



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 350**

51 Int. Cl.:
H01M 8/10 (2006.01)
H01M 8/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07301505 .9**
96 Fecha de presentación : **29.10.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1926170**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.05.2008**

54 Título: **Material de electrolito de silicio para pila de combustible, procedimiento para su realización y pila de combustible que utiliza dicho material.**

30 Prioridad: **13.11.2006 FR 06 54858**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.05.2011

73 Titular/es: **Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives
Batiment D "Le Ponant"
25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es: **Martin, Steve;
Plissonnier, Marc;
Faucherand, Pascal y
Jodin, Lucie**

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 359 350 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

Material de electrolito de silicio para pila de combustible, procedimiento para su realización y pila de combustible que utiliza dicho material.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un material destinado a constituir el electrolito de una pila de combustible. Este material presenta una matriz que comprende carbono (C), flúor (F), oxígeno (O) e hidrógeno (H), y silicio (Si).

10 El material objeto de la presente invención permite mejorar los rendimientos del electrolito que compone y, por lo tanto, de la pila de combustible, que integra dicho electrolito.

15 **Estado anterior de la técnica**

Una de las aplicaciones buscada actualmente de las pilas de combustibles consiste en alimentar un aparato electrónico portátil, tal como un ordenador o un teléfono móvil. Estas aplicaciones se califican frecuentemente de "nómadas" puesto que el aparato con su pila de combustible debe ser transportable. Aparece por lo tanto importante reducir las dimensiones y la masa de dicha pila, conservando, incluso mejorando, sus rendimientos eléctricos. Para conciliar la reducción de sus dimensiones con el aumento de sus rendimientos eléctricos, se busca actualmente aumentar sustancialmente la superficie "activa" o real de los compuestos activos de esta pila de combustible.

20 La figura 1 ilustra una pila de combustible de la técnica anterior vista en sección. De manera conocida, dicha pila de combustible comprende un sustrato de cerámica 101, grueso de varios centenares de micrómetros, en el que se deposita una capa de cerámica porosa 102. La capa de cerámica 102 es porosa al dihidrógeno (H₂) gaseoso llevado por unos canales de aprovisionamiento 105 en la interfaz entre un cátodo 103 planar y el ánodo 104 planar correspondiente.

30 Este tipo de pilas de combustible se califican de pila con membrana intercambiadora de protones (de la expresión anglosajona "*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*"), puesto que comprende una membrana que forma el electrolito 106 realizado en un material un buen conductor protónico.

35 Para favorecer las semi-reacciones de oxidación y de reducción que se producen en la pila, resulta necesario en efecto que este electrolito presente una conducción de los protones (H⁺) elevada.

40 Tal como se muestra en la figura 1, los electrodos 103 y 104 así como el electrolito 106 presentan una forma sustancialmente plana. Ahora bien, la superficie de la interfaz entre los electrodos y el electrolito determina directamente las cantidades de agentes reactivos utilizados, y por lo tanto la potencia eléctrica suministrada por la pila. Es por eso que se busca aumentar la superficie de esta interfaz entre los electrodos y el electrolito conductor protónico.

45 Sin embargo, teniendo en cuenta la necesaria limitación del volumen de la pila, los relieves o rugosidades que se desea formar en la interfaz entre los electrodos imponen una gran precisión en el depósito del electrolito, con el fin de formar unos depósitos conformes, es decir que siguen la topografía del soporte de cerámica porosa. Dichos depósitos conformes permiten conservar en efecto la geometría de los relieves desarrollados sobre el soporte. Esto asegura así la continuidad eléctrica de los electrodos y del electrolito membranario.

50 Por otro lado, la membrana electrolítica debe presentar una conducción protónica elevada, resistiendo al mismo tiempo, química y mecánicamente, al agua y a los disolventes usados durante la fabricación de la pila de combustible.

55 Entre los materiales de la técnica anterior susceptibles de constituir un electrolito, se puede citar el Nafion[®] (descrito por ejemplo en la patente US n° 3.692.569), nombre comercial que designa un polímero carbofluorado, es decir una estructura orgánica en la que los átomos de hidrógeno asociados a los átomos de carbono han sido sustituidos por unos átomos de flúor. Más precisamente, el Nafion[®] está constituido por un polímero formado por unas cadenas fluoradas flexibles en las que se implantan de manera estadística unos grupos ácidos. El Nafion[®] forma una membrana sulfonada, tal como se desprende por ejemplo de la solicitud de patente US n° 3.692.569.

60 En principio, una membrana electrolítica intercambiadora de protones comprende una matriz hidrófoba y unas zonas hidrófilas repartidas de manera discreta en esta matriz. En la medida en la que esta matriz forma un tipo de armazón para la membrana, a veces, se denomina esqueleto.

65 Esta matriz o esqueleto está compuesta por zonas amorfas y por regiones cristalinas que presentan un carácter hidrófobo. El esqueleto carbofluorado que forma el armazón de la membrana le confiere la hidrofobicidad de esta matriz. Las zonas hidrófilas son por su parte, de naturaleza ácida, es decir que comprenden una o varias funciones ácido. En general, tal como se muestra en la figura 2A, las funciones ácido son de tipo SO₃H.

5 Durante el funcionamiento de la pila, teniendo en cuenta la hidrofobicidad de la matriz, las moléculas de agua puestas en contacto con la membrana electrolítica se concentran en las zonas hidrófilas en la proximidad de los grupos ácidos de este electrolito. Así, las moléculas de agua pueden disociar estos grupos ácidos, es decir soltar sus protones, los cuales pueden entonces circular libremente en el electrolito membranario. El Nafion[®] constituye así un electrolito que presenta una buena conductividad protónica, es decir una conductividad superior a 10 mS/cm.

10 Sin embargo, el Nafion[®] se deposita por vía líquida, y por lo tanto se extiende totalmente sobre el sustrato y cubre cualquier relieve o rugosidad de éste. Se consigue así un depósito denominado "no conforme", puesto que el electrolito no reproduce los relieves del soporte subyacente, lo cual limita la superficie activa de intercambio, y por lo tanto la potencia eléctrica de la pila de combustible.

15 Además, el procedimiento de depósito del electrolito Nafion[®] utilizado actualmente impone el depósito de un espesor mínimo de Nafion[®] de algunas decenas de micrómetros. Por consiguiente, dicho espesor mínimo es incompatible con la realización de una membrana que presenta una gran superficie, es decir numerosos relieves.

20 Por otra parte, el Nafion[®] es relativamente sensible al agua y a los disolventes utilizados durante la fabricación de la pila de combustible. Esta baja resistencia química necesita unas precauciones particulares para evitar que los grupos ácidos de este material se disuelvan prematuramente durante la fabricación de la pila, por lo tanto antes de su utilización.

25 Se han utilizado otros materiales para realizar un electrolito para pila de combustible apta para conducir los protones. Así, el artículo titulado "*New Ultra-Thin Fluorinated Cation Exchange Film Prepared by Plasma Polymerization*" Z. OGUMI, Y. UCHIMOTO, Z. TAKEHARA y extraído del Journal de la Société d'Électrochimie n° 137 (1990), p. 3319-3320, describe un material electrolítico que permite realizar una membrana relativamente delgada de aproximadamente 1 µm de espesor (p. 3320). Sin embargo, este material electrolítico resultó ser un conductor protónico mediocre, puesto que presenta una conductividad de 0,01 mS/cm.

30 El documento US 2005/113547 describe un polímero que comprende carbono, flúor, oxígeno, hidrógeno y silicio, que puede servir de membrana en una pila de combustible y obtenido mediante copolimerización.

35 El documento US n° 4.533.369 describe una membrana de politetrafluoroetileno impregnada de dimetilsiloxano y después sometida al plasma, que presenta una permeabilidad al gas. La silicona reticulada se encuentra en forma de una capa fina depositada sobre una cara de la membrana que, por otro lado, no está destinada a una pila de combustible.

40 El documento EP 1 455 230 A2 describe la obtención mediante copolimerización de películas poliméricas a base de carbono, de flúor, de oxígeno, de hidrógeno y de silicio. Estos polímeros se utilizan en unas composiciones fotosensibles pero no en el contexto de las pilas de combustible.

El documento EP 1 020 489 A1 describe unas membranas para pilas de combustible recubiertas, mediante polimerización por plasma, de una capa delgada de un polímero reticulado rico en funciones ácido.

45 El objeto de la presente invención se refiere por lo tanto a un material electrolítico que sea buen conductor protónico, y que no sea demasiado sensible al procedimiento de fabricación de la pila. El objeto de la invención se refiere asimismo a un procedimiento de fabricación de dicho material cuya velocidad de depósito no sea demasiado limitada.

50 Exposición de la invención

55 La presente invención se refiere por lo tanto a un material electrolítico cuya conductividad protónica es elevada y típicamente superior a 10 mS/cm, cuya velocidad de depósito es grande, es decir superior a 2 µm/h, y que resiste al agua y a los disolventes utilizados durante la fabricación de la pila. Además, el material electrolítico objeto de la presente invención permite realizar unos depósitos muy finos conformes con el relieve subyacente.

El material objeto de la invención está destinado a formar un electrolito de pila de combustible. Este material presenta una matriz hidrófoba que comprende carbono, flúor, oxígeno e hidrógeno. Según la invención, esta matriz comprende además silicio.

60 Según la invención, este electrolito presenta una relación entre el porcentaje atómico en silicio y la suma de los porcentajes atómicos en carbono y en flúor comprendida entre 10^{-3} y 10^{-1} , preferentemente entre $5 \cdot 10^{-3}$ y $5 \cdot 10^{-2}$ o entre 10^{-3} y 10^{-2} .

65 Según las reglas de la técnica, la incorporación de silicio es muy desaconsejable. Así, la incorporación de silicio reduciría, por un lado la hidrofobicidad de la matriz y, aumentaría por otro lado su índice de reticulación, limitando así

la capacidad de dicho electrolito para absorber agua. Así, se esperaría más bien una disminución de la conductividad protónica y una degradación de sus resistencias química y sobre todo mecánica.

5 Sin embargo, de manera sorprendente, dicho material electrolítico que incorpora silicio permite obtener unas membranas de pilas de combustible que presentan unas resistencias química y mecánica superiores, una conductividad protónica elevada, una aptitud para un depósito fino, conforme y rápido, es decir, de cadencia de producción relativamente elevada.

10 Además, dicha proporción de silicio en la matriz permite constituir un material que forma un electrolito rentable en términos de conductividad protónica, de fineza de depósito, de conformidad con los relieves, de resistencias mecánica y química, y de cadencia de producción.

15 En la práctica, los átomos de silicio pueden formar unos puentes en el seno de la matriz, perteneciendo estos puentes al grupo que comprende los grupos silicio-silicio (-Si-Si-), silicio-oxígeno-silicio (-Si-O-Si-), silicio-oxígeno-carbono (-Si-O-C-), y silicio-carbono (-Si-C-).

En otras palabras, los átomos de silicio forman unos enlaces en la matriz, de manera aislada o combinada con unos átomos de oxígeno y/o de carbono.

20 Ventajosamente, la matriz puede ser funcionalizada por unos grupos ácidos.

Dicho material es por lo tanto susceptible, cuando se pone en presencia de agua durante el funcionamiento de la pila de combustible, de liberar y de conducir los protones (H^+) que proceden de estos grupos ácidos.

25 De manera práctica, estos grupos ácidos pueden ser seleccionados de entre los grupos sulfónico (-SO₂OH), carboxílico (-COOH) y fosfónico (-PO(OH)₂).

30 Dichos grupos ácidos pueden ser implantados en la matriz del material por medio de procedimientos demostrados. Además, dichos grupos ácidos son aptos para liberar sus protones en cuanto se ponen en presencia de agua a temperatura ambiente.

En la práctica, el material de la invención puede presentar una estructura seleccionada de entre el grupo constituido por los vidrios orgánicos, los cristales, los polímeros, los vidrios y las cerámicas.

35 En otras palabras, la presente invención permite realizar unos materiales electrolíticos que poseen diversas estructuras moleculares. La estructura molecular puede entonces ser seleccionada según la aplicación buscada.

40 Por otra parte, la presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un material destinado a formar un electrolito para pila de combustible, presentando el material una matriz que comprende carbono, flúor, oxígeno e hidrógeno. Según la invención, este procedimiento comprende las etapas que consisten en:

- introducir un precursor gaseoso compuesto por silicio en un recinto de depósito químico en fase vapor asistido por plasma;

45 - introducir en el recinto un precursor carbofluorado, tal como, por ejemplo, octafluorobuteno (C₄F₈) o C₂F₄;

- introducir en el recinto un gas portador, y por ejemplo helio (He);

50 - introducir en el recinto vapor de agua (H₂O);

- generar un plasma en el recinto.

55 En la práctica, el precursor gaseoso utilizado se selecciona de entre el grupo constituido por los compuestos organosilíceos hemametildisiloxano (HMDSO), el tetraetilortosilicato (TEOS), el octametilciclotetrasiloxano (OMCTSO), el tetrametilsilano (TMS), así como el compuesto inorgánico tetrahidruro de silicio (SiH₄). Dicho precursor silíceo permite añadir unos átomos de silicio en la matriz del material objeto de la invención.

Según una forma de realización del procedimiento objeto de la invención:

60 - el caudal de precursor gaseoso puede estar comprendido entre 1 cm³/s y 1.000 cm³/s;

- el caudal del precursor carbofluorado puede estar comprendido entre 1 cm³/s y 1.000 cm³/s;

- el caudal del gas portador puede estar comprendido entre 1 cm³/s y 500 cm³/s;

65 - el caudal de vapor de agua puede estar comprendido entre 1 cm³/s y 1.000 cm³/s;

- el recinto puede estar dispuesto bajo una presión comprendida entre 0,1 mbar y 5 mbar;
- el plasma puede ser excitado mediante unas descargas capacitivas cuya potencia está comprendida entre 5 W y 500 W.

Dichas cantidades de agentes reactivos y dichos parámetros de plasma permiten depositar un material de acuerdo con a la presente invención y, en particular que comprende una proporción de silicio característica de la invención.

Por otra parte, la invención se refiere a una pila de combustible que comprende un apilamiento que comprende un soporte de cerámica porosa al hidrógeno, una película que forma un colector anódico, total o parcialmente recubierto por una membrana electrolítica realizada en un material tal como se ha expuesto anteriormente, así como una película que forma un colector catódico.

Dicha pila de combustible presenta por lo tanto unos rendimientos eléctricos mejorados para un volumen parecido.

En la práctica, la membrana electrolítica de esta pila puede poseer un espesor comprendido entre 1 nm y 10 μ m.

Según una forma de realización ventajosa de la invención, el soporte puede presentar numerosas rugosidades y la membrana electrolítica es conforme con estas rugosidades.

Por conforme, se designa un depósito cuya forma reproduce fielmente el relieve del soporte subyacente. En otras palabras, se trata de un depósito que posee un espesor sustancialmente constante. Así, el material objeto de la presente invención permite realizar unas pilas de combustible cuyas membranas electrolíticas son finas y conformes con el relieve del sustrato. Dichas pilas presentan por lo tanto una superficie activa maximizada.

En la práctica, la relación entre la superficie real de la membrana electrolítica y la superficie proyectada de la membrana sobre un plano es superior a 2, y preferentemente superior a 5.

Dicha pila de combustible presenta por lo tanto una superficie activa importante apta para favorecer los intercambios entre ánodo y cátodo. Esta pila de combustible presenta por lo tanto una compacidad elevada.

Ventajosamente, la conductividad protónica de este electrolito está comprendida entre 10 mS/cm y 500 mS/cm.

Una pila de combustible que presenta dicha conductividad protónica posee por lo tanto una potencia eléctrica mejorada.

Breve descripción de las figuras

La forma en la que se puede realizar la invención y las ventajas que se desprenden de ella se pondrán asimismo claramente de manifiesto a partir de los ejemplos de realización siguientes, dados a título indicativo y no limitativo, con el apoyo de las figuras adjuntas, en las que:

La figura 1 es una representación esquemática en sección de una pila de combustible de la técnica anterior. Esta figura ya se ha descrito en relación con el estado anterior de la técnica.

La figura 2A es una representación esquemática de un material electrolítico de la técnica anterior. Esta figura ya se ha descrito en relación con el estado del estado anterior de la técnica.

La figura 2B es una representación esquemática de un material electrolítico de acuerdo con la presente invención.

La figura 3 es una representación esquemática en sección de una pila de combustible de acuerdo con la presente invención.

La figura 4 es un diagrama obtenido mediante espectroscopía infrarroja y que ilustra ciertas características estructurales del material objeto de la invención.

La figura 5 es un diagrama obtenido mediante espectroscopía de impedancia que ilustra las conductividades protónicas de tres materiales de acuerdo con la presente invención.

Modos de realización de la invención

La figura 2B ilustra, a la escala de 3 μ m, la estructura del material objeto de la presente invención. De acuerdo con la invención, este material presenta una matriz 203 que comprende carbono (C), flúor (F), oxígeno (O) e hidrógeno (H). Tal como se ha expuesto anteriormente, esta matriz forma la estructura de una membrana electrolítica y se por lo tanto denomina asimismo esqueleto.

Tal como se muestra en la figura 2B, esta matriz comprende además silicio (Si), presente en forma de puentes o derivaciones constituidos por unos grupos silicio-silicio (-Si-Si-), silicio-oxígeno-silicio (-Si-O-Si-) y/o silicio-oxígeno-carbono (-Si-O-C-) y/o silicio-carbono (-Si-C-). Estos puentes forman por definición unos enlaces en la matriz y en particular entre las diferentes fibras, ilustradas por la figura 2B, que constituyen esta matriz.

En el ejemplo de la figura 2B, los átomos de silicio representan 1% de la suma de la cantidad de átomos de carbono y de flúor presentes en la matriz 203. Así, la relación entre el porcentaje atómico de silicio contenido en la matriz 203 y la suma de los porcentajes atómicos en carbono y en flúor es de 0,01, es decir $1 \cdot 10^{-2}$.

Por otra parte, tal como lo muestra asimismo la figura 2B, la matriz 203 posee unos grupos ácidos simbolizados por los protones H^+ unidos a la matriz 203. De acuerdo con la invención, estos grupos ácidos susceptibles de liberar estos protones se seleccionan de entre los grupos sulfónico (-SO₂OH), carboxílico (-COOH) y fosfónico (-PO(OH)₂).

Así, cuando la membrana electrolítica constituida por un material de acuerdo con la invención se pone en contacto con agua, estos grupos ácidos son aptos para liberar unos protones, lo cual determina la conductividad protónica de la membrana y, por lo tanto, los rendimientos eléctricos de la pila de combustible.

La figura 3 ilustra una pila de combustible de acuerdo con la invención, cuyo electrolito está constituido por el material objeto de la invención.

Al igual que las pilas de combustible de la técnica anterior, esta pila de combustible comprende un apilamiento dispuesto sobre un sustrato de cerámica 301 que presenta un espesor de varios centenares de micrómetros, en este caso 600 μm . Este apilamiento comprende un soporte de cerámica porosa al hidrógeno 302 recubierto por una película 302 que forma el colector anódico, cuyo polo está anotado "+". El hidrógeno es conducido por medio de canales 305 practicados en el sustrato de cerámica 301.

El soporte puede ser, de manera general, un soporte rígido (por ejemplo un sustrato de silicio) o no (por ejemplo una película de PET: polietilentereftalato).

Este colector anódico está unido al polo "+" de la pila y está recubierto totalmente por una membrana electrolítica 306 realizada en un material de acuerdo con la invención. Además, igual que la pila de la técnica anterior ilustrada por la figura 1, la membrana electrolítica 306 está recubierta por una película que forma el colector catódico, cuyo polo está anotado "-".

Tal como lo muestra la comparación entre las figuras 1 y 3, a la diferencia de la pila de combustible de la técnica anterior ilustrada por la figura 1, la pila de combustible objeto de la invención presenta una cierta cantidad de rugosidades, en este caso tres contactos situados en el plano de sección. Estas rugosidades forman tantos relieves destinados a aumentar la superficie real activa de la membrana electrolítica y por lo tanto a mejorar los rendimientos eléctricos de la pila sin aumentar su volumen global.

En realidad, la relación entre la superficie real de esta membrana y su superficie aparente, es decir la superficie proyectada en un plano horizontal es mucho más elevada que en el caso de la figura 1, en la que la membrana electrolítica 106 es totalmente plana. En efecto, en proyección sobre un plano horizontal, las membranas electrolíticas 106 y 306 presentan la misma superficie aparente en el caso en el que las dos pilas presentan unas dimensiones parecidas. Por el contrario, provista de sus relieves, la membrana electrolítica 306 presenta una superficie real muy superior a la superficie de la membrana plana 106. La relación entre superficie real y superficie aparente es en este caso próxima a 2.

Dicha estructura "rugosa" es posible gracias a la aptitud del material de la presente invención para formar un depósito conforme, es decir un depósito de pequeño espesor que reproduce el relieve subyacente sobre el que se deposita. En este caso, la membrana 306 presenta un espesor de 1 μm , lo cual es muy inferior a los espesores de las membranas de la técnica anterior para una conductividad protónica análoga.

En efecto, el electrolito 306 de la pila de combustible ilustrado por la figura 3 presenta una conductividad de varias decenas de mS/cm.

Así, los rendimientos eléctricos de la pila ilustrada por la figura 3 compuesta por un vidrio orgánico conductor protónico conforme han aumentado de manera muy sustancial. Estos rendimientos eléctricos se evalúan en potencia suministrada aplicada a la superficie aparente de la membrana.

Por otra parte, el material de la invención permite asimismo aumentar los rendimientos eléctricos de una pila de combustible, en la medida en la que puede ser depositado según un espesor reducido. En efecto, dicha reducción de espesor permite, para una misma resistividad, reducir la resistencia interna del electrolito conductor protónico. Ahora bien, el espesor de la membrana electrolítica constituida por un material de acuerdo con la invención puede ser controlado, micrómetro más o menos, lo cual conduce a unos espesores de membrana cien veces inferiores a

los espesores de las membranas de la técnica anterior. Por consiguiente, la membrana electrolítica 306 presenta una resistencia interna muy inferior, por lo tanto una conductividad superior a la que presenta la membrana electrolítica 106.

5 La figura 4 es un diagrama obtenido mediante espectroscopia infrarroja en el que se demuestran los grupos característicos de la matriz del material de acuerdo con la invención. Las curvas de la figura 4 representan respectivamente las relaciones $R=10^{-1}$, 10^{-2} y 10^{-3} entre los átomos de silicio, por un lado, y los de carbono y de flúor, por el otro. La relación R vale por lo tanto $N_{Si} / (N_C + N_F)$, siendo N la cantidad de átomos.

10 Se observa de esta forma que los dos primeros picos para unas cantidades de ondas situados respectivamente alrededor de 750 cm^{-1} y 1.100 cm^{-1} corresponden a los puentes compuestos por silicio, a saber respectivamente -Si-C- y -Si-O-. El eje de las ordenadas está graduado según una unidad arbitraria.

15 Los espectros infrarrojos revelan asimismo un pico que corresponde a la cantidad de ondas 1.750 cm^{-1} indicando la presencia de los grupos carboxílicos (COOH) implantados para funcionalizar la matriz del material objeto de la presente invención.

20 La figura 5 representa un diagrama en el que se representa la medición de conductividad obtenida mediante espectroscopía de impedancia realizada en unas membranas electrolíticas constituidas por materiales que presentan respectivamente unas relaciones atómicas $R=10^{-1}$, 10^{-2} , 10^{-3} . Las conductividades son respectivamente de 5 mS/cm, 25 mS/cm y 120 mS/cm.

25 Por otra parte, unos experimentos han permitido establecer la resistencia química de las membranas electrolíticas constituidas por un material de acuerdo con la invención. Así, dos membranas, una sin silicio ($R=0$) y la otra sílicea ($R=1$) han sido introducidas en un baño de agua desmineralizada durante 30 min. Después de esta inmersión, se ha constatado que las membranas sin silicio se habían destruido al 90%, mientras que las membranas síliceas presentaban una estructura inalterada.

30 El análisis cruzado de las mediciones de conductividad y de resistencia al agua demuestra una relación R óptima estimada entre 5.10^{-3} y 5.10^{-2} , permitiendo obtener una buena resistencia química conservando al mismo tiempo una conductividad correcta ($> 25\text{ mS/cm}$).

35 Esta propiedad constituye así una ventaja importante, puesto que dichas membranas síliceas son aptas para resistir química y/o mecánicamente al agua utilizada en el procedimiento de fabricación de una pila de combustible. Además, las membranas síliceas son asimismo aptas para resistir a otros disolventes nefastos para las membranas sin silicio.

40 Para fabricar dicho material, el procedimiento consiste en introducir un precursor gaseoso compuesto por silicio (Si) en un recinto de depósito químico en fase vapor asistido por plasma. De manera concomitante, se introduce en este recinto octafluorobuteno (C_4F_8), helio (He) y vapor de agua (H_2O). Se podría sin embargo utilizar otro carbofluorado, tal como el C_2F_4 , así como otro gas portador, tal como el argón o el hidrógeno. Los caudales de estos gases son del orden de algunos centenares de cm^3/s . Con estos gases, se genera entonces un plasma a baja presión, excitado por unas descargas capacitivas cuya frecuencia de ondas radio es de 13,56 MHz (este valor está impuesto por las normas de compatibilidad electromagnética). Se pueden utilizar sin embargo otros tipos de excitación plasma, tales como las bajas frecuencias (de 10 kHz a 400 kHz), o las microondas (2,45 GHz).

45 Se consigue así depositar un electrolito en forma membranaria conforme con el relieve del soporte cerámico subyacente con una velocidad de depósito industrial de aproximadamente $2\text{ }\mu\text{m/h}$. Conociendo la velocidad de depósito del electrolito, se puede controlar de manera precisa el espesor total de la membrana conforme ajustando la duración de depósito bajo plasma. Esta velocidad se podrá elevar a $5\text{ }\mu\text{m/h}$ aumentando la densidad de potencia del plasma.

50 Tal cadencia de producción permite producir el material de la presente invención según una cadencia industrial, y por lo tanto compatible con las aplicaciones previstas para las pilas de combustible nómadas.

55 Por otra parte, tal como se ha indicado anteriormente, la texturación de la superficie del soporte de cerámica porosa puede ser regular o irregular, incluso completamente aleatoria. Sea cual sea el relieve seleccionado, el procedimiento descrito anteriormente permite realizar un depósito conforme de un material que forma un electrolito conductor protónico.

60

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la realización de un material destinado a constituir un electrolito (306) para pila de combustible, presentando dicho material una matriz que comprende carbono, flúor, oxígeno, hidrógeno y silicio, caracterizado porque comprende las etapas que consisten:
- en introducir un precursor gaseoso compuesto por silicio en un recinto de depósito químico en fase vapor asistido por plasma
- 10 - en introducir en el recinto un precursor carbofluorado;
- en introducir en el recinto un gas portador;
- 15 - en introducir en el recinto vapor de agua;
- en generar un plasma en el recinto después de la introducción de estos diferentes compuestos.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el precursor carbofluorado se selecciona de entre el grupo constituido por el C_4F_8 y el C_2F_4 .
- 25 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el precursor compuesto por silicio se selecciona de entre el grupo constituido por los compuestos organosilíceos hexametildisiloxano (HMDSO), el tetraetilortosilicato (TEOS), el octametilciclotetrasiloxano (OMCTSO), el tetrametilsilano (TMS), así como el compuesto inorgánico tetrahidruro de silicio (SiH_4).
- 30 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque:
- el caudal de dicho precursor gaseoso está comprendido entre $1\text{ cm}^3/\text{s}$ y $1.000\text{ cm}^3/\text{s}$;
- 35 - el caudal del precursor carbofluorado está comprendido entre $1\text{ cm}^3/\text{s}$ y $1.000\text{ cm}^3/\text{s}$;
- el caudal del gas portador está comprendido entre $1\text{ cm}^3/\text{s}$ y $500\text{ cm}^3/\text{s}$;
- 40 - el caudal de vapor de agua está comprendido entre $1\text{ cm}^3/\text{s}$ y $1.000\text{ cm}^3/\text{s}$;
- el recinto está dispuesto bajo una presión comprendida entre 0,1 mbar y 5 mbar;
- 45 - el plasma es excitado mediante unas descargas capacitivas cuya potencia está comprendida entre 5 W y 500 W.
- 50 5. Material destinado a constituir un electrolito (306) para pila de combustible susceptible de ser obtenido con la ayuda del procedimiento que constituye el objeto de una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el material presenta una relación entre el porcentaje atómico en silicio y la suma de los porcentajes atómicos en carbono y en flúor comprendida entre 10^{-3} y $5 \cdot 10^{-1}$, preferentemente entre $5 \cdot 10^{-3}$ y $5 \cdot 10^{-2}$ o entre 10^{-3} y 10^{-2} .
- 55 6. Material según la reivindicación 5, caracterizado porque presenta un espesor comprendido entre 1 nm y 10 μm .
7. Pila de combustible, caracterizada porque comprende un apilamiento que comprende un soporte (302) poroso al hidrógeno, una película que forma un colector anódico (303), total o parcialmente recubierto por una membrana electrolítica (306) realizada en un material según la reivindicación 5 ó 6, así como una película que forma un colector catódico (304).
8. Pila de combustible según la reivindicación 7, caracterizada porque el soporte (302) presenta numerosas rugosidades, y porque la membrana electrolítica (306) es conforme con dichas rugosidades.
9. Pila de combustible según la reivindicación 8, caracterizada porque la relación entre la superficie real de la membrana electrolítica (306) y la superficie proyectada de la membrana electrolítica (306) sobre un plano es superior a 2, y preferentemente superior a 5.

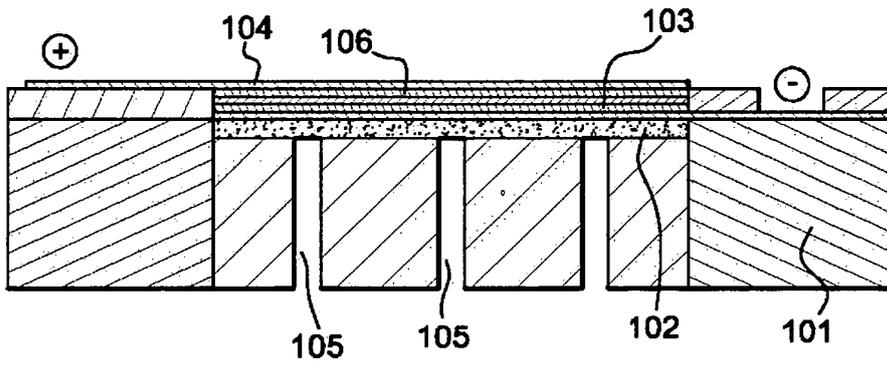


Fig. 1
Técnica anterior

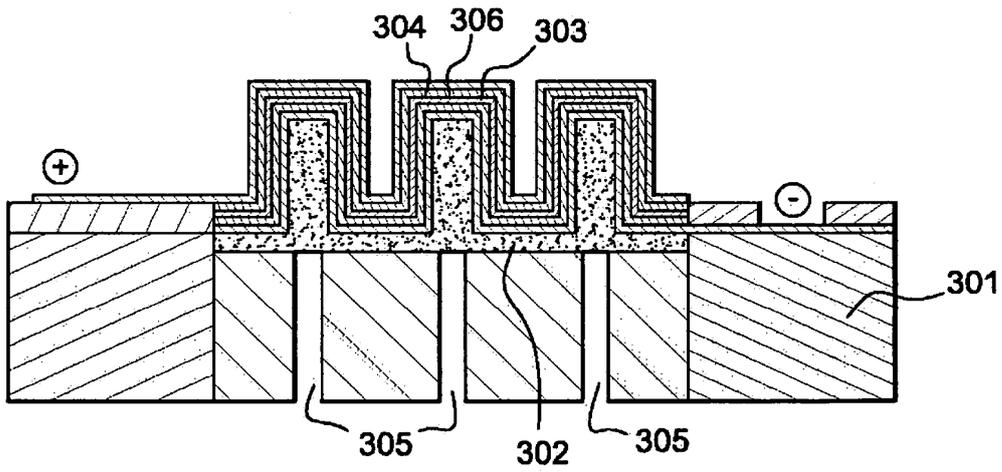


Fig. 3

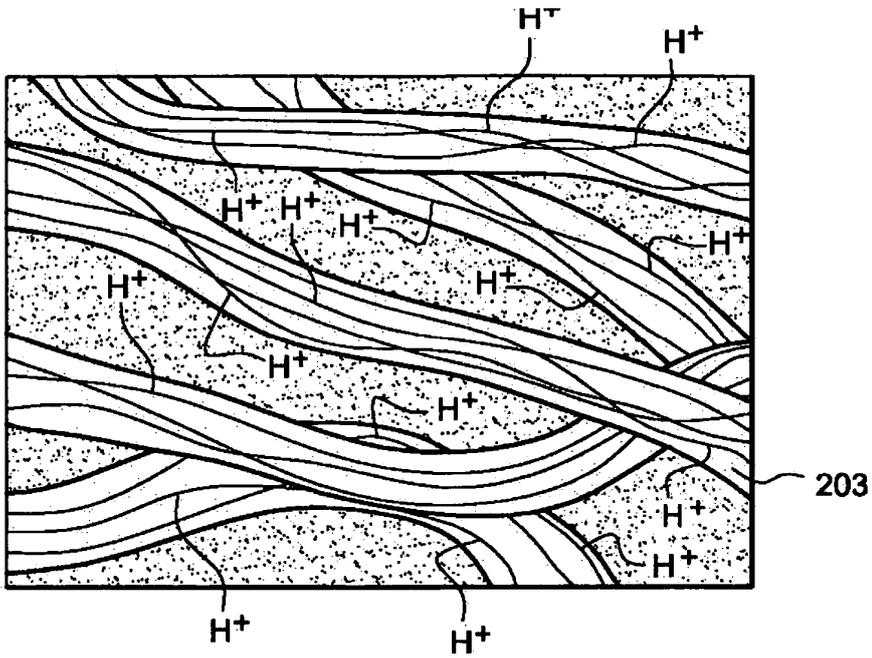


Fig. 2A
Técnica anterior

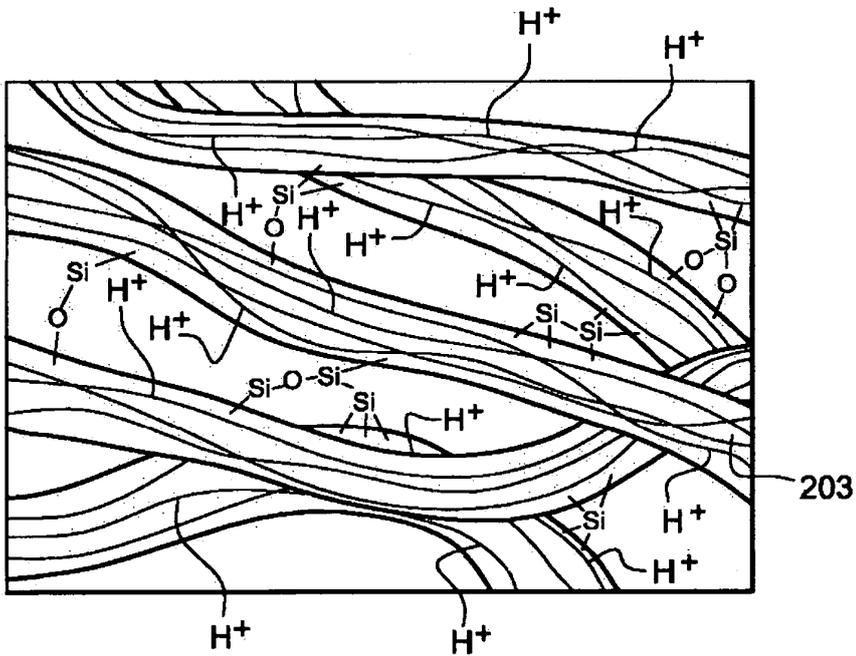


Fig. 2B

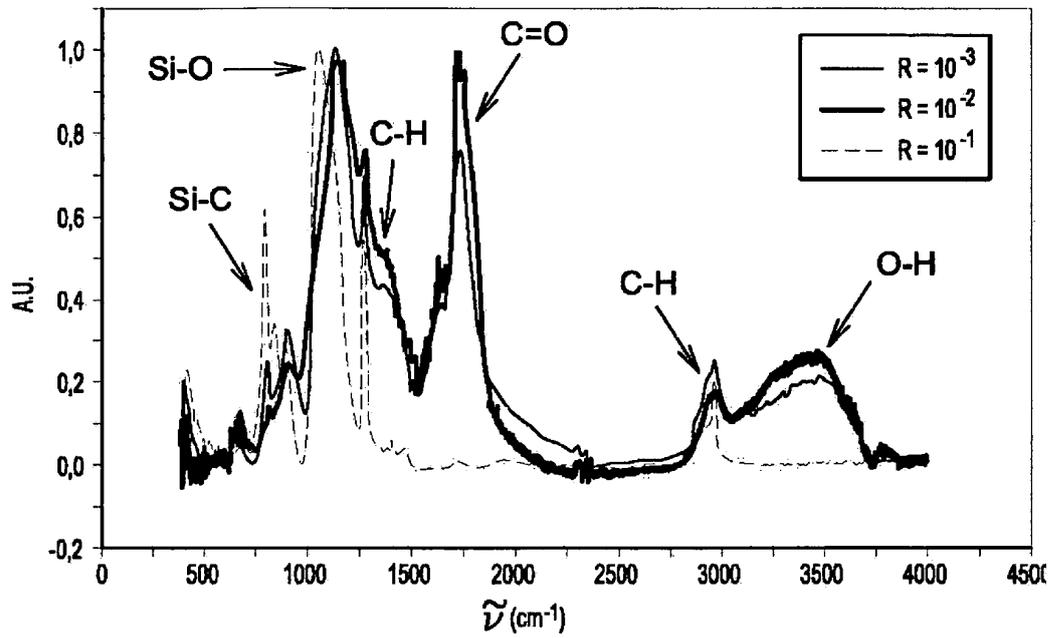


Fig. 4

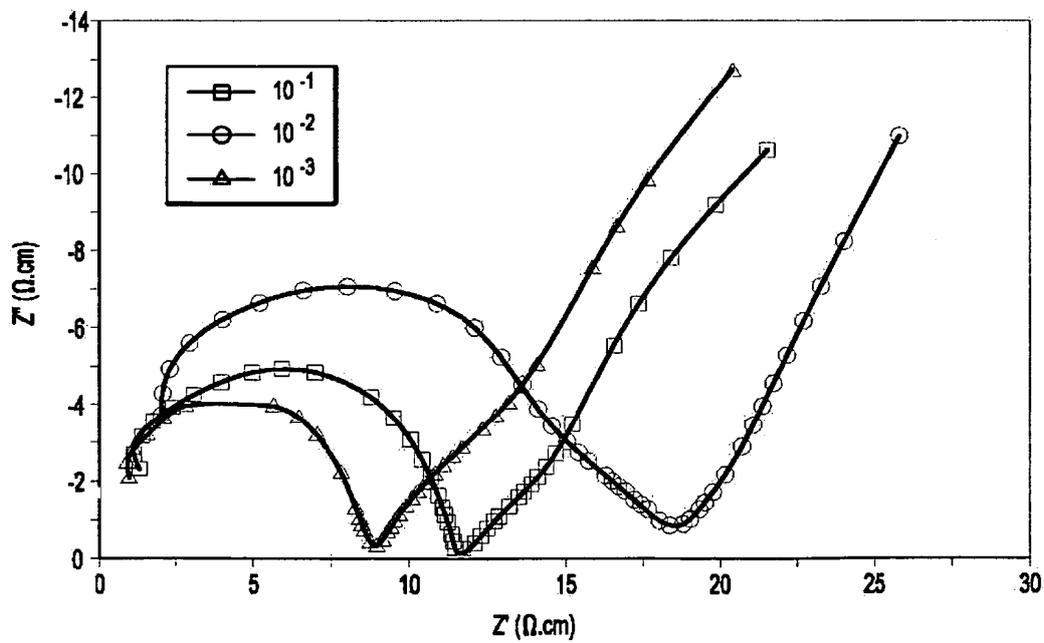


Fig. 5