemplo, la fabricación de micropilas de combustible, electrolizadores, pilas microbianas, etc.

Para el caso de utilizar la membrana de la invención para fabricar micropilas de combustible es necesario que el electrolito polimérico de la membrana de electrolito polimérico híbrida sea un polímero de intercambio iónico.

Así, otro aspecto es el uso de la membrana de la invención que comprende un polímero de intercambio iónico en la fabricación de dispositivos de electrolitos poliméricos, como por ejemplo, las pilas de combustible, electrolizadores y pilas microbianas.

Para la fabricación de una micropila de combustible deben acoplarse a la membrana de electrolito híbrida los electrodos y colectores de corriente. Las estructuras de los electrodos que llevan los reactivos en la pila de combustible y recogen los electrones producidos pueden ser fabricadas en una variedad de materiales compatibles con tecnologías de microsistemas como pueden ser silicio, vidrio, polímeros rígidos o flexibles. Con lo que otro aspecto particular de la invención lo constituye el uso de un electrodo fabricado con polímeros flexibles para obtener una micropila de combustible con características flexibles.

La membrana de la invención puede ser utilizada para fabricar cualquier tipo de micro pila de combustible de electrolito polimérico. La mayoría de las pilas necesitan catalizadores para poder romper las moléculas de los combustibles. Dependiendo del principio de funcionamiento de la pila y el combustible utilizado, dichos catalizadores pueden ser metales tales como Pt, Ru, Pd, Sn o combinaciones de ellos, así como también materiales alternativos como óxidos cerámicos, enzimas o biocatalizadores. Sin embargo, también hay algunas pilas que no necesitan catalizadores, como las pilas de combustible microbianas.

En el caso de pilas de combustible en que sean necesario el uso de catalizadores, estos pueden ser incorporados en:

1. los colectores de corriente
2. las superficies de la membrana
3. una capa difusora

Si los catalizadores son incorporados en los colectores de corriente el ensamble del dispositivo estaría ilustrado conforme a la Figura 5.

Si los catalizadores son incorporados en las superficies de la membrana perforada de polímero siloxano y con orificios rellenos de electrolito polimérico descrita en esta invención, ésta puede utilizarse independientemente de los colectores de corriente para formar un ensamblaje membrana-electrodo, también llamado MEA por sus siglas en inglés *Membrane Electrode Assembly*, para su aplicación en micro pilas de combustible (ver Figura 4b). La MEA es una estructura compuesta de una capa de electrolito polimérico entre dos electrodos. El método típico para la fabricación de MEAs consiste en hacer una tinta catalítica a partir de una mezcla de catalizador, ionómero en solución y partículas de carbono. Luego el electrolito es recubierto en ambas caras por una capa de esta tinta catalítica para obtener el MEA.

## ES 2 336 750 A1

Una capa difusora, normalmente tela o papel de carbón, también puede ser añadida entre la membrana y los colectores de corriente para incorporar los catalizadores además de mejorar la distribución de los reactivos a lo largo de la superficie de la membrana.

5 Para la integración de los componentes, un plasma de oxígeno es aplicado en ambas caras de la membrana de polímero siloxano (ver Figura 5), con lo que los enlaces químicos de sus superficies se rompen, haciendo que el material adquiera propiedades hidrofílicas y permita la formación de enlaces covalentes con la superficie de otros materiales como silicio, vidrio u otro polímero. De esta forma los colectores de corriente pueden ser adheridos en ambas caras de la membrana para formar una micro pila de combustible compacta.

10 Así, otro aspecto de la invención lo constituye el método de fabricación de la membrana de electrolito polimérico híbrida donde el electrolito es un intercambiador protónico para utilizarse en micropilas de combustible y en el que entre la etapa ii) de relleno y iii) de oxidación se incluye una etapa de incorporación de catalizadores, en caso de ser necesario, en los colectores de corriente, en la membrana por ambas caras para funcionar como ensamblaje membrana-electrodo o en una capa difusora que puede ser añadida entre la membrana y los colectores de corriente.

20 De esta forma, la oxidación con plasma de las superficies de la membrana del polímero (etapa iii) permite la adhesión por medio de enlaces químicos a los colectores de corrientes y que la membrana se integre con los componentes necesarios para formar la micropila de combustible mediante la compresión de la membrana entre los colectores de corriente.

### Descripción de las figuras

25 Figura 1.- Ejemplos de micropilas con diferentes arquitecturas.

Figura 2.- Diagrama de membrana polimérica con matriz de perforaciones.

30 Figura 3.- Proceso de fabricación de membrana polimérica con el método de litografía blanda, (a) molde micro-mecanizado con columnas, (b) vertido y curado de polímero sobre molde, (c)-(e) extracción de polímero.

Figura 4.- (a) Membrana polimérica con perforaciones rellenas de polímero intercambiador iónico, (b) ensamblaje membrana-electrodo.

35 Figura 5.- Ejemplo de ensamblado de una membrana híbrida a colectores de corriente para la fabricación de una micro pila de combustible, (a) Se aplica un plasma de oxígeno en ambas caras de la membrana híbrida, (b) la membrana es presionada entre colectores de corriente, (c) se forma la micropila.

### Ejemplos de realización de la invención

40 Ejemplo 1

#### *Fabricación de la membrana de electrolito polimérico híbrida y colectores de corriente en silicio*

45 Una membrana de PDMS con una matriz de microperforaciones, de 250  $\mu\text{m}$  de ancho con 300  $\mu\text{m}$  de alto, separadas entre ellas con una distancia de 250  $\mu\text{m}$ , fue fabricada por el método de litografía blanda utilizando como molde una oblea de silicio micromecanizada, como se muestra en la Figura 3. La solución de PDMS se preparó mezclando el prepolímero y el agente curante en la proporción marcada en las especificaciones del fabricante. Para una membrana de dimensiones de 10 x 10 mm se añadieron entre 20 y 30 microlitros de PDMS al molde hasta conseguir una altura de membrana de 300  $\mu\text{m}$ . El molde con PDMS se introdujo en un horno para realizar el curado del polímero a una temperatura de 150°C durante un tiempo de 15 minutos. Pasado este tiempo se retiró el molde con PDMS del horno y la membrana de PDMS se extrajo del molde. A continuación, las perforaciones de la membrana de PDMS se rellenaron con 10 microlitros de Nafion® en forma de solución (Figura 4a), que solidificó a temperatura ambiente en 24 horas.

55 Posteriormente, las superficies de la membrana híbrida fueron oxidadas por medio de plasma durante 30 segundos utilizando un sistema *Hand-Held Laboratory Corona Treater* modelo BD-20AC de la marca *Electro-Technic Products*, para seguidamente ser ensamblada entre dos colectores de corriente basados en chips micromecanizados de silicio con micro canales para obtener la micropila de combustible, como se observa en la Figura 5. Los chips tienen la doble función de distribuir los reactivos en la pila y coleccionar los electrones liberados.

60 Ejemplo 2

#### *Micropila de combustible con membrana de electrolito polimérico híbrida y colectores de corriente en vidrio*

65 Una micro pila de combustible se fabrica con el mismo método descrito en el Ejemplo 1, excepto que los chips colectores de corriente son micromecanizados en un sustrato de vidrio.

## ES 2 336 750 A1

### Ejemplo 3

*Micropila de combustible con membrana de electrolito polimérico híbrida y colectores de corriente en polímero rígido*

5 Una micro pila de combustible se fabrica con el mismo método descrito en el Ejemplo 1, excepto que los chips colectores de corriente son realizados en un sustrato polimérico de polimetilmetacrilato (PMMA).

### Ejemplo 4

10 *Micropila de combustible con membrana de electrolito polimérico híbrida y colectores de corriente en polímero flexible*

15 Una micro pila de combustible se fabrica con el mismo método descrito en el Ejemplo 1, excepto que los chips están formados en PDMS el cual se ha dotado con una capa metálica por sputtering para permitir la conducción de corriente.

La micro pila de combustible obtenida por este método presenta características flexibles.

### Ejemplo 5

*Micropila de combustible de metanol directo con membrana de electrolito polimérico híbrida y colectores de corriente en silicio*

25 Una membrana de PDMS con una matriz de microperforaciones es fabricada por el método de litografía blanda utilizando como molde una oblea de silicio micromecanizada, como se muestra en la Figura 3. Se prepara la solución de PDMS mezclando el prepolímero y el agente curante en la proporción marcada en las especificaciones del fabricante. Para una membrana de dimensiones de 10 x 10 mm se añaden entre 20 y 30 microlitros de PDMS al molde hasta conseguir un grosor de membrana de 300  $\mu\text{m}$ . El molde con PDMS se introduce en un horno para realizar el curado del polímero a una temperatura de 150°C por un tiempo de 15 minutos. Pasado este tiempo se retira el molde con PDMS del horno y la membrana de PDMS se extrae del molde. A continuación las perforaciones de la membrana de PDMS son rellenadas con 10 microlitros de Nafion® en forma de solución (Figura 4a), que solidifica a temperatura ambiente en 24 horas.

35 Se producen tintas catalíticas a partir de una mezcla de catalizador, ionómero en solución (Nafion diluido en agua al 10%) y partículas de carbono. La mezcla es agitada por 24 horas con un agitador magnético. Una cara del electrolito de la membrana es cubierta con tinta catalítica compuesta de Pt/C (al 20% en peso, de la marca E-TEK) como catalizador de la reacción catódica, la otra cara del electrolito de la membrana es cubierta con una tinta compuesta de Pt-Ru/C (al 20% en peso, de la marca E-TEK) para la reacción en el ánodo (Figura 4b). De esta forma se obtiene un ensamblaje electrodo-membrana capaz de utilizarse en una micro pila de combustible de metanol directo.

45 Posteriormente, las superficies expuestas de PDMS de la membrana fueron oxidadas por medio de plasma durante 30 segundos utilizando un sistema *Hand-Held Laboratory Corona Treater* modelo BD-20AC de la marca *Electro-Technic Products*, para seguidamente ser ensamblada entre dos colectores de corriente basados en chips micromecanizados de silicio con micro canales para obtener la micro pila de combustible de metanol directo, como se observa en la Figura 5. Los chips tienen la doble función de distribuir los reactivos en la pila y coleccionar los electrones liberados.

### Ejemplo 6

50 *Micropila de combustible de metanol directo de catalizadores alternativos con membrana de electrolito polimérico híbrida y colectores de corriente en silicio*

55 Una micro pila de combustible se fabrica con el mismo método descrito en el Ejemplo 5, excepto que los catalizadores utilizados consisten en compuestos enzimáticos.

La micro pila de combustible obtenida por este método reduce considerablemente el coste del dispositivo al prescindir de los costosos catalizadores metálicos como Pt.

### Ejemplo 7

*Micropila de combustible de metanol directo de catalizadores alternativos con membrana de electrolito polimérico híbrida fabricada por perforación mecánica y colectores de corriente en silicio*

65 Una micro pila de combustible se fabrica con el mismo método descrito en el Ejemplo 6, excepto que el proceso de fabricación de la membrana de PDMS perforada esta basado en un proceso automático de perforación mecánica. Este método consiste en la perforación de membranas homogéneas de PDMS curado por medio de indentación a presión.

## ES 2 336 750 A1

La micro pila de combustible obtenida por este método permite reducir los costes de fabricación del dispositivo debido a que este proceso de producción de las membranas híbridas puede ser fácilmente adaptado a la producción en masa.

5

### Referencias

[1] R. **O'Hayre**, S.W. **Cha**, W. **Colella** and F.B. **Prinz**, *Fuel Cell Fundamentals*, Ed. John Wiley & Sons, New York, USA, 2006

10

[2] T. **Shimizu** *et al.*, *Journal of Power Sources* 137 (2004) 277-283

[3] S.K. **Kamarudin** *et al.*, *Journal of Power Sources* 163 (2007) 743-754

15

[4] Y.H. **Pan**, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 282-289

[5] J.G. **Liu** *et al.*, *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 288-294

20

[6] S.H. **Chan**, N.T. **Nguyen**, Z. **Xia** and Z. **Wu**, *J. Micromech. Microeng.* 15 (2005)231-236

[7] J.-Y. **Kim** *et al.*, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 432-436

[8] S.J. **Lee**, A. **Chang-Chien**, S.W. **Cha**, R. **O'Hayre**, Y.I. **Park**, Y. **Saito**, F.B. **Prinz**, *Journal of Power Sources* 112 (2002) 410-418

25

[9] J. **Yu**, P. **Cheng**, Z. **Ma**, B. **Yi**, *Journal of Power Sources* 124 (2003) 40-46

[10] K. **Shah**, W.C. **Shin**, R.S. **Besser**, *Sens. Actuators B* 97 (2004) 157-167

30

[11] J. **Yeom**, R.S. **Jayashree**, C. **Rastogi**, M.A. **Shannon**, P.J.A. **Kenis**, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 1058-1064.

[12] G.Q. **Lu** *et al.*, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 821-828

35

[13] R. **Hahn**, S. **Wagner**, A. **Schmitz**, H. **Reichl**, *Journal of Power Sources* 131 (2004) 73-78.

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Membrana de electrolito polimérico híbrida **caracterizada** porque comprende dos polímeros distintos espacialmente dispuestos de tal forma que ambos constituyen una estructura donde uno de los polímeros, que es un polímero de siloxano, hace de base perforada para que el otro polímero, que es un electrolito polimérico, se pueda distribuir en las perforaciones en forma de canales (Figura 2).

10 2. Membrana según la reivindicación 1 **caracterizada** porque el electrolito polimérico es un polímero de intercambio iónico perteneciente al grupo de los polímeros perfluorinados con cadenas terminales de ácido sulfónico y perfluorosulfónico.

15 3. Membrana según la reivindicación 1 **caracterizada** porque el polímero de siloxano es un polímero que tiene grupos siloxanos.

15 4. Membrana según la reivindicación 1 **caracterizada** porque el polímero de siloxano es el polidimetilsiloxano (PDMS) y el polímero de intercambio iónico es el Nafion.

20 5. Membrana según la reivindicación 1 **caracterizada** porque las perforaciones presentan unas dimensiones entre  $5\ \mu\text{m}$  y  $1000\ \mu\text{m}$  de ancho y están distanciadas en un rango de entre  $5\ \mu\text{m}$  y  $1000\ \mu\text{m}$ , así como tener una altura de entre  $50\ \mu\text{m}$  y  $500\ \mu\text{m}$ .

25 6. Procedimiento de fabricación de la membrana según las reivindicaciones 1 a la 5 **caracterizado** porque comprende:

25 i) una primera etapa para dotar a una membrana de polímero de siloxano de una matriz de microperforaciones (Figura 3),

30 ii) el relleno de las microperforaciones de i) con un electrolito polimérico en forma de disolución en estado líquido (Figura 4a), y

iii) oxidación con plasma de las superficies expuestas de polímero siloxano por ambos lados. (Figura 5a).

35 7. Procedimiento según la reivindicación 6 **caracterizado** porque la perforación la membrana de polímero siloxano de i) se lleva a cabo mediante un procedimiento perteneciente al siguiente grupo: litografía blanda, perforación mecánica, ataque químico o ablación, y preferentemente mediante litografía blanda.

40 8. Procedimiento según la reivindicación 6 **caracterizado** porque la etapa a) se lleva a cabo mediante de un procedimiento de litografía blanda que comprende las siguientes etapas:

a) Fabricación de un molde micromecanizado fabricado con silicio,

b) Vertido y curado del polímero siloxano sobre el molde y

45 c) Extracción del polímero del molde.

50 9. Procedimiento según la reivindicación 6 **caracterizado** porque las columnas/perforaciones del molde están definidas en un rango de entre  $5\ \mu\text{m}$  y  $1000\ \mu\text{m}$  de ancho, están distanciadas en un rango de entre  $5\ \mu\text{m}$  y  $1000\ \mu\text{m}$ , así como tienen una altura en un rango de  $50\ \mu\text{m}$  y  $500\ \mu\text{m}$ .

55 10. Procedimiento según la reivindicación 6 **caracterizado** porque el electrolito es un intercambiador protónico, la membrana se va a utilizar en una micropila de combustible y porque en el que entre la etapa ii) de relleno y iii) de oxidación se incluye una etapa de incorporación de catalizadores en la membrana por ambas caras para funcionar como ensamblaje membrana-electrodo o en una capa difusora que puede ser añadida entre la membrana y los colectores de corriente.

60 11. Uso de la membrana según las reivindicaciones 1 a la 5 en la fabricación de dispositivos de electrolitos poliméricos, como por ejemplo, las pilas de combustible, electrolizadores y pilas microbianas.

65 12. Uso de la membrana según la reivindicación 11 **caracterizado** porque comprende un polímero de intercambio iónico.

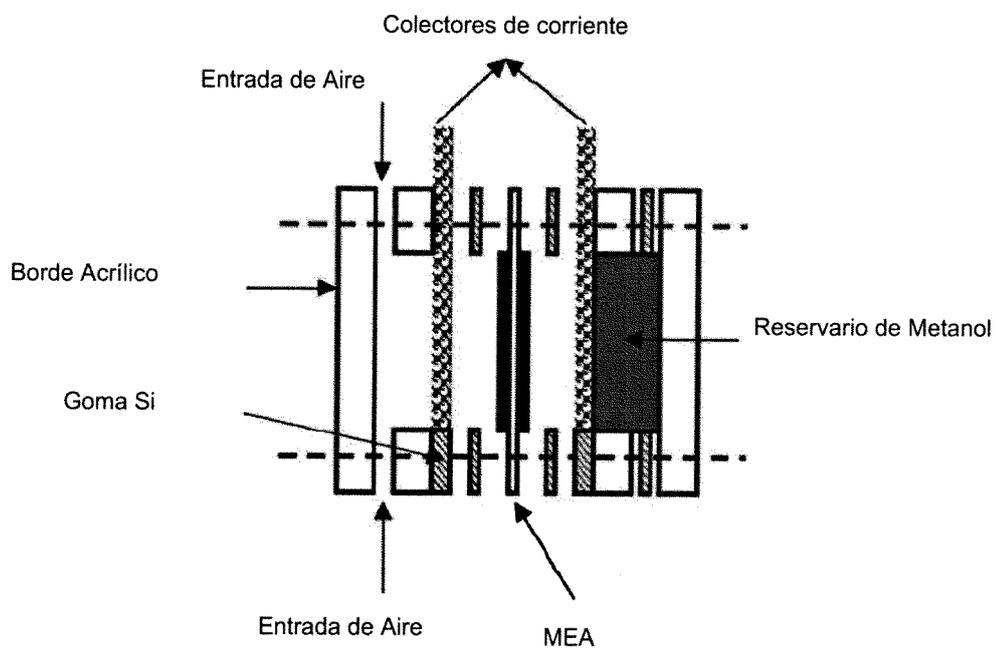


FIG. 1A

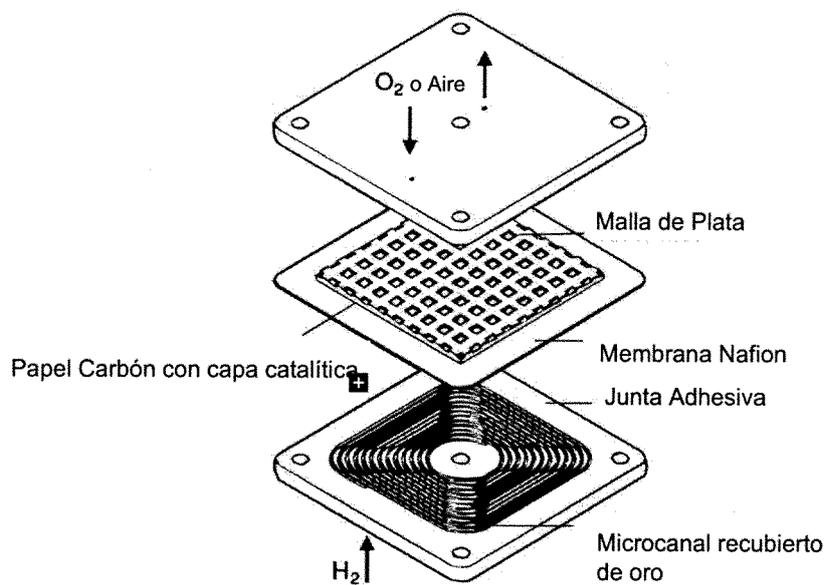


FIG. 1B

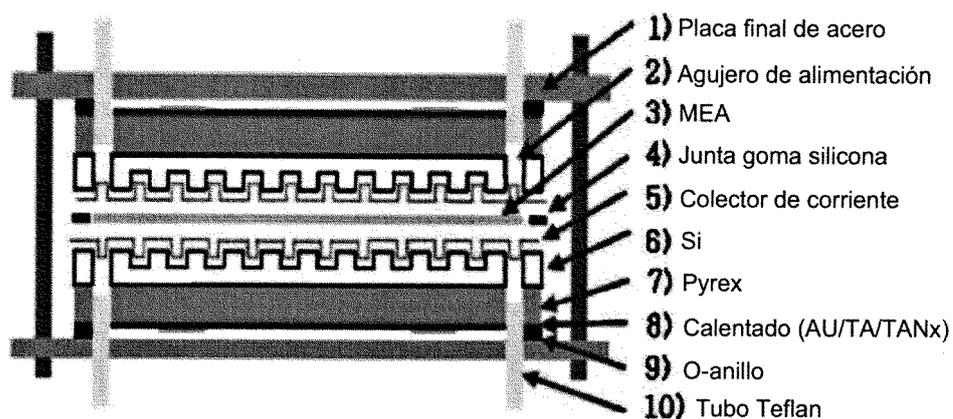


FIG. 1C

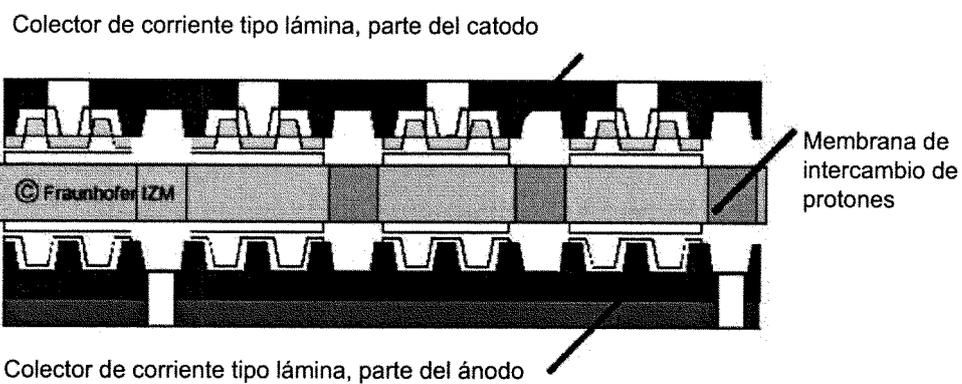


FIG. 1D

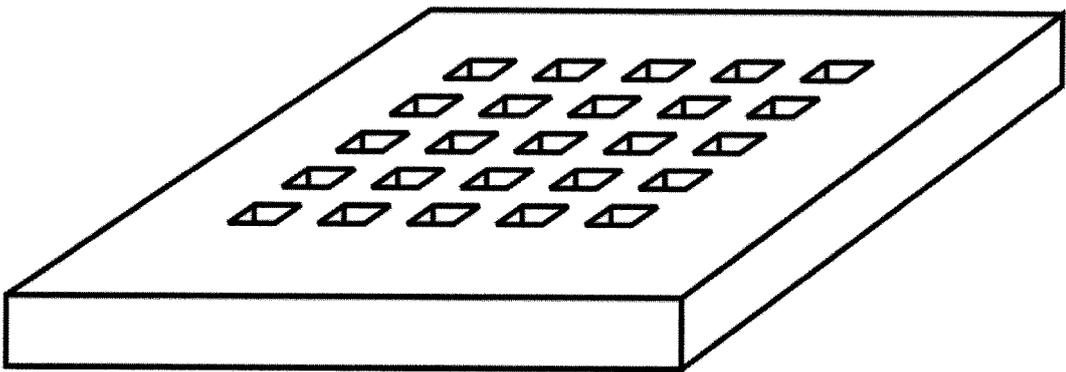


FIG. 2

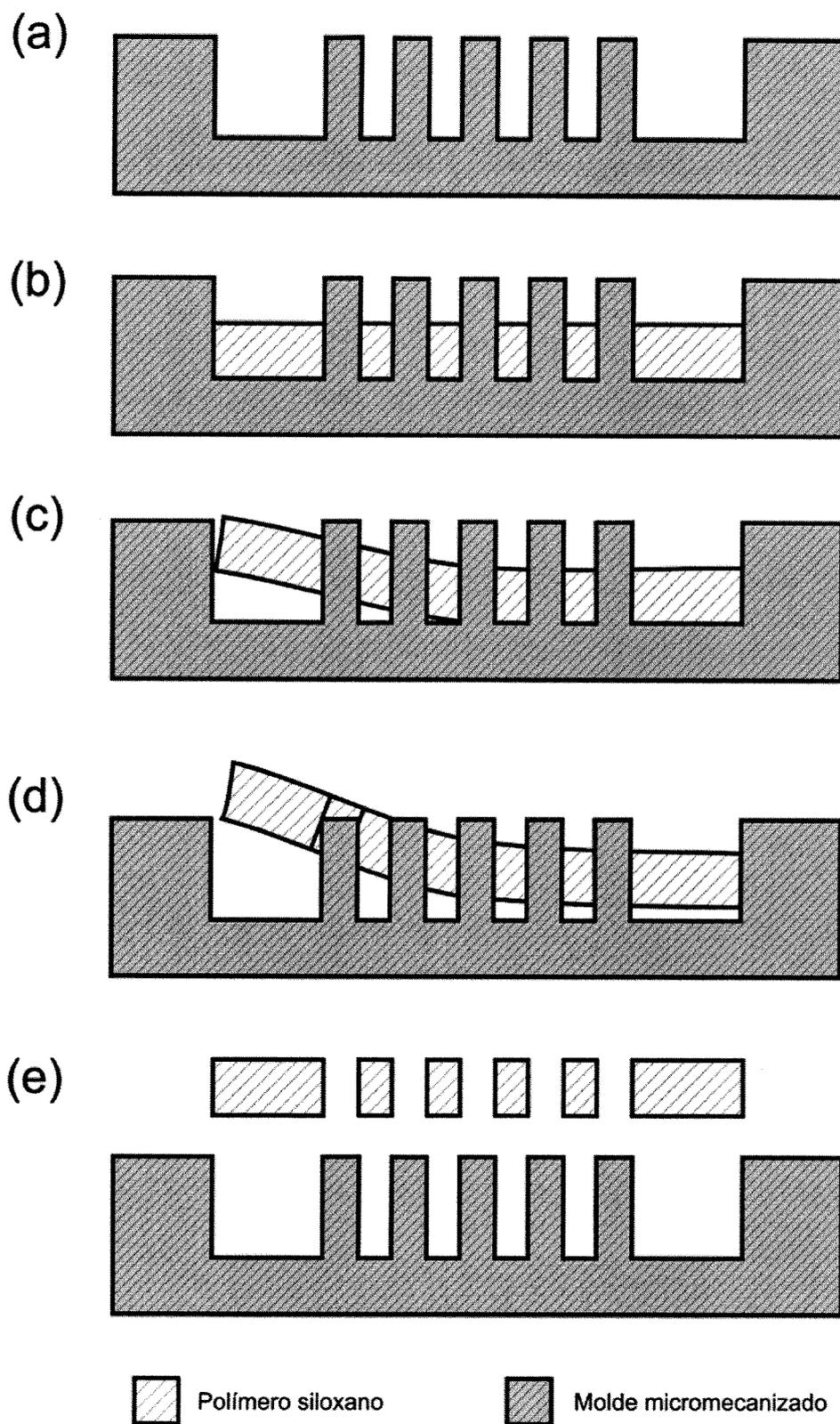


FIG. 3

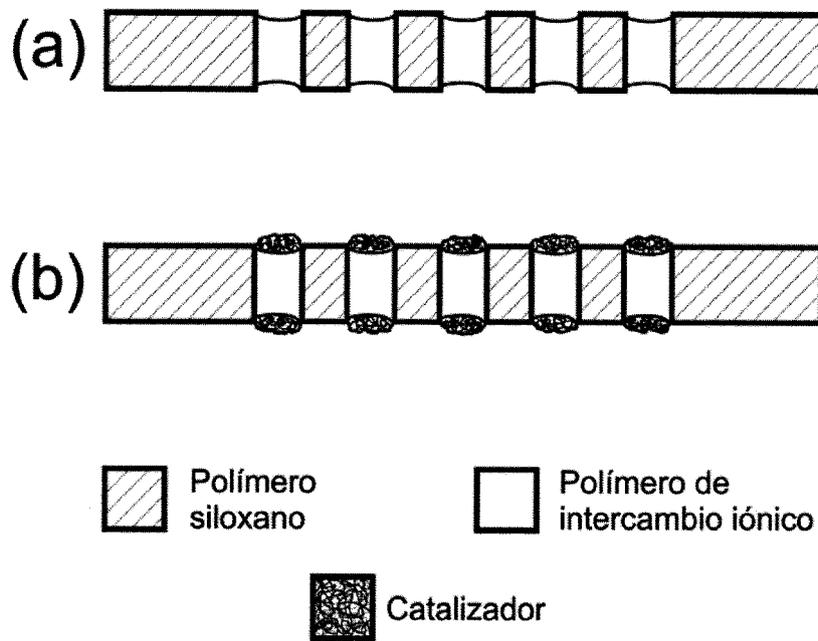


FIG. 4

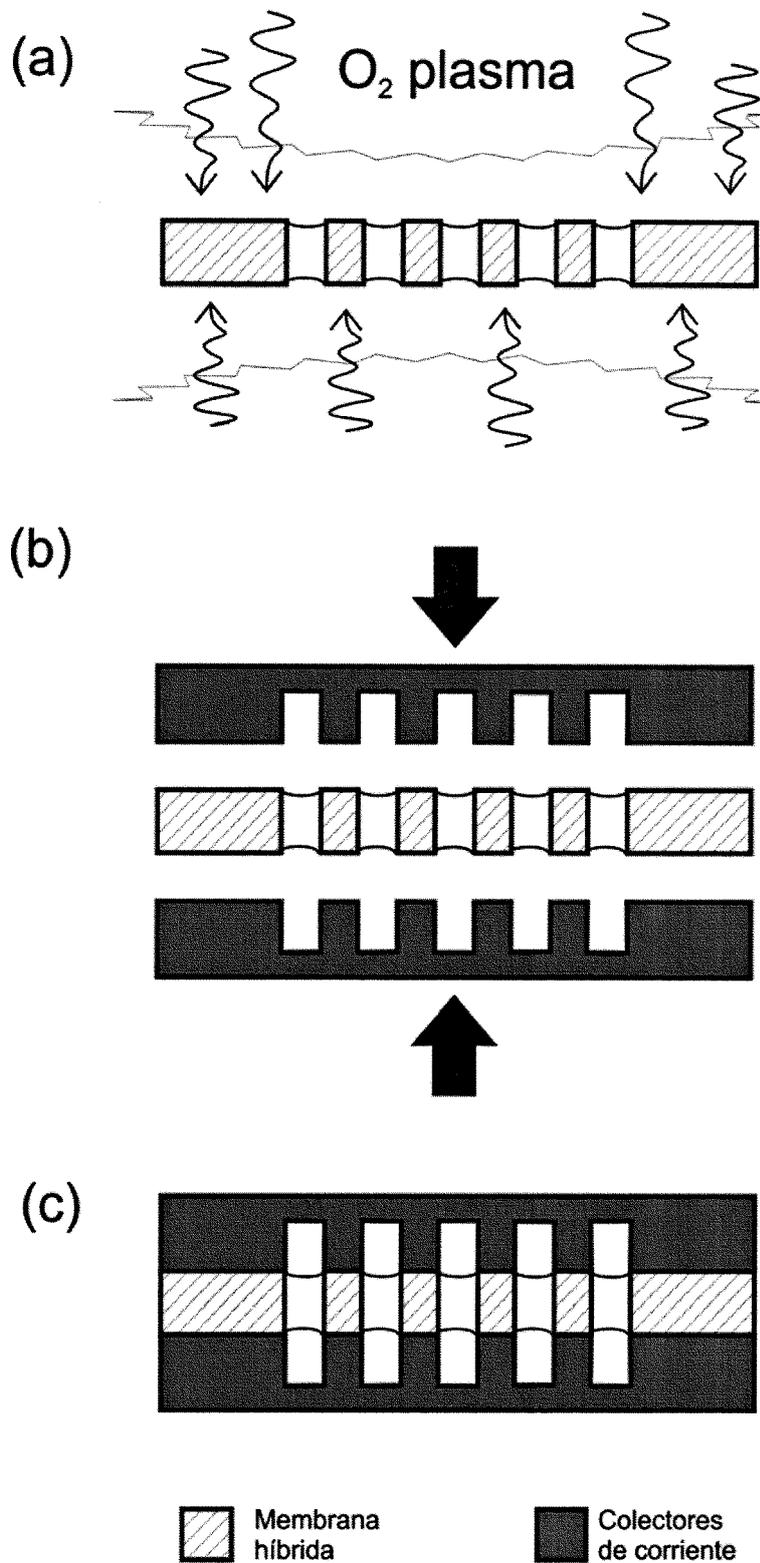


FIG. 5



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 336 750

② Nº de solicitud: 200801838

③ Fecha de presentación de la solicitud: **19.06.2008**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 1909347 A1 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI) 09.04.2008, página 3, líneas 36-52; página 5, líneas 2-9; página 6, línea 20 - página 7, línea 44; reivindicaciones 8,9,24,25; figura 1.	1-5,11,12
Y		6-10
Y	US 2006183011 A1 (MITTELSTEADT et al.) 17.08.2006, página 2, párrafos [18-20]; página 3, párrafo [37]; página 5, párrafo [51]; figura 4.	6-10
A		1-5
Y	US 2005249994 A1 (MCLEAN et al.) 10.11.2005, página 3, párrafo [49] - página 4, párrafo [71]; figuras 3b-4.	8
A		1-5
A	US 2006068258 A1 (KINOSHITA) 30.03.2006, página 2, párrafo [22] - página 4, párrafo [43]; figuras 2-4.	1-12
A	US 2006003214 A1 (KIM et al.) 05.01.2006, página 2, párrafos [19-27]; figuras 1-2.	1-12
A	US 2006234097 A1 (BOEHM et al.) 19.10.2006, todo el documento.	1-5,11,12
A	US 2007202373 A1 (HOJO et al.) 30.08.2007, página 5, párrafo [80] - página 6, párrafo [85]; página 10, párrafos [36-39,143]; figuras 1-2,9,9a.	1-5

**Categoría de los documentos citados**

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

**Fecha de realización del informe**

30.03.2010

**Examinador**

R. San Vicente Domingo

**Página**

1/5

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**H01M 8/02** (2006.01)

**H01M 8/10** (2006.01)

**C08J 5/22** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01M, C08J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.03.2010

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones 1-5,11,12	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones 6-10	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión:**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

**1. Documentos considerados:**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	EP 1909347 A1 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI)	09-04-08
D02	US 2006183011 A1 (MITTELSTEADT et al.)	17-08-06
D03	US 2005249994 A1 (MCLEAN et al.)	10-11-05
D04	US 2006068258 A1 (KINOSHITA)	30-03-06
D05	US 2006003214 A1 (KIM et al.)	05-01-06
D06	US 2006234097 A1 (BOEHM et al.)	19-10-06
D07	US 2007202373 A1 (HOJO et al.)	30-08-07

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El documento objeto del informe se refiere por un lado a una membrana híbrida de electrolito polimérico compuesta por dos polímeros distintos (Reivindicaciones 1ª a 5ª), y por otro al procedimiento de fabricación de dicha membrana (Reivindicaciones 6ª a 10ª). Asimismo se reivindican los distintos usos de la membrana polimérica (Reivindicaciones 11ª y 12ª)

La membrana tal cual está descrita en su reivindicación 1ª, comprende dos polímeros distintos donde uno de ellos, que es un polímero de siloxano, hace de base perforada para que el otro polímero, que es un electrolito polimérico, se pueda distribuir en dichas perforaciones en forma de canales.

Las reivindicaciones 2ª a 5ª, todas dependientes de la 1ª reivindicación, hacen referencia a la composición de los polímeros y a las dimensiones de las perforaciones.

El documento D01, que ha sido incluido como documento especialmente relevante, constituye el estado de la técnica más próximo a nuestra solicitud. Dicho documento D01 describe una membrana de electrolito polimérico compuesta por una lámina o base de polímero de polisiloxano con distintos poros en su superficie que serían rellenados por un electrolito polimérico fibroso. Por lo tanto entre dicho documento D01 y las reivindicación independiente 1ª no hay diferencia alguna, por lo que el objeto de la invención tal cual es descrito en dicha 1ª reivindicación carecería de novedad. Dado que el electrolito polimérico de intercambio iónico de dicho documento D01 resultaría un polímero perfluorinado con terminales de ácido sulfónico y dado que las dimensiones de los poros resultarían ser del orden de los 0'1 micrómetros o superiores, también quedarían anteceditas las reivindicaciones 2ª a 5ª en cuanto a su novedad con este documento D01. Asimismo podríamos decir lo mismo en cuanto a la novedad de las reivindicaciones independientes 11ª y 12ª, referidas al uso de dicha membrana en dispositivos como pilas de combustible y a la composición de la membrana con un polímero de intercambio iónico, y que quedarían anteceditas en cuanto a su novedad a la vista del párrafo 56 del documento D01.

En lo que respecta a la reivindicación independiente 6ª referida al procedimiento de fabricación de la membrana, podríamos decir que carecería de actividad inventiva a la vista de los documentos D01 y D02, ya que una vez anticipada la membrana con el documento D01, sería muy evidente el que se pudiese fabricar dicha membrana tal y como se explica en la reivindicación 6ª, a la vista del método de producción de membranas desarrollado en el documento D02 y basado primero en dotar a una membrana de soporte cerámico con una serie de perforaciones, después en rellenar dichas perforaciones con un electrolito sólido en forma de disolución, y adicionalmente en dotar a la lámina que hace de base o sustrato de un proceso de oxidación electroquímica tanto en la superficie superior como en la inferior.

Por otro lado, la actividad inventiva de la reivindicación 7ª dependiente de la 6ª también se cuestionaría combinando dichos documentos D01 y D02 junto con el D03. En este último documento se enuncian distintos métodos de perforación de una membrana como son la litografía, la perforación mecánica o el ataque químico, todas ellas técnicas bien conocidas por otro lado, y por lo tanto obvias para un experto en la materia. Asimismo y a partir de dicho documento D03 resultaría también una técnica bien conocida el procedimiento de litografía blanda descrito en la reivindicación 8ª.

Hoja adicional

Análogamente quedaría cuestionada la actividad inventiva de las reivindicaciones 9ª y 10ª, dependientes de la 6ª, combinando los documentos D01 y D02. Por un lado, el procedimiento para dotar a las perforaciones del molde con las dimensiones del orden de micrómetros descrito en la reivindicación 9ª resultaría una ejecución obvia a partir de las propias características de la membrana, y por otro la incorporación de catalizadores en el uso de la membrana en una micro pila de combustible en dicho proceso de fabricación, también resultaría una técnica muy divulgada en el estado de la técnica, y por lo tanto quedaría cuestionada la actividad inventiva de la reivindicación 10ª.

Por último los documentos D04 a D07 todos ellos membranas poliméricas con una base o sustrato distinto del polímero de siloxano, pero todas ellas con poros o canales en su superficie, pertenecerían al estado de la técnica general.

Por lo tanto se podría concluir que la patentabilidad de la presente solicitud de invención tal como se ha explicado anteriormente se vería totalmente cuestionada.