

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 999**

51 Int. Cl.:  
**H01M 8/10** (2006.01)  
**H01M 8/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06841849 .0**  
96 Fecha de presentación: **04.12.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1964203**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.09.2008**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE CON COLECTORES DE CORRIENTE INTEGRADOS EN EL ELECTROLITO SÓLIDO.**

30 Prioridad:  
**09.12.2005 FR 0512528**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**09.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**09.12.2011**

73 Titular/es:  
**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES  
BÂTIMENT "LE PONANT D" 25, RUE LEBLANC  
75015 PARIS, FR**

72 Inventor/es:  
**LAURENT, Jean-Yves;  
CAPRON, Philippe;  
MARTINENT, Audrey y  
LOCATELLI, Denis**

74 Agente: **Polo Flores, Carlos**

ES 2 369 999 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**

Procedimiento de fabricación de una pila de combustible con colectores de corriente integrados en el electrolito sólido.

5 **Campo técnico de la invención**

La invención se refiere a una pila de combustible y más en particular una micropila de combustible que comprende al menos:

10 - dos colectores de corriente, respectivamente anódica y catódica y comprendiendo cada uno al menos un paso transversal atravesando dicho colector de corriente correspondiente, de una primera superficie a una segunda superficie,

15 - un elemento separador aislante eléctricamente dispuesto entre los colectores de corriente anódica y catódica y que comprende primera y segunda cara opuestas, respectivamente en contacto con las primeras superficies de los colectores de corriente anódica y catódica y una pluralidad de canales transversales, atravesando de la primera cara a la segunda cara,

20 - un electrolito sólido conductor iónico, en contacto con los dos colectores de corriente y ocupando el volumen delimitado por los canales del elemento separador y por los pasos de los colectores de corriente.

La invención se refiere igualmente a un procedimiento de fabricación de tal pila de combustible.

25 **Estado de la técnica**

Para reducir el tamaño de las pilas de combustible de electrolito sólido, conductor iónico mientras se conserva la eficacia de los colectores de corriente, se ha propuesto formar los colectores de corriente directamente sobre las caras de una membrana electrolítica.

30 El documento EP-A-1562243 propone, por ejemplo, un procedimiento que permite transferir los colectores de corriente sobre una membrana electrolítica. Así, un colector de corriente se realiza por depósito de metal galvánico en un molido dotado de aberturas transversales de manera que el depósito se desborda por las aberturas por un rodete. Por tanto, se transfiere sobre una membrana electrolítica pegada a una placa de soporte. La transferencia se realiza entonces presionando uno contra el otro el conjunto que contiene el colector y el conjunto que contiene la membrana. La presión ejercida permite incrustar al menos una parte del rodete del colector en la membrana. Por tanto, los dos conjuntos se separan a continuación para que el colector de corriente se suelte de su conjunto y quede fijo a la membrana. La placa soporte se separa entonces de la membrana. En una variante, la transferencia se puede realizar igualmente aplicando una cola de pegado diferido sobre el rodete del colector, antes de unir los dos conjuntos que contienen respectivamente el colector y la membrana y haciendo que pegue la cola antes de separar los dos conjuntos.

45 Está demostrado que tal procedimiento de realización es complejo y se puede practicar una aplicación. Se requiere realizar por separado la membrana y los colectores de corriente, antes de que no se unan y los dos colectores de corriente son transferidos sucesivamente sobre la membrana. Además, con una membrana de espesor reducido, se puede producir un cortocircuito durante la colocación de los electrodos sobre el conjunto que comprenden los colectores de corriente y dicha membrana.

50 Para reducir el tamaño de las pilas de combustible, la solicitud de patente de EE.UU. 2005/0250004 propone una membrana intercambiadora de iones que comprende, además del material conductor iónico, un elemento no conductor formado por un sustrato. El sustrato está provisto de una o varias aberturas atravesándolo y el material conductor iónico rellena dichas aberturas. Dos colectores de corriente se pueden disponer respectivamente sobre las dos caras opuestas del sustrato. Los colectores de corriente comprenden cada uno un paso transversal que se puede rellenar igualmente de material conductor iónico. Tal sustrato aporta una cierta resistencia mecánica a la membrana de intercambio de iones, lo que permite reducir su espesor con respecto a las membranas normales. Está formada, por ejemplo, por un circuito impreso, una película de polímero tal como poliamida, poliimida, polietileno o Teflon®, por un material compuesto reforzado por ejemplo por fibras de vidrio. En otras aplicaciones, el sustrato puede ser de material flexible.

60 La utilización de tal sustrato no es, sin embargo, siempre satisfactoria para hacer ciertas pilas de combustible fiables, especialmente en el caso de las pilas fabricadas realizando previamente los colectores de corriente, por ejemplo en forma de reja o peine y ensamblando los colectores de corriente sobre dicha membrana electrolítica sólida.

**Objeto de la invención**

La invención tiene por objeto una pila de combustible y su procedimiento de fabricación remediando los inconvenientes de la técnica anterior.

5

Según la invención, este objeto se consigue por las reivindicaciones adjuntas.

**Descripción somera de los dibujos**

10 Otras ventajas y características surgirán más evidentemente de la descripción que sigue de los modos particulares de realización de la invención proporcionados como ejemplos no limitantes y representados en los dibujos adjuntos, en los que:

15 Las figuras 1 y 2 representan respectivamente en vista desde arriba y en sección ampliada según A-A un colector de corriente en forma de una reja.

La figura 3 ilustra en vista desde arriba un colector de corriente en forma de peine.

20 La figura 4 representa en corte un elemento separador en forma de reja.

Las figuras 5 a 9 representan, en corte, diferentes etapas de un modo particular de realización de una pila de combustible según la invención, que comprende dos colectores de corriente según la figura 1 y un elemento separador según la figura 4.

**25 Descripción de modos particulares de realización**

Una pila de combustible y más en particular una micropila de combustible comprende al menos dos colectores de corriente, respectivamente anódica y catódica, integrados en un electrolito sólido. La integración de los colectores de corriente en el electrolito sólido está facilitada por la presencia de un elemento separador aislante eléctricamente y de suspensión de espesor.

30

Los colectores de corriente comprenden cada uno primera y segunda superficie, preferentemente opuestas. Cada colector comprende igualmente al menos un paso transversal y preferentemente una pluralidad de pasos transversales, atravesando dicho colector de corriente de la primera superficie a la segunda superficie. Así, al menos uno de los colectores de corriente puede estar en forma de reja, peine, capa delgada de material tejido o de material poroso. A menudo, los dos colectores de corriente tienen la misma forma. Pueden ser de metal, por ejemplo de oro o de níquel, de grafito o de un material polímero eléctricamente conductor.

35

Como ejemplo, las figuras 1 y 2 representan un colector de corriente 1 en forma de reja y, en la figura 3, el colector de corriente está en forma de un peine. El colector de corriente 1, en forma de reja o peine, comprende por tanto primera y segunda superficies opuestas 1a y 1b así como pasos transversales 1c atravesando la primera superficie 1a y la segunda superficie 1b. En la figura 1, el colector de corriente 1 comprende, por ejemplo, 72 pasos transversales.

40

45 El elemento separador comprende primera y segunda cara opuestas, respectivamente destinadas a ponerse en contacto con las primeras superficies de los colectores de corriente anódica y catódica. Comprende una pluralidad de canales transversales, atravesando de la primera cara a la segunda cara. El elemento separador puede ser, por ejemplo, en forma de película perforada, reja, capa delgada de material tejido o de material poroso. Además, el elemento separador está formado por un material polimérico termoplástico y, preferentemente, por una resina fluorocarbonada. Entre las resinas fluorocarbonadas, se pueden citar las resinas elegidas entre un copolímero modificado de etileno y tetrafluorometileno (ETFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) y hexafluoruro de propileno.

50

Como ejemplo, la figura 4 representa, en corte, un elemento separador 2 apto para ser utilizado en tal pila de combustible. Está en forma de reja, con primera y segunda cara opuestas 2a y 2b y una pluralidad de canales transversales 2c atravesando de la primera cara 2a a la segunda cara 2b.

55

Las partículas duras, aislantes eléctricamente, están destinadas a estar dispuestas en ciertos pasos transversales de dicho elemento separador, de manera que se forman, después de ensamblado, suspensiones de espesor. Las partículas duras se eligen, por ejemplo, entre partículas cerámicas, de vidrio o de polímero.

60

El electrolito sólido está formado por un material conductor iónico, es decir conductor aniónico o catiónico y ocupa en la pila de combustible, el volumen delimitado por los canales del elemento separador y por los pasos de los colectores de corriente. El material que forma el electrolito sólido es, por ejemplo, un polímero perfluorado tal como

nafion®.

Las figuras 5 a 9 ilustran las diferentes etapas de un modo particular de realización de una micropila de combustible.

5 Así, como se representa esquemáticamente en la figura 5, las partículas duras 3 se introducen en ciertos canales transversales 2c del elemento separador 2 representado en la figura 4. Después, dos colectores de corriente 4 y 5, respectivamente en forma de reja metálica de oro o de níquel, tal como la representada en las figuras y 2, se ensamblan sobre el elemento separador 2. Los colectores de corriente 4 y 5 son respectivamente catódico y anódico y el elemento separador 2 está, por ejemplo, en forma de reja en ETFE. Así, cada colector de corriente 4 ó 5  
10 comprende una primera superficie 4a o 5a y una segunda superficie 4b o 5b, con pasos transversales 4c o 5c atravesando el colector de la primera superficie 4a o 5a a la segunda superficie 4b o 5b. En la figura 6, la primera cara 2a del elemento separador 2 está en contacto con la primera superficie 4a del colector de corriente catódica 4 mientras que la segunda cara 2b del elemento separador 2 está en contacto con la primera superficie 5a del colector de corriente anódica 5. El conjunto de los dos colectores de corriente 4 y 5 en el elemento separador 2 puede realizarse por presión y más en particular por laminado en caliente de dos rejas que forman los colectores de corriente 4 y 5 sobre la reja que forma el elemento separador 2.

20 Como se representa en la figura 6, el elemento separador 2 se deforma durante la presión, lo que permite la incrustación y la fijación de los colectores de corriente 4 y 5 en el elemento separador 2. La presencia de las partículas duras 3 en ciertos canales transversales 2c del elemento separador 2 permite evitar un aplastamiento demasiado importante del elemento separador 2. Así, el espesor del elemento separador 2, después de la etapa de ensamblaje, corresponde, preferentemente, a la dimensión de las partículas duras 3 y más en particular a su diámetro si son esféricas.

25 Por tanto, como se ilustra en la figura 7, la etapa de ensamblaje va seguida de una etapa de llenado de los canales 2c y los pasos 4c y 5c por el electrolito sólido 6. Para que se ocupe una mayoría de los canales transversales 2c de electrolito sólido 6, los colectores de corriente 4 y 5 se forman y/o disponen, preferentemente, de manera que se deje libre al menos parcialmente una abertura de cada canal transversal 2c. Así, la anchura de los canales transversales 2c del elemento separador se elige, por ejemplo, muy inferior a las anchuras respectivas de los pasos transversales 4c y 5c de los colectores de corriente 4 y 5. Cuando los colectores de corriente 4 y 5 son de forma idéntica, por ejemplo, en forma de dos rejas metálicas idénticas, el ensamblaje de los dos colectores de corriente 4 y 5 se puede realizar de manera que se desplacen los pasos transversales de un colector de corriente con respecto a los de otro colector de corriente.

35 La etapa de llenado se puede realizar impregnando la estructura representada en la figura 7, es decir la estructura formada por el elemento separador 2, las partículas duras 3 y los dos colectores de corriente 4 y 5, por un material precursor del electrolito sólido. El material precursor está, preferentemente, en forma líquida o pastosa y ocupa, preferentemente, el conjunto del volumen delimitado por los canales 2c del elemento separador 2 y los pasos 4c y 5c de los colectores de corriente 4 y 5. El material precursor se reticula a continuación para obtener el electrolito sólido 6.  
40

45 La etapa de llenado puede realizarse igualmente por inmersión de la estructura representada en la figura 7 en una disolución que contiene al menos un disolvente y el electrolito y por evaporación de dicho disolvente. Así, en el caso de un electrolito conductor protónico, la estructura representada en la figura 7 puede sumergirse, por ejemplo, en una disolución que contiene 20% de Nafion®. Un secado por evaporación del disolvente o los disolventes permite obtener por tanto el electrolito en forma sólida.

50 En este caso y como se representa en la figura 7, el electrolito sólido 6 envuelve el conjunto de la estructura. Así, el electrolito sólido 6 recubre más en particular las segundas superficies 4b y 5b de los colectores de corriente 4 y 5. Como se representa en la figura 8, se puede realizar por lo tanto una etapa de planarización para liberar las segundas superficies 4b y 5b de los colectores de corriente 4 y 5. Se realiza, por ejemplo, fijando la estructura sobre un soporte y efectuando un pulido mecánico de las dos segundas superficies 4b y 5b. Esta etapa de planarización permite liberar las segundas superficies 4b y 5b y poner las superficies libres 6a y 6b del electrolito sólido 6 contenido respectivamente en los pasos transversales 4c y 5c al mismo nivel que las segundas superficies 4b y 5b.  
55

60 Como se representa en la figura 9, se pueden disponer respectivamente un cátodo 7 y un ánodo 8, preferentemente porosos, sobre la segunda superficie 4b del colector de corriente catódica 4 y sobre la segunda superficie 5b del colector de corriente anódica 5. Cada electrodo 7 u 8 está entonces no solamente en contacto con las segundas superficies 4b y 5b de los colectores de corriente 4 y 5 sino igualmente con las superficies 6a y 6b del electrolito sólido 6. Cada electrodo 7 u 8 está ensamblado, por ejemplo, sobre la segunda superficie del colector de corriente correspondiente por pulverización en una tinta de carbono cargada de catalizador tal como de platino. Además, esta etapa de ensamblaje se puede realizar de manera que cada colector de corriente 4 ó 5 comprenda, sobre su segunda superficie 4b o 5b, una zona lateral 4d o 5d no recubierta por el electrodo correspondiente 7 u 8. Las zonas laterales 4d y 5d están destinadas por lo tanto a servir de conexión eléctrica o de reanudación de contacto. El

conjunto se puede colocar a continuación en una caja que comprende un compartimento para la alimentación del ánodo y un compartimento para la alimentación del cátodo.

5 La presencia del elemento separador en la pila de combustible permite aislar eléctricamente los colectores de corriente mientras se asegura un mantenimiento mecánico del electrolito. El espesor del elemento separador está comprendido preferentemente entre 10  $\mu\text{m}$  y 200  $\mu\text{m}$ . Este espesor reducido permite, especialmente, disminuir las resistencias óhmicas durante el funcionamiento de la pila y mejorar por lo tanto las realizaciones de la pila de combustible. Además, el hecho de que el electrolito sólido se disponga en los canales del elemento separador y en los pasos de los colectores de corriente permite integrar los colectores de corriente con el electrolito sólido y obtener  
10 una membrana electrolítica autosoportada, es decir que no necesita soporte externo.

El hecho de que el elemento separador sea de material polimérico termoplástico hace dicho elemento separador flexible lo que asegura una buena adhesión de los colectores de corriente durante su ensamblaje. Por último, la presencia de suspensiones de espesor, formadas por las partículas duras y dispuestas en los canales transversales del elemento separador permite limitar el engrasamiento del elemento separador de material polimérico termoplástico durante el ensamblaje de los colectores de corriente sobre el elemento separador.  
15

Tal pila de combustible presenta la ventaja de ser simple y rápida de realizar. La presencia del elemento separador permite controlar el aislamiento eléctrico de los colectores de corriente. Por otro lado, la pila de combustible presenta una arquitectura capaz de adaptarse a todo tipo de tamaño y la zona de contacto entre los electrodos y los colectores de corriente queda elevada. Así, las realizaciones de la pila de combustible son elevadas, queda fiable y se puede reducir su volumen. En efecto, el electrolito sólido no tiene necesidad de soportarse por un soporte externo impuesto y puede ser de espesor muy reducido. Por otra parte, el procedimiento de fabricación es muy simple y rápido de aplicar.  
20

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de una pila de combustible **caracterizado porque** comprende sucesivamente las siguientes etapas:
- 5 - introducción de suspensiones de espesor formadas por las partículas duras (3), aislantes eléctricamente en los canales transversales de un elemento separador (2) aislante eléctricamente y formado por un material polimérico termoplástico, atravesando dichos canales transversales el elemento separador de una primera cara (2a) de dicho elemento separador a una segunda cara opuesta (2b) de dicho elemento separador,
- 10 - ensamblaje por presión de dos colectores de corriente, respectivamente anódica (5) y catódica (4) y comprendiendo cada uno al menos un paso transversal (4c, 5c) que atraviesa dicho colector de corriente correspondiente, de una primera superficie (4a, 5a) a una segunda superficie (4b, 5b), con aplicación de primeras superficies (4a) de los dos colectores de corriente respectivamente sobre las caras primera y segunda (2a, 2b) del elemento separador (2) y deformación del elemento separador (2) durante la presión, para incrustar y fijar los
- 15 colectores de corriente (4, 5) en dicho elemento separador (2),
- y llenado de los canales (2c) y los pasos (4c, 5c) mediante un electrolito sólido (6) conductor iónico, para que dicho electrolito sólido (6) ocupe el volumen delimitado por los canales (2c) del elemento separador (2) y por los pasos (4c, 5c) de los colectores de corriente (4, 5) y esté en contacto con los dos colectores de corriente (4, 5).
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la etapa de ensamblaje de los colectores de corriente (4, 5) sobre las caras primera y segunda (2a, 2b) del elemento separador (2) se realiza por laminado en caliente.
- 25 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** la etapa de llenado de los canales (2c) y los pasos (4c, 5c) mediante el electrolito sólido (6) se realiza por impregnación del elemento separador (2) provisto de los colectores de corriente anódica (5) y catódica (4) por un material precursor del electrolito sólido (6) y por reticulación del material precursor para obtener el electrolito sólido (6).
- 30 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** la etapa de llenado de los canales (2c) y los pasos (4c, 5c) mediante el electrolito sólido (6) se realiza por inmersión del elemento separador (2) provisto de los colectores de corriente anódica (5) y catódica (4) en una disolución que contiene al menos un disolvente y el electrolito y por evaporación del disolvente.
- 35 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la etapa de llenado de los canales (2c) y los pasos (4c, 5c) comprende una etapa de planarización que permite liberar las segundas superficies de los colectores de corriente.
- 40 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la etapa de llenado de los canales (2c) y los pasos (4c, 5c) va seguido por ensamblado de un ánodo (8) y un cátodo (7) en la segunda superficie (4b, 5b) del correspondiente colector (4, 5) de corriente.
- 45 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el material polimérico termoplástico del elemento separador está constituido por una resina fluorocarbonada.
8. Procedimiento según una cualquiera de la reivindicación 7, **caracterizado porque** la resina fluorocarbonada se elige entre un copolímero modificado de etileno y tetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno), un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno) y hexafluoruro de propileno.
- 50 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** las partículas duras (3) se eligen entre partículas cerámicas, de vidrio, de polímero.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** cada colector de corriente (4, 5) de una pluralidad de pasos transversales (4c, 5c) atravesando de una primera superficie (4a, 5a) a una segunda superficie (4b, 5b).
- 55 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** cada colector de corriente (4, 5) comprende, sobre su segunda superficie (4b, 5b), una zona lateral (4d, 5d) no recubierta destinada a servir de conexión eléctrica.
- 60 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** al menos un colector de corriente (4, 5) está en forma de reja, peine, capa delgada de material tejido o de material poroso.

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el elemento separador (2) está en forma de película perforada, reja, capa delgada de material tejido o de material poroso.

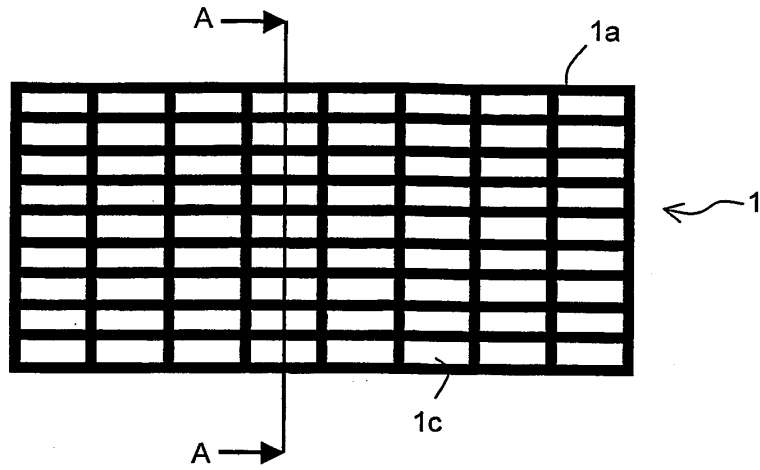


Fig. 1

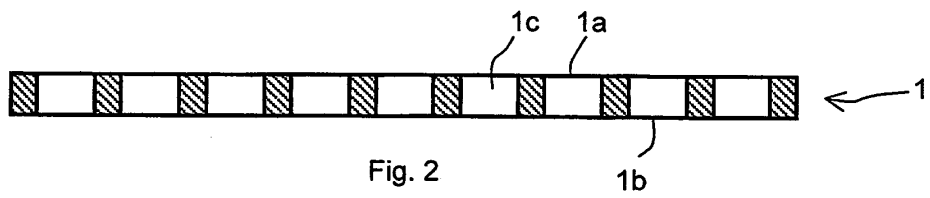


Fig. 2

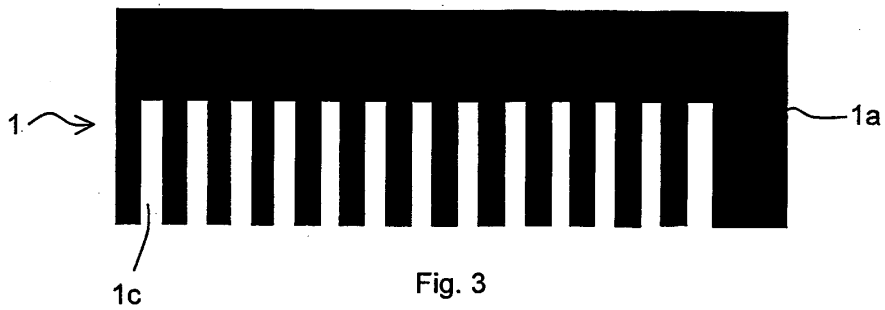


Fig. 3

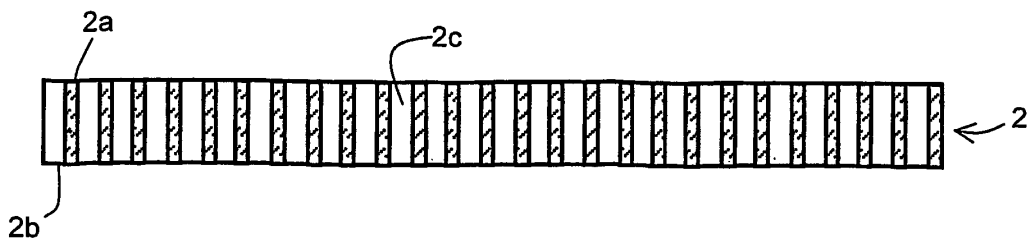


Fig. 4



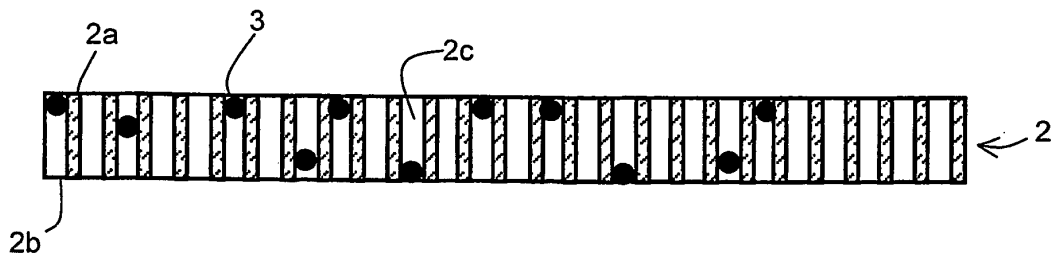


Fig. 5

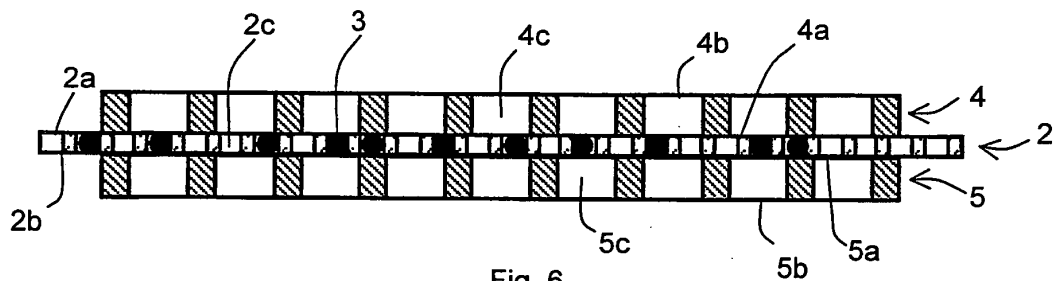


Fig. 6

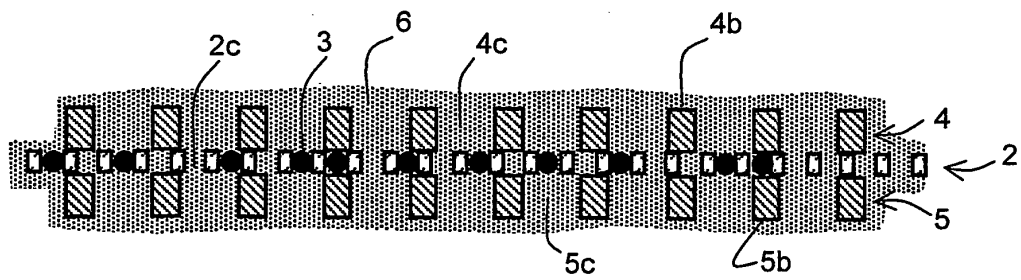


Fig. 7

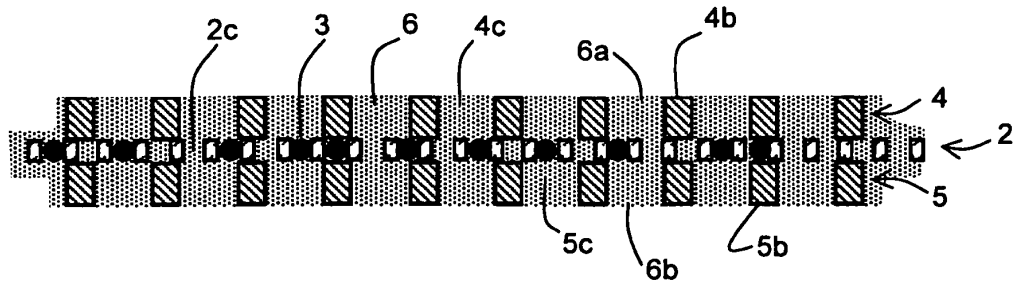


Fig. 8

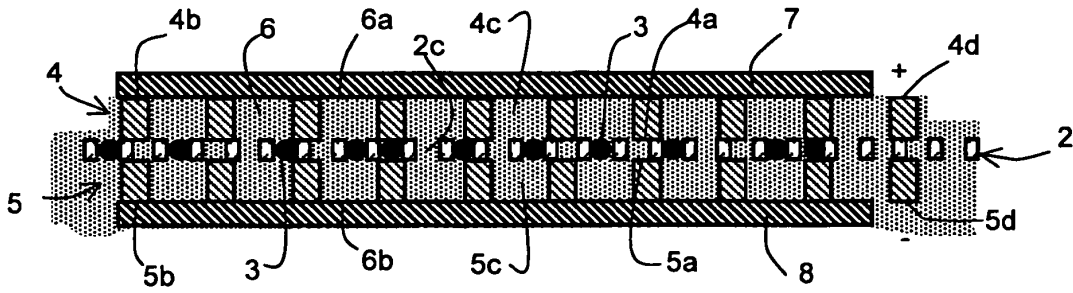


Fig. 9