



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①Número de publicación: 2 436 102

(51) Int. CI.:

H01M 4/92 (2006.01) H01M 4/88 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01) H01M 8/08 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 18.10.2006 E 06820234 (0) (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 04.09.2013 EP 1941569

(54) Título: Electrodo para una pila de combustible alcalina y procedimiento de fabricación una pila de combustible que comprende al menos una etapa de fabricación de un electrodo de este tipo

(30) Prioridad:

19.10.2005 FR 0510658

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 27.12.2013

(73) Titular/es:

COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET **AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (33.3%)** Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc 75015 Paris, FR; UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER II (33.3%) y **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (33.3%)**

(72) Inventor/es:

MARTINENT, AUDREY; LAURENT, JEAN-YVES; PERRIN, MAX; SCHIEDA, MAURICIO; **DURAND, JEAN y ROUALDES, STÉPHANIE**

(74) Agente/Representante:

POLO FLORES, Carlos

DESCRIPCIÓN

Electrodo para una pila de combustible alcalina y procedimiento de fabricación una pila de combustible que comprende al menos una etapa de fabricación de un electrodo de este tipo

Ámbito técnico de la invención

La invención se refiere a un electrodo para una pila de combustible alcalina que comprende al menos una capa activa, conductora electrónica, conductora de iones hidróxido y catalítica.

La invención se refiere igualmente a un procedimiento de fabricación de una pila de combustible alcalina que comprende al menos una etapa de fabricación de un electrodo de este tipo.

Estado de la técnica

15

55

Las pilas de combustible alcalinas conocidas, también denominadas AFC (del inglés «Alkaline Fuel Cell»), están constituidas generalmente por dos electrodos y un electrolito líquido o sólido intercambiador o conductor de iones hidróxido OH⁻.

20 La solicitud de patente WO-A-2005/069413 describe, por ejemplo, una pila de combustible alcalina que comprende un apilamiento sólido constituido por un primer electrodo, una membrana sólida conductora de iones hidróxido y un segundo electrodo. Cada electrodo de la pila comprende al menos una capa activa en contacto con la membrana sólida. Cada capa activa presenta propiedades de conducción electrónica, propiedades de conducción de iones hidróxido y propiedades catalíticas para la reacción o las reacciones electroquímicas que tienen lugar en el interior de la pila de combustible alcalina. Así pues, el material que constituye la capa activa comprende al menos un elemento catalítico, un elemento conductor electrónico y un elemento conductor de iones hidróxido. El elemento conductor de iones hidróxido está formado por un polímero con un patrón estirénico que comprende una función de amonio cuaternario con la que se encuentra asociado un ion hidróxido. Sin embargo, la eficacia de un electrodo que comprende una capa activa de este tipo no resulta óptima y la capa activa no es fácil de realizar. En efecto, las técnicas de preparación de la capa activa no se encuentran adaptadas para la fabricación industrial.

Se ha propuesto la fabricación de pilas de combustible y/o de los electrodos utilizados en las pilas de combustible mediante técnicas procedentes de la microelectrónica, tales como las técnicas de depósito en vacío.

35 Así pues, la patente US5518831 describe la formación por depósito en vacío de una estructura electrocatalítica que puede ser utilizada en una pila de combustible tal como una pila de combustible con apilamiento de electrodomembrana-electrodo, con una membrana electrolítica a base de ácido perfluorosulfónico. La estructura electrocatalítica está formada por una matriz de polímero de tipo polisiloxano (SiO_xC_yH_z) en el que se encuentran dispersas partículas discretas y aisladas de material catalítico, por ejemplo, platino. De esta forma, se puede 40 conseguir la estructura electrocatalítica repitiendo varias veces un ciclo de tres etapas de depósito. Así, el ciclo comprende sucesivamente la realización de una primera película de polímero por depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD), seguido por el depósito del material catalítico en forma de partículas discretas y el depósito por PECVD de una segunda película de polímero con el fin de recubrir dichas partículas. Las partículas de material catalítico también pueden depositarse en primer lugar. En este caso, la estructura electrocatalítica se realiza 45 mediante la repetición de un ciclo de dos etapas sucesivas que corresponden respectivamente al depósito de las partículas de material catalítico seguido por PECVD de una película de polímero destinada a recubrir dichas partículas. El depósito de las partículas de material catalítico se realiza, por ejemplo, mediante pulverización catódica o evaporación. La repetición de un ciclo de dos o tres etapas siempre conduce a la formación de una sola capa formada por una matriz de polímero en la que se dispersan partículas discretas y aisladas de material catalítico. Sin 50 embargo, la distribución particular de las partículas en el seno de la matriz de polímero, así como el material compuesto obtenido, no permiten obtener una capa activa de electrodo que garantice un funcionamiento óptimo de una pila de combustible alcalina. En efecto, si bien presenta propiedades catalíticas satisfactorias, la capa activa de electrodo no comprende elementos conductores de iones hidróxido y sus propiedades de conducción electrónica son

Del mismo modo, la patente US5750013 propone el uso de técnicas de depósito procedentes de la microelectrónica para lograr una pila de combustible tal como una pila de combustible de membrana sólida a base de un polímero intercambiador de protones. La célula de combustible se realiza por depósito al vacío de una pluralidad de capas delgadas, que forman sucesivamente un primer electrodo, una membrana de polímero intercambiadora de protones,

por ejemplo de Nafion®, y un segundo electrodo. Cada uno de los electrodos está formado por una capa activa catalítica que comprende una alternancia de dos capas superpuestas, compuestas respectivamente por una capa de partículas metálicas que presentan un tamaño comprendido entre 1 nm y 10 nm y una capa conductora porosa. La capa de partículas metálicas se obtiene por pulverización de plasma. La capa conductora porosa se logra mediante el depósito químico en fase vapor a partir de un precursor de tipo hidrocarburo, de manera que se obtenga una capa carbonada porosa que garantice la difusión de los gases y la conducción eléctrica. No obstante, la capa activa así formada no garantiza un funcionamiento óptimo de las pilas de combustible alcalinas. En efecto, la capa activa no es iónicamente conductora y aún menos conductora de iones hidróxido.

10 Objeto de la invención

La invención tiene por objeto un electrodo para una pila de combustible alcalina que presente una eficacia óptima y que resulte fácil de realizar. Más particularmente, la invención tiene por objeto un electrodo para una pila de combustible alcalina que comprende al menos una capa activa, que presenta propiedades de conducción electrónica mejoradas, propiedades de conducción de iones hidróxido mejoradas y propiedades catalíticas mejoradas, siendo al mismo tiempo de realización sencilla.

De acuerdo con la invención, este objeto se consigue mediante las reivindicaciones adjuntas. Más particularmente, este objeto se logra por el hecho de que la capa activa está constituida por una bicapa o por un apilamiento de una 20 pluralidad de bicapas, estando compuesta cada bicapa:

- una capa catalítica que comprende partículas de catalizador de tamaño nanométrico
- y una capa porosa que comprende dos caras opuestas, una de las cuales se encuentra en contacto con la capa
 25 catalítica, estando constituida la capa porosa por un material compuesto poroso que comprende una matriz de polímero conductor de iones hidróxido en la que se forma una red metálica que constituye una pluralidad de vías conductoras electrónicamente que conectan las dos caras opuestas de la capa porosa.
- La invención también tiene por objeto un procedimiento de fabricación de una pila de combustible alcalina que 30 comprende al menos una etapa de fabricación de un electrodo de este tipo, que resulte fácil de realizar y, más en particular, adaptado para la fabricación industrial.

De acuerdo con la invención, este objeto se logra por el hecho de que la etapa de fabricación del electrodo comprende al menos el depósito en vacío de la capa activa sobre una superficie libre de un soporte, estando 35 formada la capa catalítica de cada bicapa por depósito en vacío de partículas de catalizador de tamaño nanométrico y estando formada la capa porosa por codepósito en vacío de un polímero conductor de iones hidróxido y de un metal.

Breve descripción de los dibujos

40

Otras ventajas y características se extraerán más claramente de la descripción que viene a continuación de las formas particulares de realización de la invención, dadas a título de ejemplos no limitativos y representadas en los dibujos anexos, en los que:

- 45 La figura 1 representa esquemáticamente una sección transversal de una primera forma de realización particular de un electrodo de acuerdo con la invención.
 - La figura 2 representa esquemáticamente una sección transversal de una parte ampliada de la capa activa del electrodo de acuerdo con la figura 1.

50

- La figura 3 representa esquemáticamente una sección transversal de una segunda forma de realización particular de un electrodo de acuerdo con la invención.
- La figura 4 representa esquemáticamente una sección transversal de una pila de combustible que comprende dos 55 electrodos de acuerdo con la invención.

Descripción de las formas particulares de realización

Tal y como se representa en las figuras 1 a 3, un electrodo 1 para una pila de combustible alcalina comprende una

capa activa, que es al mismo tiempo conductora electrónica, conductora de iones hidróxido y catalítica, para la reacción o las reacciones electroquímicas que tengan lugar en la pila de combustible alcalina.

La capa activa está constituida por una bicapa 2, es decir, por una película delgada constituida por dos capas 5 distintas superpuestas, o por un apilamiento de una pluralidad de bicapas 2a,..., 2n, es decir, por un apilamiento formado por una alternancia de dos capas delgadas distintas superpuestas. Por consiguiente, cada bicapa 2, 2a,..., 2n está compuesta por una capa catalítica 3 y una capa porosa 4 que comprende dos caras opuestas 4a y 4b, una de las cuales se encuentra en contacto con la capa catalítica 3.

10 Por otra parte, la capa activa puede estar dispuesta sobre una capa suplementaria 5 que es preferentemente porosa y electrónicamente conductora. En este caso, la primera capa dispuesta sobre la capa suplementaria 5 puede ser indiferentemente una capa porosa 4 o una capa catalítica 3. Así pues, en las figuras 1 y 2, la capa porosa 4 de la bicapa 2 se encuentra en contacto, a través de su cara 4a, con la capa suplementaria 5. En la figura 3 que representa un apilamiento de un número n de bicapas 2a,..., 2n, la capa suplementaria 5 se encuentra en contacto 15 con la capa catalítica 3 de la primera bicapa 2a del apilamiento.

La capa catalítica 3 comprende partículas de catalizador de tamaño nanométrico. Más particularmente, como se representa en la figura 2, la capa catalítica 3 está constituida por las partículas de catalizador 6. La capa catalítica 3 presenta, preferentemente, un espesor comprendido entre 2 nm y 50 nm y más particularmente entre 5 nm y 10 nm. 20 El catalizador se elige, preferentemente, entre platino, una aleación a base de platino y rutenio, plata y níquel.

Tal como se representa en la figura 2, la capa porosa 4 está constituida por un material compuesto poroso que comprende una matriz 7 de polímero conductor de iones hidróxido y partículas de metal 8. La porosidad de la capa 4 se puede optimizar mediante el uso de un agente formador de poros introducido durante la fabricación y posteriormente retirado. El agente puede ser, por ejemplo, un siloxano. Así pues, la porosidad de la capa 4 permite el paso de especies gaseosas o líquidas no solo a través de la capa porosa 4, sino también a través de la totalidad de la capa activa, especies que se oxidarán o se reducirán durante el funcionamiento de la pila de combustible alcalina. La capa porosa 4 presenta, preferentemente, un espesor comprendido entre 50 nm y 1000 nm y, de forma ventajosa, comprendido entre 100 nm y 200 nm. De esta forma, la presencia de un polímero conductor de iones hidróxido en la capa porosa 4 permite garantizar el transporte y por lo tanto la conducción de los iones hidróxido desde los sitios catalíticos formados por las partículas de catalizador 6 o hasta dichos sitios catalíticos. Más particularmente, la capacidad de conducción de iones hidróxido está garantizada, en el polímero, por una función de intercambio de iones hidróxido, por ejemplo elegida entre la función amonio cuaternario, la función fosfonio cuaternario y la función sulfonio terciario. El polímero se obtiene, por ejemplo, por depósito de plasma a partir de un precursor de una función de intercambio de aniones, tal como una amina insaturada, por ejemplo trialilamina o alilamina, en la cual la función amina se sustituye por una función de amonio cuaternario.

Las partículas de metal 8 forman, en la matriz 7, una red metálica percolante, es decir, una red metálica que constituye una pluralidad de vías conductoras electrónicamente que conectan las dos caras opuestas 4a y 4b de la 40 capa porosa 4. El metal que constituye la red metálica se elige preferentemente entre el oro y la plata.

Asimismo, como se ilustra en la figura 2, las partículas de catalizador 6 se encuentran preferentemente en contacto tanto con la matriz de polímero 7 como con las partículas de metal 8, formando de este modo puntos triples en los que se producen la reacción o las reacciones electroquímicas. La presencia de puntos triples permite así aumentar la eficacia catalítica de la capa activa y obtener de ese modo un electrodo particularmente eficaz que se puede utilizar en una pila de combustible alcalina. El hecho de que la capa activa presente una estructura particular en la forma de una o más bicapas permite igualmente reducir la cantidad de catalizador necesaria para el funcionamiento óptimo de la pila de combustible alcalina. Esto también permite aumentar la superficie activa de dicha capa activa y mejorar su conductividad electrónica, así como su conductividad de iones hidróxido. Por último, es fácil de realizar, gracias en particular a las técnicas de depósito procedentes de la microelectrónica, tales como las técnicas de depósito en vacío.

En efecto, es posible realizar un electrodo de una pila de combustible de acuerdo con la invención mediante al menos una etapa de depósito en vacío de la capa activa sobre una superficie libre de un soporte. Así pues, la capa catalítica 3 de cada bicapa 2, 2a,..., 2n se forma por depósito en vacío de las partículas de catalizador 6. La capa porosa 4 de cada bicapa 2, 2a,..., 2n se forma por codepósito en vacío tanto del polímero conductor de iones hidróxido como del metal destinado a formar las partículas de metal 8.

Más particularmente, el depósito de la capa catalítica 3 de cada bicapa 2, 2a,..., 2n se puede lograr, por ejemplo,

mediante depósito químico en fase vapor a partir de un precursor de tipo organometálico (MOCVD) o por electrodepósito reducción química de una sal que contenga el catalizador, por ejemplo, por electrorreducción de H₂PtCl₆ para obtener una capa catalítica de platino. Ventajosamente, el depósito de las partículas de catalizador 6 se realiza por pulverización catódica en vacío, preferentemente mediante pulverización catódica por magnetrón RF. Más particularmente, las condiciones de depósito se controlan con el fin de obtener un depósito de partículas de catalizador 8 de tamaño nanométrico y separadas entre sí.

El codepósito de la capa porosa 4 se puede lograr realizando de forma simultánea el depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD) con el fin de realizar la matriz 7 de polímero conductor de iones hidróxido y el depósito 10 por evaporación en vacío de las partículas de metal 8. Más particularmente, las condiciones de depósito se determinan con el fin de obtener un material compuesto poroso que comprenda la matriz 7 de polímero conductor de iones hidróxido en la cual se forma la red metálica percolante. Además, el depósito PECVD del polímero se lleva a cabo, más particularmente, a partir de un precursor que genera funciones de intercambio de iones hidróxido tales como las funciones amonio cuaternario, fosfonio cuaternario o sulfonio terciario.

De acuerdo con una primera forma de realización particular, un electrodo para una célula de combustible tal como el representado en la figura 3 se realiza, por ejemplo, depositando sucesivamente n bicapas 2a a 2n sobre la superficie libre de una capa suplementaria 5 dispuesta en una cámara de depósito. La capa suplementaria es, por ejemplo, un soporte de papel de carbono y, preferentemente, se limpia previamente con alcohol isopropílico y después se seca con argón. Por consiguiente, la cámara de depósito comprende una diana de pulverización catódica fijada sobre un electrodo provisto de un generador de campo magnético para llevar a cabo el depósito de las capas catalíticas 3 y una fuente de evaporación para formar las partículas de metal 8 del material compuesto poroso.

Por lo tanto, en una primera etapa, se introduce gas argón en la cámara y la presión se mantiene a 10⁻² Torr. Se genera un plasma mediante la aplicación de un potencial eléctrico elevado o una frecuencia elevada sobre el electrodo asociado a la diana de pulverización catódica. Esto provoca el depósito de partículas de catalizador 6 sobre la capa suplementaria 5 y, por lo tanto, la formación de una primera capa catalítica 3.

En una segunda etapa, la cámara de depósito se coloca en vacío y se introducen en la cámara un precursor del polímero conductor de iones hidróxido y vapores metálicos. El polímero precursor es, por ejemplo, una amina insaturada, por ejemplo trialilamina o alilamina, en la cual la función amina se sustituye por una función de amonio cuaternario. A continuación se genera un plasma mediante la aplicación de un potencial eléctrico elevado o una frecuencia elevada sobre el electrodo con el fin de realizar el codepósito del material compuesto poroso, formando de ese modo una primera capa porosa 4 sobre la primera capa catalítica 3. Así pues, las primeras capas, 35 respectivamente la catalítica 3 y la porosa 4, forman la primera bicapa 2a dispuesta sobre la capa suplementaria 5.

Las dos etapas sucesivas que permiten realizar la primera bicapa 2a se repiten varias veces con el fin de formar el apilamiento de n bicapas.

40 Por otra parte, la capa activa formada de esta manera puede ser sometida a un tratamiento químico con el fin de optimizar el número de funciones que garantizan la conducción de iones hidróxido. En el caso de las funciones de amonio cuaternario, la capa activa se puede tratar con CH₃I.

De acuerdo con una segunda forma de realización particular, se realizó un apilamiento de 10 bicapas 2 repitiendo 10 veces un ciclo de dos etapas sucesivas, respectivamente, de pulverización catódica por magnetrón RF y codepósito en vacío. La primera etapa de pulverización catódica por magnetrón RF se lleva a cabo con la ayuda de una diana de platino para formar una capa catalítica constituida por partículas de platino de tamaño nanométrico. La intensidad y la tensión aplicadas durante el depósito son, respectivamente, 20 mA y 1,5 kV, la presión de argón dentro de la cámara es de 5.10⁻³ mbar y el tiempo de depósito es de 20 segundos. La segunda etapa de codepósito se lleva a cabo simultáneamente mediante la evaporación de un filamento de oro haciendo circular un flujo de corriente por dicho filamento y mediante la introducción en la cámara de vapores de un precursor del polímero intercambiador de iones hidróxido. Se genera un plasma mediante la aplicación de ondas de RF continuas para llevar a cabo el codepósito. La presión en la cámara es de 0,8 mbar, la potencia es de 50 W y el tiempo de codepósito es de 5 minutos. A continuación, la cámara se vacía de forma que quede lista para otro ciclo de depósito. Cuando se han realizado los 10 ciclos, la capa activa obtenida puede ser tratada químicamente con el fin de optimizar el número de funciones de iones hidróxido.

La fabricación de un electrodo de acuerdo con la invención presenta la ventaja de ser fácil de realizar y de poderse llevar a cabo en una misma cámara de depósito, lo que hace que resulte especialmente adecuada para aplicaciones

industriales.

Además, la fabricación de un electrodo de acuerdo con la invención puede ser incorporada en un proceso de fabricación global de una pila de combustible alcalina. Por consiguiente, esto permite fabricar una pila de combustible alcalina de forma sencilla, rápida y a escala industrial. Una pila de combustible alcalina, tal como la que se representa en la figura 4, se puede realizar mediante el depósito sucesivo sobre la superficie libre de una capa suplementaria 5 de un primer electrodo 1, de una membrana electrolítica 9 en forma de una capa delgada no porosa y de un segundo electrodo 10. El primer y el segundo electrodos 1 y 10 representados en la figura 4 comprenden respectivamente una primera y una segunda bicapas 2 y 11, cada una de las cuales comprende una capa porosa 4 y una capa catalítica 3.

De esta manera, una vez depositado un primer electrodo 1 sobre la superficie libre de la capa suplementaria 5 mediante una etapa de fabricación tal y como se ha descrito anteriormente, la membrana electrolítica 9 se deposita mediante una etapa de depósito en vacío sobre la superficie libre del primer electrodo 1. En la figura 4, la superficie libre del primer electrodo 1 corresponde a la superficie libre de la capa catalítica 3, dado que la primera bicapa 2 se realiza mediante el depósito sucesivo de la capa porosa 4 y, a continuación, de la capa catalítica 3 sobre la capa suplementaria 5. Seguidamente, se puede depositar un segundo electrodo 10 sobre la superficie libre de la membrana electrolítica 9 en las mismas condiciones que el primer electrodo. En la figura 4, el segundo electrodo 10 es idéntico al primer electrodo 1, y la bicapa 11 del segundo electrodo 10 es idéntica a la del primer electrodo 1.

Sin embargo, el orden de las capas catalítica y porosa en la segunda bicapa 11, así como el número de bicapas en el segundo electrodo 10, podrían ser diferentes de las del primer electrodo 1.

Por otra parte, los respectivos catalizadores de las capas catalíticas de la primera y de la segunda bicapas 2 y 11 y los respectivos polímeros de las capas porosas de la primera y de la segunda bicapas 2 y 11 también pueden ser idénticos o diferentes. De la misma manera, la membrana electrolítica en forma de una capa delgada no porosa puede comprender un polímero conductor de iones hidróxido que sea idéntico o diferente de los polímeros de las capas porosas del primer y del segundo electrodos. Así, por ejemplo, la membrana electrolítica se puede realizar a partir del mismo precursor de polímero que las capas porosas del primer y del segundo electrodos, pero con un 30 modo operativo diferente, con el fin de obtener una membrana electrolítica no porosa. Por consiguiente, esto significa que es posible producir una pila de combustible de forma sencilla y rápida y en una misma cámara de depósito.

REIVINDICACIONES

- 1. Electrodo (1, 10) para una pila de combustible alcalina que comprende al menos una capa activa, conductora electrónica, conductora de iones hidróxido y catalítica, electrodo **caracterizado porque** la capa activa 5 está constituida por una bicapa (2, 11) o por un apilamiento de una pluralidad de bicapas (2a,..., 2n), estando compuesta cada bicapa (2, 11, 2a,..., 2n) por:
 - una capa catalítica (3) que comprende partículas de catalizador (6) de tamaño nanométrico

20

30

55

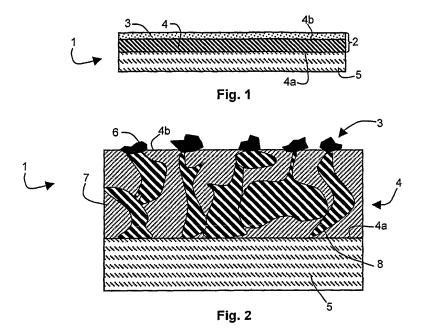
- 10 y una capa porosa (4) que comprende dos caras opuestas (4a, 4b), una de las cuales se encuentra en contacto con la capa catalítica (3), estando constituida la capa porosa (4) por un material compuesto poroso que comprende una matriz (7) de polímero conductor de iones hidróxido en la que se forma una red metálica que constituye una pluralidad de vías conductoras electrónicamente que conectan las dos caras opuestas de la capa porosa.
- 15 2. Electrodo (1, 10) de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la capa catalítica (3) presenta un grosor comprendido entre 2 nm y 50 nm.
 - 3. Electrodo (1, 10) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** la capa porosa (4) presenta un grosor comprendido entre 50 nm y 1000 nm.
 - 4. Electrodo (1, 10) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el polímero conductor de iones hidróxido posee al menos una función de intercambio de iones hidróxido elegida entre la función amonio cuaternario, la función fosfonio cuaternario y la función sulfonio terciario.
- 25 5. Electrodo (1, 10) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el catalizador se elige entre platino, una aleación a base de platino y rutenio, plata y níquel.
 - 6. Electrodo (1, 10) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el metal (8) que constituye la red metálica del material compuesto poroso se elige entre plata y oro.
 - 7. Electrodo (1, 10) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** comprende una capa suplementaria (5) sobre la cual se encuentra dispuesta la capa activa.
- 8. Procedimiento de fabricación de una pila de combustible alcalina que comprende al menos una etapa de fabricación de un electrodo (1, 10) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la etapa de fabricación del electrodo (1, 10) comprende al menos el depósito en vacío de la capa activa sobre una superficie libre de un soporte, estando formada la capa catalítica (3) de cada bicapa (2, 11, 2a,..., 2n) por depósito en vacío de partículas de catalizador (6) de tamaño nanométrico y estando formada la capa porosa (4) por codepósito en vacío de un polímero conductor de iones hidróxido y de un metal (8).
 - 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** se depositan sucesivamente una pluralidad de bicapas (2, 11, 2a,..., 2n) sobre dicha superficie libre del soporte, con el fin de formar el apilamiento que constituye la capa activa.
- 45 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 y 9, **caracterizado porque** el depósito de la capa catalítica (3) se realiza por pulverización catódica en vacío.
- 11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado porque** el codepósito de la capa porosa (3) se lleva a cabo simultáneamente por depósito químico en fase vapor asistido por plasma del polímero conductor de iones hidróxido y por evaporación del metal (8).
 - 12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, **caracterizado porque** el depósito en vacío de la capa activa sobre una superficie libre de un soporte viene seguido por una etapa de tratamiento químico de dicha capa activa.
 - 13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, **caracterizado porque** comprende, sucesivamente:
 - una etapa de fabricación de un primer electrodo (1), estando constituida la superficie libre del soporte destinada a

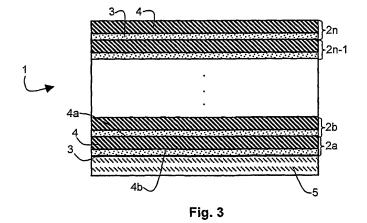
7

ES 2 436 102 T3

recibir la capa activa del primer electrodo (1) por una cara libre de la capa suplementaria (5),

- una etapa de depósito en vacío de una membrana electrolítica (9), sobre la superficie libre de la capa activa del primer electrodo (1),
- y una etapa de fabricación de un segundo electrodo (10), estando constituida la superficie del soporte destinada a 5 recibir la capa activa del segundo electrodo (10) por la superficie libre de la membrana electrolítica (9).
 - 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado porque** los catalizadores respectivos de las capas catalíticas (3) del primer y del segundo electrodos (1, 10) son idénticos.
- 10 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 y 14, **caracterizado porque** los polímeros respectivos de las capas porosas (4) del primer y del segundo electrodos (1, 10) son idénticos.
- 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado porque** la membrana electrolítica (9) está formada por una capa delgada no porosa que comprende un polímero conductor de iones hidróxido idéntico 15 al polímero de las capas porosas (4) del primer y del segundo electrodos (1, 10).





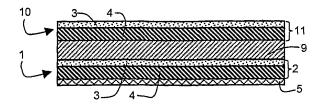


Fig. 4