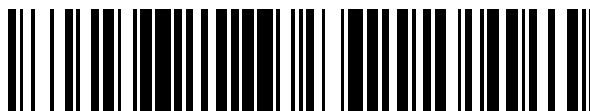


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 696**

51 Int. Cl.:

**H01M 8/10** (2006.01)

**H01M 8/24** (2006.01)

**H01M 8/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2009 E 09761862 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2012 EP 2301101**

54 Título: **Pila de combustible con apilamiento membrana / electrodos perpendicular al sustrato de soporte y procedimiento de realización**

30 Prioridad:

**19.05.2008 FR 0802681**

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

**21.03.2013**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)  
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc  
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**DIEM, BERNARD;  
BACLET, PHILIPPE;  
DIJON, JEAN;  
LAURENT, JEAN-YVES y  
SCHOTT, PASCAL**

74 Agente/Representante:

**POLO FLORES, Carlos**

**ES 2 398 696 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

Pila de combustible con apilamiento membrana / electrodos perpendicular al sustrato de soporte y procedimiento de realización.

### Ámbito técnico de la invención

- 5 La invención está relacionada con una pila de combustible que incorpora al menos un apilamiento dotado de una membrana electrolítica situada entre un primer electrodo y un segundo electrodo perpendiculares a un sustrato de soporte, incorporando dichos electrodos primero y segundo sendas capas catalíticas en contacto con la membrana electrolítica.

### Estado de la técnica

- 10 La patente US 6.312.846 describe una pila de combustible, ilustrada en la figura 1, realizada en un sustrato de soporte 1, preferentemente de silicio. El sustrato de soporte 1 se graba en primer lugar para conformar un surco 2 que incorpora una base 3 que relaciona dos flancos opuestos 4a y 4b. Se realiza a continuación un apilamiento 5 constitutivo de la pila de combustible sobre la base 3 del surco perpendicularmente al sustrato 1 (los elementos principales del apilamiento van dispuestos uno al lado del otro a lo largo del sustrato y perpendiculares al sustrato).
- 15 El apilamiento incorpora una membrana electrolítica 6 situada entre dos electrodos, incorporando cada uno de ellos una capa catalítica 7 perpendicular a la base 3, unidas a unos colectores de corriente 14. La altura del apilamiento 5 se sensiblemente igual a la profundidad del surco 2. La pila de combustible incorpora dos canales de inyección 8a y 8b delimitados por el espacio dejado libre a cada uno de los lados del apilamiento 5 entre el apilamiento 5 y los flancos 4a y 4b. El primer canal 8a está destinado a la circulación de un fluido combustible, por ejemplo hidrógeno,
- 20 en tanto que el segundo canal 8b está destinado a la circulación de un fluido comburente, por ejemplo oxígeno o aire. El surco 2 se recubre a continuación mediante una tapa 9 que, equipada con una capa de adhesivo 10, cierra herméticamente los canales de inyección 8a y 8b.

De acuerdo con otra forma de realización, ilustrada en la figura 2, la patente US 6.312.846 describe un apilamiento, realizado en el surco 2, cuya membrana (no representada) va dispuesta entre dos paredes intermedias 11a y 11b.

- 25 Un espacio, acondicionado a cada uno de los lados de las paredes intermedias 11a y 11b, determina los canales de inyección 8a y 8b. Las paredes intermedias 11a y 11b incorporan cada una de ellas una pluralidad de hendiduras 12. Los elementos incorporan cada uno de ellos una parte metálica 13, situada en la base externa de la pared intermedia correspondiente y un catalizador 7, depositado a nivel de las hendiduras 12 y en contacto con la parte metálica 13, a la cual recubre en parte. Las partes metálicas 13 de los electrodos están unidas a unos conductores metálicos, en funciones de colectores de corriente 14. El catalizador 7 determina un punto, denominado punto triple
- 30 fuente de la reacción, en el que se hallan en contacto la membrana electrolítica, la capa catalítica 7 y uno de los fluidos (combustible o comburente). Esta triple fuente de la reacción tiene una superficie limitada a la suma de las superficies de las hendiduras 12 de las testas 11a y 11b. La eficiencia en rendimiento de superficie activa queda restringida por tanto a la superficie de las hendiduras 12 para cada tabiquillo. Además, la conducción eléctrica queda
- 35 limitada únicamente a los colectores de corriente 14, induciendo una elevada pérdida óhmica a nivel de las capas catalíticas 7. Más aún, el aislamiento entre los electrodos mediante el material de soporte, en el cual está realizado el surco, no es de buena calidad.

### Objeto de la invención

- La finalidad de la invención consiste en realizar una pila de combustible cuya densidad de potencia está optimizada y
- 40 su pérdida óhmica, reducida.

Esta finalidad se consigue por el hecho de que cada electrodo incorpora una capa de difusión porosa, eléctricamente conductora, y porque cada apilamiento queda inserto entre unos tabiquillos de soporte primero y segundo, eléctricamente conductores, perpendiculares al sustrato de soporte y constitutivos de colectores de corriente del apilamiento, estando dichos tabiquillos de soporte aislados eléctricamente entre sí.

- 45 De acuerdo con una variante, la pila de combustible incorpora, uno al lado de otro, una pluralidad de apilamientos, a la vez que dos apilamientos adyacentes incorporan un tabiquillo común, hallándose unos bornes de la pila conectados a los tabiquillos situados en los extremos de la pluralidad de apilamientos.

- De acuerdo con una primera forma de realización, la pila de combustible incorpora al menos dos apilamientos superpuestos, con una capa eléctricamente aislante, dispuesta entre el sustrato de soporte y el correspondiente
- 50 apilamiento, que incorpora unos pasos para un fluido entre las capas de difusión de dos apilamientos superpuestos.

De acuerdo con una segunda forma preferente de realización, cada tabiquillo que separa dos apilamientos adyacentes incorpora un canal de inyección de un fluido que incorpora dos paredes, perpendiculares al sustrato de soporte y dotadas cada una de ellas de una pluralidad de orificios pasantes para la inyección de un mismo fluido en las adyacentes capas de difusión separadas por dicho tabiquillo.

La invención también está relacionada con un procedimiento de realización de una pila de combustible que comprende las siguientes etapas sucesivas:

- la transferencia de una placa de un material constitutivo de los tabiquillos de soporte al sustrato de soporte, disponiéndose sobre la placa y/o el sustrato de soporte unos medios de interconexión eléctrica,

5 - el grabado de los tabiquillos en la placa,

- la deposición de las capas de difusión y de las capas catalíticas sobre los tabiquillos por electrodeposición, con polarización de los tabiquillos por mediación de los medios de interconexión eléctrica.

#### **Descripción sumaria de los dibujos**

Otras ventajas y características se pondrán más claramente de manifiesto a partir de la descripción subsiguiente de formas particulares de realización de la invención, dadas a título de ejemplos no limitativos y representadas en los dibujos que se adjuntan, en los que:

La figura 1 ilustra una vista en sección de una pila de combustible según la técnica anterior.

La figura 2 ilustra una vista en perspectiva de otra pila de combustible según la técnica anterior.

La figura 3 ilustra esquemáticamente una vista en sección de un apilamiento según la invención.

15 La figura 4 ilustra esquemáticamente una vista en sección de una pluralidad de apilamientos según una variante de la invención.

La figura 5 ilustra una vista en sección de una primera forma de realización de la invención.

La figura 6 ilustra una vista en sección de una variante de realización de la primera forma de realización de la figura 5.

20 Las figuras 7 a 9 ilustran, vistas en sección, diferentes etapas de un procedimiento de fabricación de la primera forma de realización.

La figura 10 ilustra una vista en sección de una segunda forma de realización de la invención.

La figura 11 ilustra en una vista desde arriba una variante de la segunda forma de realización.

La figura 12 ilustra una vista según A-A de la figura 10.

25 Las figuras 13 a 14 ilustran, en sección, diferentes etapas de un procedimiento de fabricación de la segunda forma de realización.

Las figuras 15 y 16 ilustran dos variantes de conexión eléctrica de la segunda forma de realización.

#### **Descripción de una realización preferente de la invención**

Tal como se ilustra en la figura 3, una pila de combustible incorpora al menos un apilamiento 5 sensiblemente perpendicular al sustrato de soporte 1. El apilamiento 5, clásicamente, está dotado de una membrana electrolítica 6 situada entre unos electrodos primero y segundo 15a y 15b perpendiculares al sustrato 1. Los electrodos primero y segundo incorporan sendas capas catalíticas (7a, 7b) en contacto con la membrana electrolítica 6. Tal apilamiento 5 permite la fabricación de electricidad en virtud de la oxidación, sobre el primer electrodo 15a, de un fluido combustible, por ejemplo hidrógeno, acoplada a la reducción, sobre el segundo electrodo 15b, de un comburente, por ejemplo el oxígeno del aire.

Cada electrodo 15a y 15b incorpora una capa de difusión porosa 16 eléctricamente conductora. Cada apilamiento 5 queda inserto entre unos tabiquillos primero y segundo 17a y 17b de soporte, eléctricamente conductores y perpendiculares al sustrato de soporte 1. Una capa de difusión porosa 16 de cada electrodo se halla en contacto eléctrico, por una parte, con la capa catalítica 7a o 7b del correspondiente electrodo y, por otra, con el tabiquillo 17a o 17b correspondiente. Así, los tabiquillos 17a y 17b sirven a un tiempo de soporte para el apilamiento 5 y de colectores de corriente conectados a los bornes 32 de la pila de combustible.

Los tabiquillos de soporte 17a, 17b están aislados eléctricamente entre sí. A título de ejemplo, este aislamiento eléctrico de los tabiquillos 17a, 17b se realiza mediante el sustrato de soporte 1, 25 él mismo aislante eléctricamente o mediante una capa aislante 20 dispuesta entre el sustrato de soporte 1, 25 y el apilamiento 5. Al ser la superficie activa, que corresponde a toda la superficie de los tabiquillos, mayor que en las pilas de combustible conocidas, la potencia global de la pila se ve mejorada. Los tabiquillos de soporte son eléctricamente aislados entre sí.

Ventajosamente, cada capa de difusión porosa 16 puede realizarse basándose en nanotubos o en nanohilos. Los nanotubos o los nanohilos se hallan entonces sensiblemente paralelos al sustrato de soporte 1 y relacionan la capa catalítica 7a ó 7b del electrodo con el tabiquillo 17a ó 17b correspondiente. La utilización de nanotubos o de nanohilos permite asegurar una difusión eficaz de los fluidos (combustible y comburente) hacia la capa catalítica 7a ó 7b, una buena conducción térmica y eléctrica, y permite limitar determinadas tensiones en un zumbido de la membrana electrolítica 6, en particular cuando esta última está realizada en Nafion®.

Los nanohilos o nanotubos conformantes de las capas de difusión 16 están realizados preferentemente en carbono. El carbono, al presentar la ventaja de ser conductor, permite a los nanohilos o a los nanotubos relacionar eléctricamente el tabiquillo 17a ó 17b con la capa catalítica 7a ó 7b correspondiente. Los nanohilos o nanotubos se pueden realizar, por deposición sobre la pared lateral interior de cada tabiquillo 17a ó 17b, de un catalizador de crecimiento, seleccionado de entre el hierro, el cobalto o el níquel. La deposición de este catalizador se puede realizar por deposición electroquímica o por PVD. El crecimiento de los nanotubos o de los nanohilos se lleva a cabo, preferentemente, entre 550 °C y 600 °C con acetileno. La longitud de los nanotubos o de los nanohilos se corresponde con la anchura de la capa de difusión porosa 16, típicamente entre 30 µm y 100 µm obtenidos en aproximadamente 30 minutos de crecimiento. Tal estructuración de la capa de difusión porosa 16 permite asegurar una difusión eficaz de los fluidos hacia las capas catalíticas 7a y 7b de cada apilamiento.

De acuerdo con una variante de realización, las capas de difusión porosas 16 pueden estar realizadas en material semiconductor poroso, utilizando por ejemplo unas placas de silicio que han pasado por una anodización en presencia de HF, grafito, Al cerámico o cualquier otro material que pueda adquirir localmente una cierta porosidad a los fluidos.

Las capas catalíticas 7 de los electrodos primero y segundo 17a, 17b pueden ser de naturaleza y/o de estructura diferentes.

Tal como se ilustra en la figura 4, una pila de combustible puede incorporar una pluralidad de apilamientos (5a y 5b en la figura 4) realizados una al lado de otro sobre el mismo sustrato de soporte 1, para aumentar la densidad de potencia respecto a la superficie de la pila de combustible y para limitar las pérdidas óhmicas cuando los apilamientos 5 están unidos eléctricamente entre sí. Dos apilamientos adyacentes 5a y 5b quedan separados entonces por un tabiquillo intermedio 17c, que sustituye al tabiquillo 17b del apilamiento 5a y al tabiquillo 17a del apilamiento 5b (figura 3), este tabiquillo 17c, eléctricamente conductor, relaciona eléctricamente los electrodos de dos apilamientos adyacentes. Los bornes 32 de la pila van conectados entonces a los tabiquillos 17a y 17b situados en los extremos de la pluralidad de apilamientos.

La pluralidad de apilamientos realizados sobre un mismo sustrato de soporte constituye así una placa multipolar. Los apilamientos quedan entonces unidos eléctricamente entre sí en serie. El montaje en serie implica unas restricciones sobre la circulación de los fluidos por los apilamientos.

De acuerdo con una primera forma particular de realización ilustrada en la figura 5, unos pasos 21 conformados en el sustrato de soporte 1 de al menos un apilamiento 5, perpendicular al sustrato de soporte 1, permiten a los fluidos circular perpendicularmente al sustrato de soporte 1 (flechas G1 y G2), mientras que la corriente circula paralelamente al sustrato de soporte 1 (flecha I). Dispuesta entre el sustrato de soporte 1, los tabiquillos 17a, 17b y el correspondiente apilamiento en el caso en que el sustrato no es aislante, se halla una capa eléctricamente aislante 20.

En la variante de la figura 6, se hallan superpuestas varias placas multipolares. El sustrato de soporte 1 de cada placa multipolar incorpora entonces unos pasos 21 para los fluidos (combustible y comburente) entre las capas de difusión porosas 16a, 16b de dos apilamientos 5 superpuestos.

El ensamblaje de varias placas multipolares superponiendo los apilamientos de dos placas sucesivas permite constituir diferentes montajes eléctricos. Por ejemplo, en la figura 6 se ilustra un montaje denominado «filtro prensa». Al igual que en la figura 4, dos capas de difusión de dos apilamientos adyacentes de una placa multipolar quedan separadas por un tabiquillo intermedio 17c. Al igual que en la figura 5, el fluido combustible, por ejemplo hidrógeno, circula por una primera capa de difusión 16a, y el fluido comburente, por ejemplo el oxígeno del aire, circula por una segunda capa de difusión 16b de cada apilamiento. Los tabiquillos terminales 17a y 17b de las placas multipolares superpuestas se unen a continuación en paralelo, respectivamente a dos bornes 32. Tal montaje serie / paralelo permite aumentar la tensión en la pila de combustible. Por supuesto, la superposición de una pluralidad de placas multipolares permite la realización de otras numerosas variantes de conexión eléctrica. A título de ejemplo, las placas multipolares pueden ser conectadas todas ellas en serie a los bornes de la pila, puestas en paralelo dos a dos y conectadas en serie las parejas así formadas a los bornes de la pila, etc.

Dos placas multipolares superpuestas se separan ventajosamente mediante una junta que se encarga de la estanqueidad 19 (figura 9). La junta 19 está orificada a nivel de las capas de difusión porosa 16, permitiendo así que los fluidos pasen de un apilamiento inferior hacia un apilamiento superior (o al contrario) perpendicularmente al

sustrato de soporte 1.

La primera forma de realización se puede llevar a la práctica en particular mediante técnicas derivadas de la microelectrónica basadas en tecnologías de tipo supercapacidades CMOS o microtecnologías.

A título de ejemplo, la pila de combustible puede realizarse utilizando placas de silicio fotovoltaicas cuyo coste a día de hoy es relativamente bajo, y haciendo de ellas un material poroso, estando preferentemente el dimensionamiento de los poros comprendido entre 20 nm y 200 nm. Se pueden realizar asimismo unos canales de distribución macroscópica perforando las placas por su cara posterior para facilitar la difusión de los fluidos por los electrodos. Las capas de difusión porosas se pueden hacer eléctricamente conductoras mediante deposición ALD de titanio («Atomic Layer Deposition» en inglés). Semejante deposición en las capas de difusión 16 permite reducir al mínimo la cantidad de titanio y, por tanto, el coste. Las capas catalíticas pueden ser de titanio, pudiendo estar nanoestructurada la superficie en contacto con la membrana para mejorar la superficie de intercambio.

Las figuras 7 a 9 ilustran un procedimiento de realización de la primera forma de realización. El procedimiento comprende las siguientes etapas sucesivas realizadas sobre un sustrato 1, preferentemente de silicio, que incorpora una capa aislante 20 enterrada:

15 - la localización de los apilamientos mediante grabado del sustrato con detención sobre la capa aislante 20 enterrada (figura 7) para conformar los tabiquillos 17. El grabado se puede realizar por grabado reactivo profundo (RIE) o por grabado químico (KOH). La parte del sustrato de silicio inicial dispuesta sobre la capa aislante enterrada constituye entonces el sustrato de soporte 1.

- La realización de los pasos 21 en el sustrato de soporte 1 y la capa aislante 20, que permite la circulación de un fluido de tipo combustible o comburente, tales como el hidrógeno y el oxígeno por las capas de difusión. Estos pasos 21 pueden ser realizados por grabado profundo del sustrato de soporte (figura 8) o haciendo localmente poroso el sustrato de soporte en la ubicación de los pasos.

- La impurificación de los tabiquillos de soporte 17 de silicio (figura 8), para hacerlos eléctricamente conductores, por ejemplo por implantación iónica.

25 - La realización de las capas de difusión 16 (figura 8), por ejemplo por electrodeposición o por crecimiento de nanohilos o de nanotubos sensiblemente paralelos al sustrato de soporte 1, previa deposición sobre las paredes internas de los tabiquillos 17, por ejemplo por PVD, de una capa de catalizador, por ejemplo de hierro.

- La deposición de las capas catalíticas 7 de cada apilamiento, por ejemplo por deposición de platino o por electrodeposición.

30 - El llenado de las cavidades 22 determinadas por el espacio libre que queda entre los electrodos de cada apilamiento, para conformar las membranas electrolíticas 6. Las cavidades 22 se pueden rellenar, por ejemplo, por impresión por chorro mediante una solución basada en Nafion®.

- La obturación de las cavidades 22 mediante deposición de una película de polímero. La película de polímero se deposita preferentemente sobre los apilamientos y luego se orifica enfrente de las capas de difusión 16. La película de polímero también puede determinar la junta de estanqueidad 19 permitiendo la superposición de varias placas.

40 Tal realización permite segregar las funciones de conducción eléctrica y de estanqueidad, facilitando al propio tiempo el ensamblaje de la pila. Además, el montaje en serie de los apilamientos dispuestos al mismo nivel es realizado automáticamente en el transcurso de la fabricación, permitiendo la optimización y la reducción de las pérdidas óhmicas. Tal como se ilustra en la figura 9, se puede añadir una placa fluídica 13 al menos por un lado de la superposición de placas multipolares. La placa fluídica 13 incorpora unos canales de distribución 23 y de recuperación de fluidos conectados con los pasos 21.

De acuerdo con una segunda forma de realización, ilustrada en la figura 10, cada tabiquillo 17 que separa dos apilamientos adyacentes dispuestos sobre un mismo nivel incorpora un canal de inyección 8 de un fluido. El canal de inyección 8 incorpora dos paredes laterales 18 (18a y 18b en la figura 10), sensiblemente perpendiculares al sustrato de soporte 25. Cada una de las paredes 18 incorpora (figura 12) una pluralidad de orificios pasantes 24 para la inyección, a partir del mismo canal de inyección, de un mismo fluido en dos capas de difusión 16 (16a y 16b) adyacentes separadas por el tabiquillo 17. Así, los orificios 24 realizan una vinculación entre el canal de inyección 8 y las capas de difusión 16. Preferentemente, el número de orificios 24 de cada pared 18a, 18b está optimizado para obtener un compromiso entre la rigidez mecánica de los tabiquillos 17, la conducción eléctrica y la superficie eficaz de intercambio de fluido entre el canal de inyección 8 y las capas de difusión 16a, 16b.

Los apilamientos pueden quedar confinados entre dos placas horizontales para conformar un ensamblaje elemental. Una pluralidad de apilamientos van fijados uno al lado de otro a una primera placa 25, que sirve de sustrato de soporte, mediante una capa de adhesivo 10 o mediante cualquier otra técnica de ensamblaje. La placa 25 sirve de

fijación mecánica, para los tabiquillos verticales 17, y realiza las interconexiones eléctricas con interposición de unas capas de metalización 28 (28a, 28b, 28c en las figuras 10 y 14). La placa también realiza los aislamientos eléctricos entre los diferentes apilamientos. Esta primera placa 25 está realizada, preferentemente, en un sustrato de silicio.

Una segunda placa 30 incorpora los canales de distribución 23 y de recuperación de los gases. Los canales de distribución 23 están unidos a los canales de inyección 8. La segunda placa 30 puede estar fijada a los apilamientos con interposición de un aditivo adhesivo 10' o mediante cualquier otra técnica oportuna de ensamblaje, tal como el pegado de oblea («wafer bonding»), el pegado eutéctico («eutectique bonding»), el pegado anódico («anodique bonding»), etc.

De acuerdo con una variante (no representada), es posible aumentar la potencia de la pila superponiendo varios ensamblajes elementales. En tal caso, una placa que separa dos ensamblajes adyacentes puede integrar a la vez las interconexiones eléctricas así como los canales de distribución y de recuperación de fluido sobre cada cara. Así, la pila de combustible incorpora al menos un apilamiento inferior y un apilamiento superior superpuestos, incorporando el sustrato de soporte del apilamiento inferior unos canales de distribución, determinando entonces la placa de distribución del apilamiento inferior.

Preferentemente, tal como se ilustra en las figuras 11 y 12, la organización de los apilamientos es interdigitado. Esta organización permite obtener un máximo coeficiente de llenado así como una interconexión eléctrica de tipo serie / paralelo. Con el fin de realizar tal organización, las membranas electrolíticas 6, perpendiculares al sustrato de soporte 25, de los apilamientos 5 adyacentes están constituidas por segmentos, verticales en la figura 12, relacionados entre sí mediante segmentos horizontales en la figura 12, para constituir una membrana 6 continua con forma de almenas. Un conjunto continuo destinado a conformar los electrodos 15 se constituye a partir de una capa de difusión 16 sobre la cual se conforma una capa catalítica 7, conjunto este que va dispuesto a ambos lados de la membrana 6. Entre dos segmentos verticales (membrana 6, capa 7 y capa 16) se halla dispuesto un tabiquillo vertical 17, que incorpora un canal de inyección 8, quedando dispuestas a un mismo lado de la membrana continua 6 dos capas de difusión 16 verticales adyacentes, dispuestas a ambos lados del tabiquillo 17.

Preferentemente, las conexiones metálicas de la pila de combustible son en forma de regletas de postes interdigitadas (figuras 11 y 12). Una regleta de postes se halla conectada a los tabiquillos adyacentes dispuestos a un mismo lado de la membrana 6, correspondiendo entonces a un mismo tipo de electrodo.

Una pila de combustible de este tipo se realiza mediante:

- la transferencia de una placa de un material constitutivo de los tabiquillos de soporte 17a, 17b al sustrato de soporte 25, disponiéndose sobre la placa y/o el sustrato de soporte 25 unos medios de interconexión eléctrica 28a, 28b, 28c,

- el grabado de los tabiquillos en la placa,

- la deposición de las capas de difusión 16 y de las capas catalíticas 7 sobre los tabiquillos por electrodeposición o deposición electroquímica «ECD», con polarización de los tabiquillos por mediación de los medios de interconexión eléctrica.

El electrolito conformante de la membrana 6 se puede inyectar en lo sucesivo entre las capas catalíticas 7, a nivel de una cavidad delimitada por las capas catalíticas 7.

Las figuras 13, 14 y 10 ilustran con mayor detalle el procedimiento de realización de la segunda forma de realización. El procedimiento comprende las siguientes etapas sucesivas, realizadas a partir de un sustrato inicial, preferentemente de silicio monocristalino, policristalino o multicristalino fuertemente impurificado, que constituye la placa de material constitutivo de los tabiquillos:

- la deposición de una capa aislante 20 sobre dos caras opuestas del sustrato inicial (figura 13). Esta deposición puede tener un espesor de 0,3  $\mu\text{m}$  y estar realizada en nitruro de silicio depositado por LPCVD o PECVD,

- sobre una primera cara 27 del sustrato se practican unas aberturas mediante técnicas tradicionales de enmascaramiento y de grabado para retirar localmente la capa aislante 20 y hacer accesible el sustrato. Estas aberturas se realizan en las ubicaciones de los futuros tabiquillos 17,

- la deposición de una primera capa de metalización 28a de material eléctricamente conductor, por ejemplo oro, cobre o aluminio a nivel de las aberturas. El espesor de la capa de metalización 28a tiene que ser suficiente para permitir el transporte de la corriente reduciendo al mínimo las pérdidas resistivas. Es en general de unos micrómetros,

- la solidarización de la primera placa 25, que sirve de sustrato de soporte, sobre la primera cara 27 para encargarse de las funciones de interconexión eléctrica y de soporte mecánico de los apilamientos 5 para la continuación del

procedimiento de fabricación. Antes de la solidarización, se dota a la primera placa 25 de al menos una segunda capa de metalización (28b, 28c), grabada para conformar las interconexiones que toman contacto con las partes metálicas 28a. La placa 25 puede ser de vidrio, SiN, acero inoxidable. En el caso en que la placa 25 no es eléctricamente aislante, se intercala una capa de aislamiento eléctrico (no representada) entre la placa 25 y la capa 5 metálica 28b, 28c,

- el grabado del sustrato inicial, a partir de su segunda cara 31 en todo el espesor (del orden de 400 a 700  $\mu\text{m}$ ) del sustrato inicial. Este grabado delimita (figura 14) los tabiquillos 17 y las ubicaciones de los apilamientos mediante la conformación de un surco 2 que incorpora dos flancos 4a y 4b enfrentados entre sí a nivel de cada apilamiento 5. A título de ejemplo, cada surco tiene un espesor de aproximadamente 6  $\mu\text{m}$ , quedando separados dos surcos por 10 aproximadamente 25  $\mu\text{m}$ ,

- la realización de las capas de difusión 16 sobre los flancos 4a y 4b de cada surco 2. Preferentemente, estas capas de difusión 16 se realizan por anodización localizada del silicio en una solución de ácido fluorhídrico, siendo posible la aplicación de una tensión de anodización en virtud de las capas de metalización 28a, 28b, 28c que pueden servir de electrodos, o por crecimiento de nanohilos o de nanotubos sobre los flancos 4a y 4b,

15 - la deposición de las capas catalíticas 7, preferentemente de platino, por electrodeposición o deposición electroquímica localizada sobre las capas de difusión 16a y 16b. La localización es posible en virtud de la polarización a través de las capas metálicas 28a, 28b, 28c, cabe así la posibilidad de realizar los electrodos primero y segundo de naturaleza y/o de estructura diferentes, por ejemplo, depositando un espesor diferente de capa según el primer o el segundo electrodo,

20 - el llenado de los surcos 2 mediante electrolito para conformar la membrana electrolítica 6. Este electrolito puede estar basado en Nafion® y depositado localmente por impresión por chorro. De ser necesario, este llenado se puede efectuar en varias operaciones con el fin de obtener una membrana sólida por evaporación del disolvente contenido en el Nafion®. El llenado también se puede llevar a cabo de manera global, en el final del procedimiento por inyección,

25 - la realización de los canales de inyección 8 y de los orificios 24 en cada tabiquillo 17. Estos canales se realizan, preferentemente, por grabado. Este es detenido para conservar un fondo de tabiquillo 29 macizo cuyo espesor es, preferentemente, del orden de 50  $\mu\text{m}$ , asegurando así la conducción eléctrica y la resistencia mecánica del conjunto.

La dimensión de los canales de inyección 8 y, por lo tanto, la dimensión de los tabiquillos 17, puede diferir en función del fluido y ser adaptada a la geometría en función del flujo necesario. En concreto, el oxígeno o el aire requieren de un mayor flujo que el hidrógeno. Los orificios 24 en contacto con las capas de difusión porosas permiten la difusión de los fluidos por toda la superficie activa, conservando al propio tiempo un comportamiento mecánico suficiente.

Se transfiere a continuación una segunda placa 30 sobre la segunda cara 31 del sustrato inicial. Esta se encarga a un tiempo del cierre hermético de los surcos 2 y de los canales de inyección 8. Esta segunda placa 30 incorpora la red de canales de distribución 23 de dos fluidos diferentes. El grabado de los canales de distribución 23 se realiza 35 ventajosamente por grabado iónico reactivo profundo (DRIE). Al poder ser notable la geometría de estos canales, se puede contemplar una conformación por embutición. En la segunda placa 30 se pueden realizar unos canales de refrigeración (no representados). El cometido de tales canales es el de encargarse de la función de refrigeración de la pila de combustible.

La organización en forma de regleta de postes permite una versatilidad a nivel de las conexiones eléctricas en 40 función de la tensión de salida que interesa. Las figuras 15 y 16 ilustran respectivamente un ejemplo de interconexión bipolar, donde todos los apilamientos se hallan conectados en paralelo, y una interconexión multipolar, donde todos los apilamientos se hallan conectados en forma serie / paralelo.

## REIVINDICACIONES

1. Pila de combustible que incorpora al menos un apilamiento (5) dotado de una membrana electrolítica (6) situada entre un primer electrodo (15a) y un segundo electrodo (15b) perpendiculares a un sustrato de soporte (1, 25), incorporando dichos electrodos primero y segundo (15a, 15b) sendas capas catalíticas (7a, 7b) en contacto con la membrana electrolítica (6), pila **caracterizada porque** cada electrodo incorpora una capa de difusión porosa (16) de alimentación de fluido, siendo dicha capa de difusión eléctricamente conductora y separada de la membrana por la capa catalítica asociada, y **porque** cada apilamiento (5) queda confinado entre unos tabiquillos primero y segundo (17a, 17b) de soporte, eléctricamente conductores, perpendiculares al sustrato de soporte (1) y constitutivos de colectores de corriente del apilamiento (5), estando dichos tabiquillos de soporte (17a, 17b) aislados eléctricamente entre sí.
2. Pila de combustible según la reivindicación 1, **caracterizada porque** los tabiquillos de soporte (17) están aislados entre sí mediante una capa aislante (20) dispuesta entre el sustrato de soporte (1, 25) y el apilamiento (5) correspondiente.
3. Pila de combustible según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el sustrato de soporte (1, 25) está realizado en material aislante eléctrico.
4. Pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** la capa de difusión (16) de cada electrodo (15a, 15b) incorpora una pluralidad de nanohilos o de nanotubos que, sensiblemente paralelos al sustrato de soporte (1), relacionan la capa catalítica (7) del electrodo con el correspondiente tabiquillo (17).
5. Pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** la capa de difusión (16) es de silicio poroso.
6. Pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** las capas catalíticas (7) de los electrodos primero y segundo son de naturaleza y/o de estructura diferentes.
7. Pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por** incorporar, uno al lado de otro, una pluralidad de apilamientos (5), a la vez que dos apilamientos adyacentes incorporan un tabiquillo (17c) común, hallándose unos bornes (32) de la pila conectados a los tabiquillos (17a, 17b) situados en los extremos de la pluralidad de apilamientos.
8. Pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada por** incorporar al menos dos apilamientos (5) superpuestos, con una capa eléctricamente aislante (20), dispuesta entre el sustrato de soporte (1) y el correspondiente apilamiento (5), que incorpora unos pasos (21) para un fluido entre las capas de difusión (16) de dos apilamientos (5) superpuestos.
9. Pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** cada tabiquillo (17) que separa dos apilamientos adyacentes incorpora un canal de inyección (8) de un fluido que incorpora dos paredes (18a, 18b), perpendiculares al sustrato de soporte (25) y dotadas cada una de ellas de una pluralidad de orificios pasantes (24) para la inyección de un mismo fluido en las adyacentes capas de difusión (16a, 16b) separadas por dicho tabiquillo (17).
10. Pila de combustible según la reivindicación 9, **caracterizada por** incorporar una placa de distribución (30) dotada de canales de distribución (23) conectados con los canales de inyección (8).
11. Pila de combustible según una de las reivindicaciones 9 y 10, **caracterizada porque** las membranas electrolíticas (6) de los apilamientos (5) adyacentes están constituidas por segmentos de una membrana, continua, con forma de almenas y perpendicular al sustrato de soporte (25), hallándose dispuesto a ambos lados de dicha membrana continua un conjunto constituido por una capa catalítica (7) y una capa de difusión (16), hallándose dispuesto un tabiquillo (17) entre dos segmentos perpendiculares al sustrato de soporte (25), hallándose dispuestas a un mismo lado de la membrana continua dos capas de difusión (16) adyacentes, dispuestas a ambos lados de un tabiquillo (17).
12. Pila de combustible según la reivindicación 11, **caracterizada por** incorporar unas conexiones metálicas (28) con forma de regletas de bornes interdigitadas, estando conectada una regleta de bornes a los tabiquillos correspondientes a un mismo tipo de electrodo.
13. Pila de combustible según la reivindicación 12, **caracterizada porque** las conexiones metálicas están realizadas en unas capas de metalización (28a, 28b, 28c) dispuestas entre el sustrato de soporte (25) y los apilamientos.
14. Pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, **caracterizada por**



incorporar al menos un apilamiento inferior y un apilamiento superior superpuestos, incorporando el sustrato de soporte del apilamiento inferior unos canales de distribución y determinando la placa de distribución del apilamiento superior.

15. Procedimiento de realización de una pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 14, **caracterizado por** comprender las siguientes etapas sucesivas:

- la transferencia de una placa de un material constitutivo de los tabiquillos de soporte (17a, 17b) al sustrato de soporte (25), disponiéndose sobre la placa y/o el sustrato de soporte (25) unos medios de interconexión eléctrica (28a, 28b, 28c),

- el grabado de los tabiquillos en la placa,

10 - la deposición de las capas de difusión (16) y de las capas catalíticas (7) sobre los tabiquillos por electrodeposición, con polarización de los tabiquillos por mediación de los medios de interconexión eléctrica (28a, 28b, 28c).

16. Procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado porque** el electrólito es inyectado entre las capas catalíticas (7).

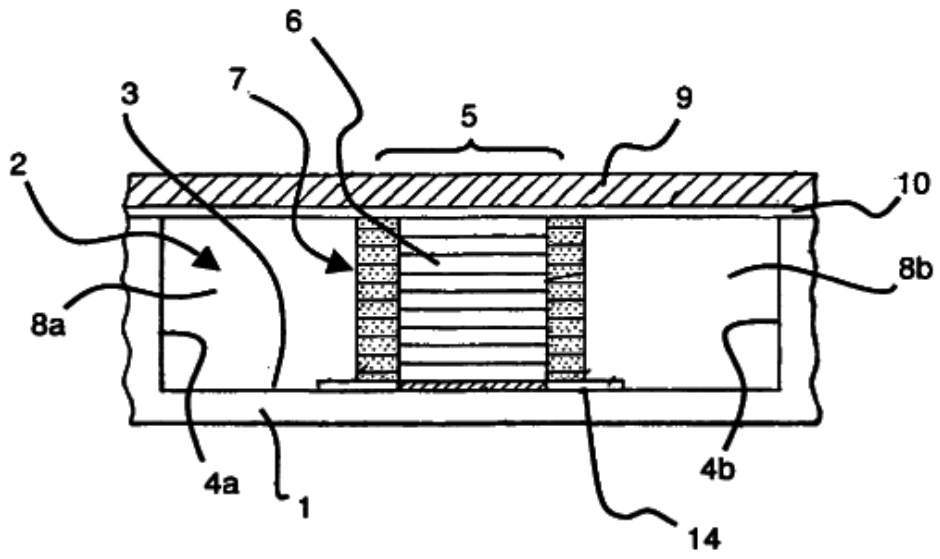


Figura 1 (Técnica anterior)

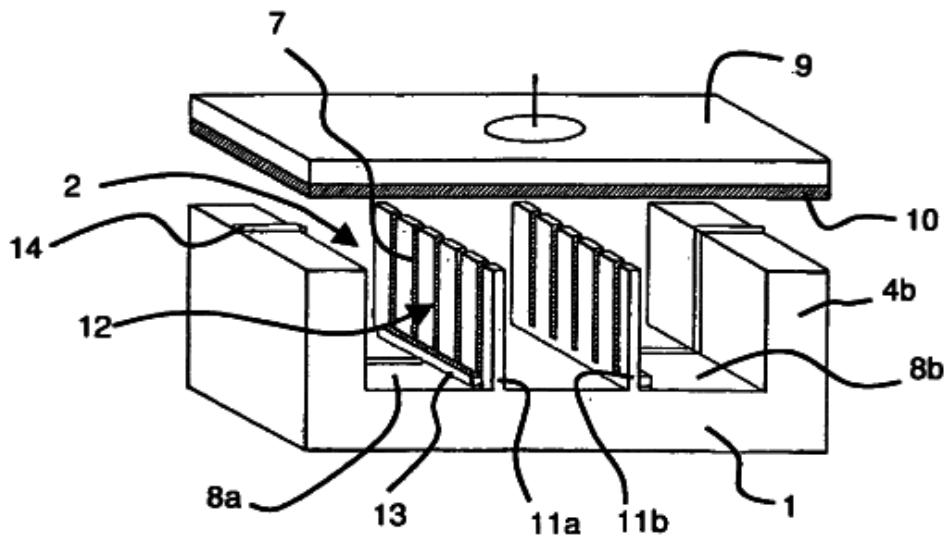


Figura 2 (Técnica anterior)

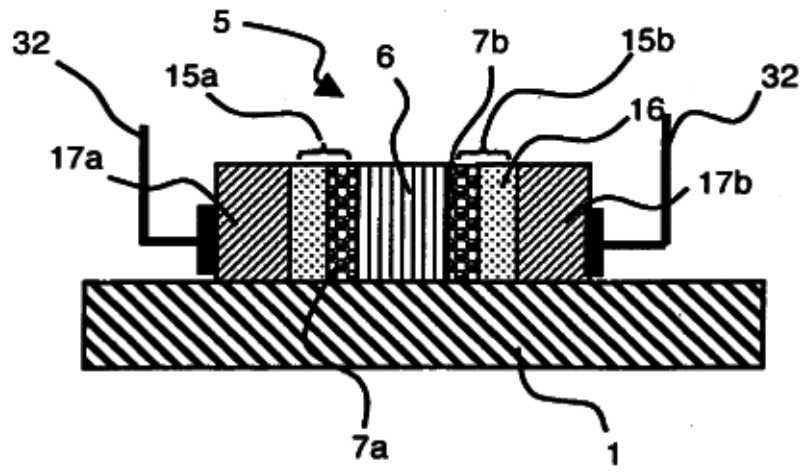


Figura 3

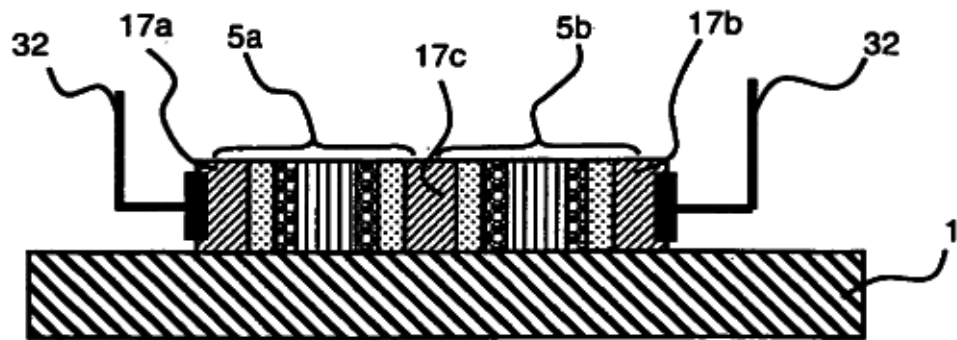


Figura 4

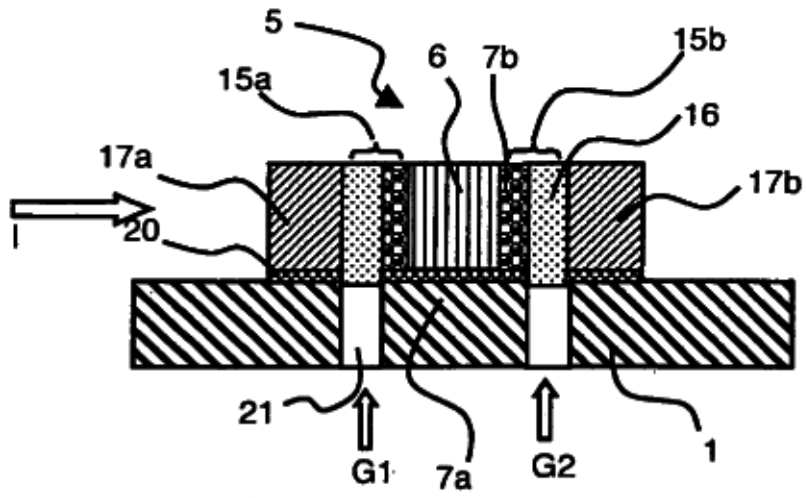


Figura 5

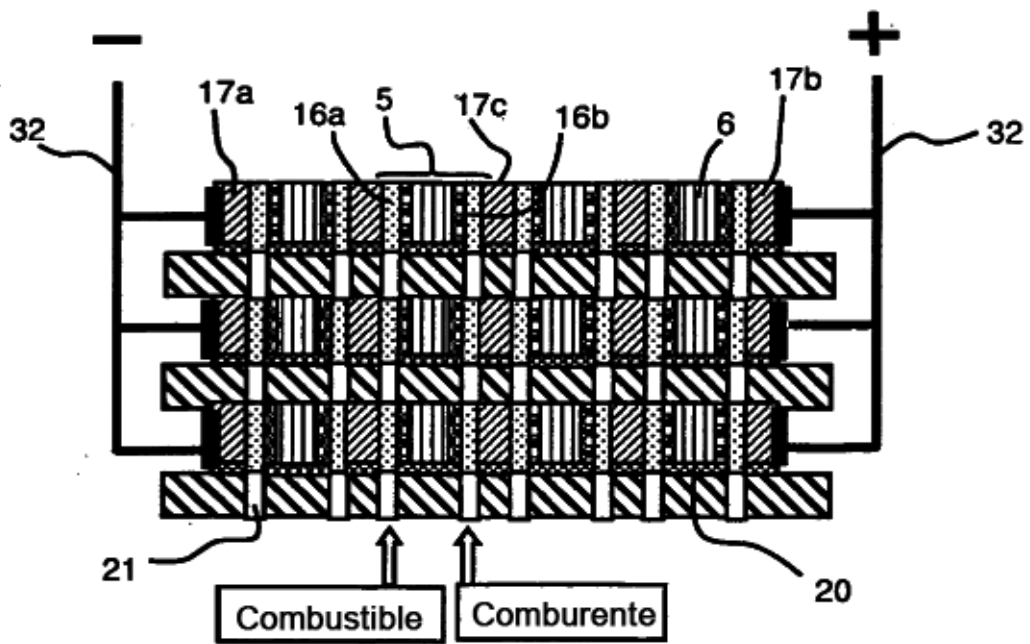


Figura 6

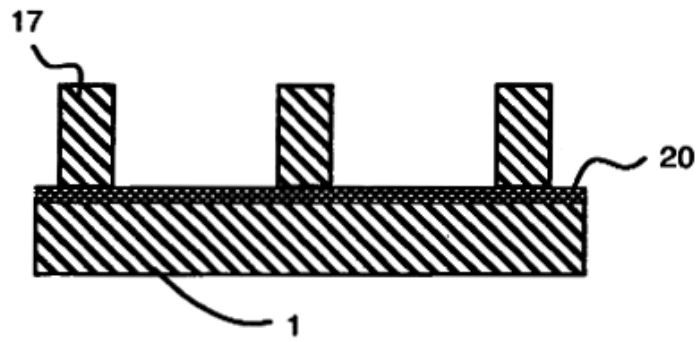


Figura 7

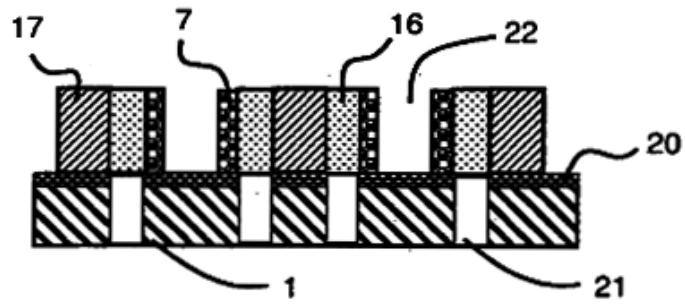


Figura 8

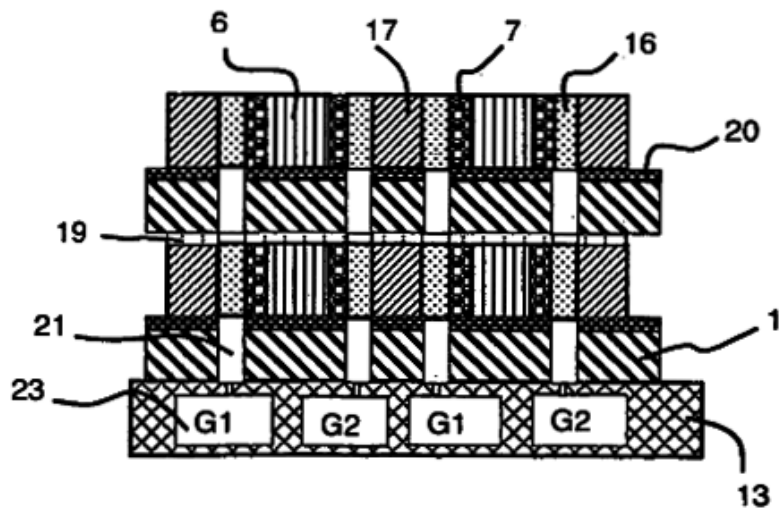


Figura 9

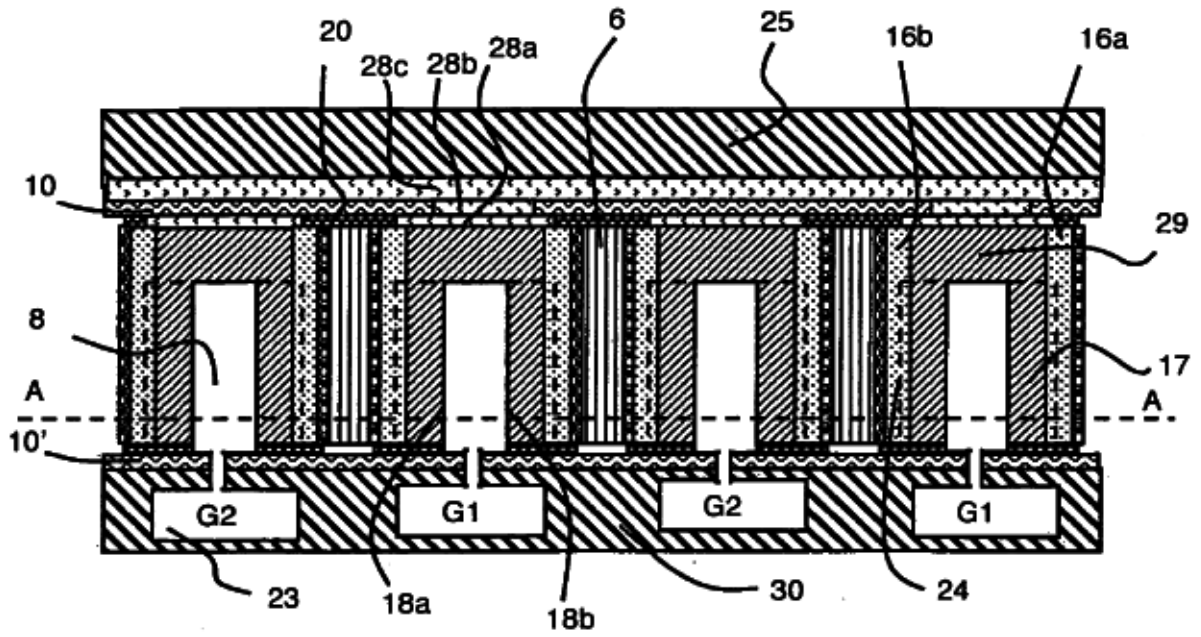


Figura 10

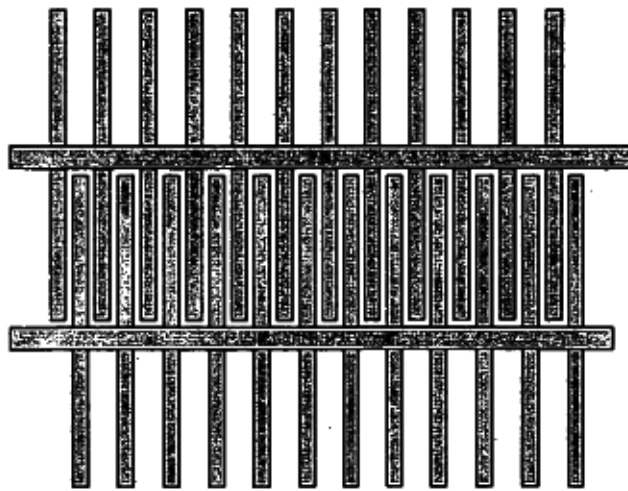


Figura 11

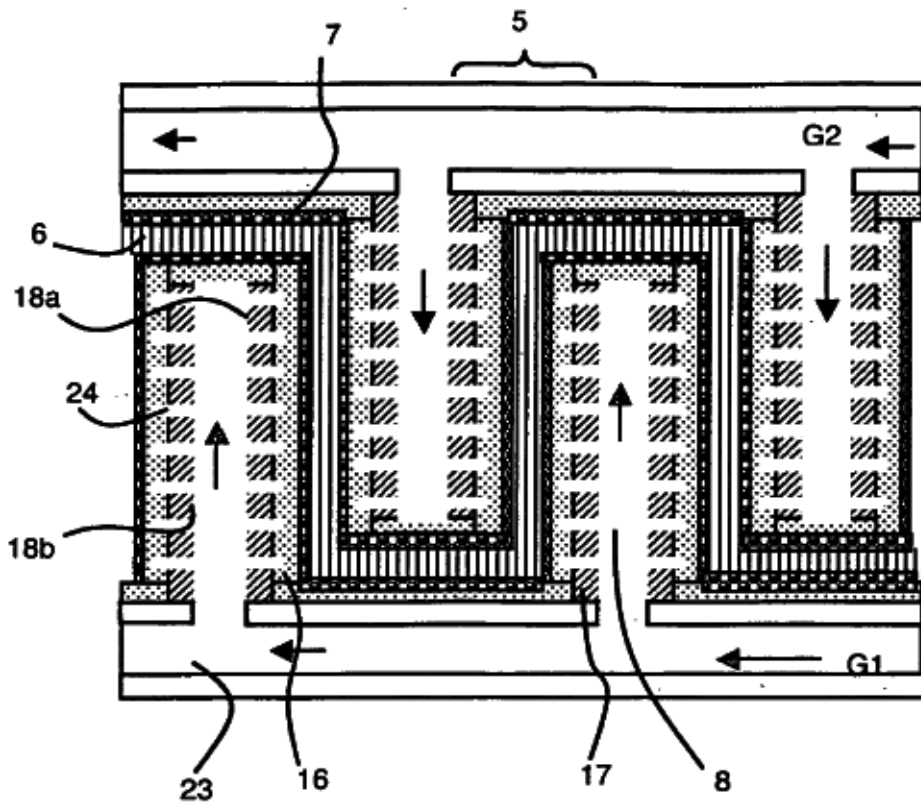


Figura 12

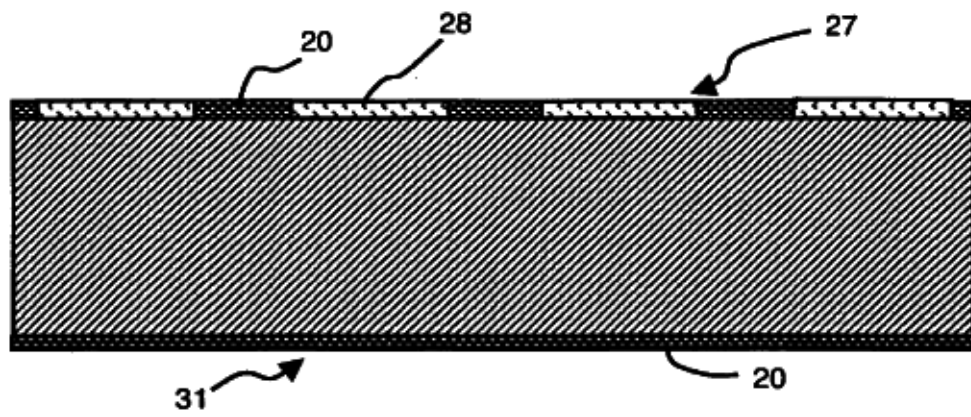


Figura 13

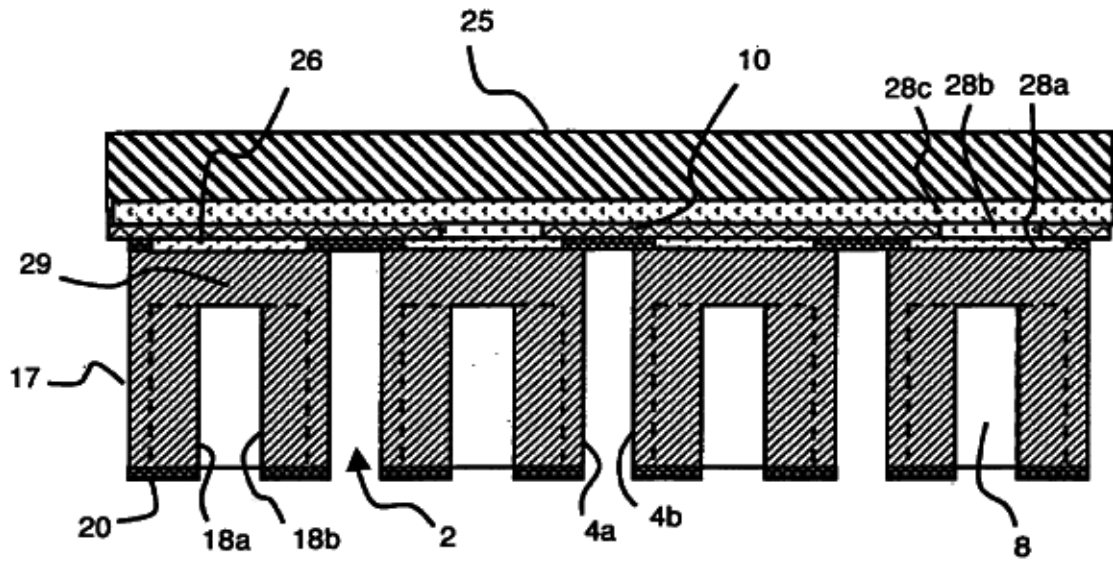


Figura 14

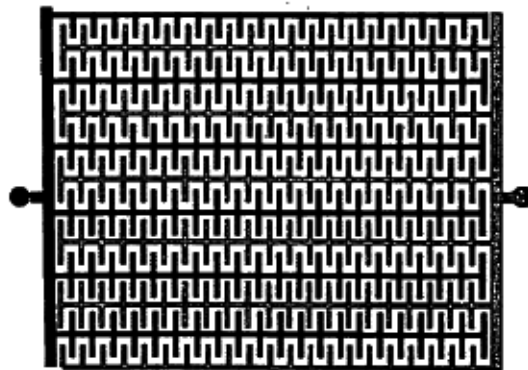


Figura 15



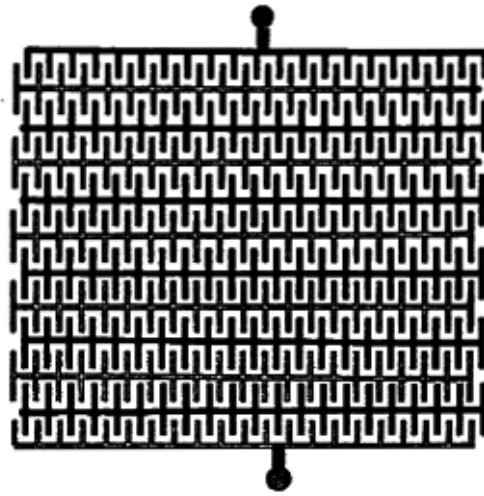


Figura 16