

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 459 740**

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: **21.03.2011 E 11730337 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014 EP 2556554**

54 Título: **Pila de combustible que comprende una membrana de conducción iónica localizada y procedimiento para la fabricación de la misma**

30 Prioridad:

07.04.2010 FR 1001436

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

12.05.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FAUCHEUX, VINCENT;
LATOURE, ANTOINE;
LAURENT, JEAN-YVES y
MARTINENT, AUDREY**

74 Agente/Representante:

POLO FLORES, Carlos

ES 2 459 740 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 que comprende una membrana de conducción iónica localizada y procedimiento para la fabricación de la misma

5

Ámbito técnico de la invención

La invención se refiere a una pila de combustible que tiene al menos una celda elemental y una cubierta provista de una pared interior que encierra la celda elemental. La celda está provista de un primer y segundo electrodos y de una membrana formada por un electrolito polimérico que comprende una parte iónicamente conductora, comprendiendo dicha membrana:

10

- una primera cara principal constituida por una primera parte recubierta por el primer electrodo y una primera parte no recubierta por el primer electrodo y,

15

- una segunda cara principal constituida por una segunda parte recubierta por el segundo electrodo y una segunda parte no recubierta por el segundo electrodo,

La invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de una pila de combustible.

20

Estado de la técnica

La tensión suministrada por una pila de combustible unitaria, es decir, una pila de combustible que comprende una única celda elemental constituida por un montaje Electrodo-Membrana-Electrodo (o montaje EME) con colectores de corriente asociados, no es, por lo general, suficiente para aplicaciones de potencia baja/media. En efecto, algunas aplicaciones que podrían utilizar pilas de combustible como fuente de energía necesitan tensiones elevadas, por ejemplo, superiores a algunos voltios. Para aumentar las tensiones, es necesario utilizar una pila de combustible constituida por una pluralidad de celdas elementales conectadas en serie, estando conectado el ánodo de una celda elemental al cátodo de la celda adyacente.

30

En la actualidad, una arquitectura de tipo plana es privilegiada para aplicaciones de baja potencia de tipo móvil o portátil, en detrimento de una arquitectura de tipo «filtro-prensa», que es más onerosa y no apta para la integración en este tipo de dispositivo.

35 La arquitectura plana consiste en la yuxtaposición en un mismo plano de varias celdas elementales asociadas en serie unas con las otras. Una vez fabricada, la pila de combustible plana se integra generalmente en una cubierta para permitir la conexión con el combustible. La cubierta montada sobre la celda, a la que generalmente está sellada, está formada por un material inerte y garantiza la estanqueidad del sistema.

40 Trabajos recientes han propuesto una arquitectura plana que tiene varias celdas elementales realizadas a partir de una sola membrana.

El documento US-A-2004071865 propone una arquitectura de pila de combustible que permite asociar sobre una misma membrana varios pares de electrodos y aumentar artificialmente la tensión elemental. La pila de combustible está formada por varias celdas elementales separadas entre sí por capas aislantes verticales. La conexión entre dos celdas elementales se realiza por medio de una pieza conductora que conecta el ánodo de una de las pilas elementales al cátodo de otra pila elemental adyacente y que atraviesa la membrana entre dos capas aislantes verticales. Así pues, la conexión forma un paso de corriente dentro de la membrana. Sin embargo, esta arquitectura plantea problemas de fugas de gas que se producen, en particular, en la periferia de la pila y que son debidas a la presencia de las interfases entre las zonas electroquímicamente activas y los pasos de corriente. En efecto, durante el ciclo de funcionamiento y parada de la pila, la membrana se encuentra sometida a una alternancia de fases de humectación y secado, lo que conduce a una variación del grosor de la membrana. En las interfases, estas variaciones de grosor conducen a grandes tensiones mecánicas que contribuyen al despegado de la membrana y a la aparición de fugas de gas. Estas fugas se traducen en pérdidas de prestaciones, pero también son potencialmente peligrosos debido al riesgo de formación de una mezcla explosiva de hidrógeno/oxígeno. Además, los pasos de corriente dentro de la membrana introducen una débil conductividad electrónica, lo que provoca pérdidas de prestaciones y el calentamiento de la membrana.

El documento DE-A-19624887 propone también una pila de combustible que comprende varias celdas elementales.

La pila de combustible comprende un contacto, eléctricamente conductor e iónicamente no conductor, que conecta eléctricamente cada membrana de las celdas elementales.

La solicitud de patente US-A-20060228605 propone otra arquitectura de pila de combustible que tiene una membrana electrolítica formada por impregnación de un tejido con un material conductor iónico. Las figuras 1 y 2 representan una celda de este tipo que comprende un conjunto de ánodos 1 y cátodos 2 a cada lado de la membrana 3. El tejido está formado por fibras de urdimbre 4 eléctricamente aislante y fibras de trama 5, alternativamente, eléctricamente aislantes y conductoras, formando así, respectivamente, zonas eléctricamente aislantes 6 y zonas eléctricamente conductoras 7. Se coloca una junta 8 en la periferia del tejido. Las zonas eléctricamente conductoras 7 delimitan cada celda elemental y también realizan la conexión en serie de las celdas elementales así formadas. Esta solución permite solucionar los problemas de fugas de combustible en las interfaces entre las zonas electroquímicamente activas y las zonas eléctricamente conductoras 7, dado que el tejido está totalmente impregnado con material conductor iónico. Sin embargo, la presencia de tejido en el interior de la membrana 3 reduce la densidad de potencia de la pila de combustible. En efecto, la membrana así formada debe tener un grosor mínimo para asegurar la resistencia mecánica del montaje. Este grosor es del orden de 20 micrómetros. Ahora bien, para aumentar las densidades de potencia, las membranas deben tener el menor grosor posible, preferentemente entre 1 y 10 micrómetros. Además, las fibras 4 utilizadas para formar el tejido de las zonas eléctricamente aislantes 7 dificultan la conducción protónica de las zonas electroquímicamente activas. Finalmente, las variaciones de grosor de la membrana, observadas durante el funcionamiento de la pila de combustible, pueden provocar a largo plazo el despegado de la junta y causar fugas internas de gas. En efecto, la junta 8 situada sobre una zona de la membrana electroquímicamente activa está sometida a grandes tensiones mecánicas causadas por la variación del volumen de la membrana.

Por último, el documento EP-A-1220346 describe una pila de combustible que comprende una placa en forma de trama iónicamente no conductora entre dos electrodos. La placa en forma de trama está parcialmente recubierta por un electrolito polimérico iónicamente conductor. Una junta hermética al gas se coloca directamente sobre una parte no conductora en la periferia de la placa en forma de trama 10.

Objeto de la invención

La invención tiene por objeto una pila de combustible y un procedimiento de fabricación de una pila de combustible que resuelva los inconvenientes de la técnica anterior.

Más concretamente, la invención tiene por objeto una pila de combustible que pueda alcanzar tensiones elevadas y concretamente tensiones compatibles para aplicaciones destinadas a la alimentación de dispositivos portátiles, siendo al mismo tiempo fácil de realizar y que presente una resistencia mecánica mejorada y una buena estanqueidad. Un objeto adicional de la invención es proponer un procedimiento de fabricación que sea fácil de poner en práctica para obtener una pila de combustible de este tipo.

De acuerdo con la invención, este objeto se consigue mediante una pila de combustible y un procedimiento de fabricación de una pila de este tipo de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

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:

- las figuras 1 y 2 representan esquemáticamente y, respectivamente, en sección y en vista desde arriba, una pila de combustible de acuerdo con la técnica anterior.

- la figura 3 representa, esquemáticamente y en sección, una forma particular de realización de una pila de combustible de acuerdo con la invención.

- la figura 4 representa, esquemáticamente, una sección a lo largo del eje AA de la figura 3.

- la figura 5 representa, esquemáticamente y en sección, otra forma particular de realización de una pila de combustible de acuerdo con la invención.

- la figura 6 representa, esquemáticamente, una sección a lo largo del eje BB de la figura 5.

- la figura 7 representa, esquemáticamente y en sección, otra forma particular de realización de una pila de combustible de acuerdo con la invención.

5

- la figura 8 representa, esquemáticamente, una sección a lo largo del eje CC de la figura 7.

- las figuras 9 y 10 representan, esquemáticamente y en sección, etapas diferentes de un procedimiento de fabricación de la pila de combustible de acuerdo con otra forma particular de realización.

10

- las figuras 11 a 15 representan, esquemáticamente y en sección, etapas diferentes de un procedimiento de fabricación de la pila de combustible de acuerdo con otra forma particular de realización.

15 - las figuras 16 y 17 representan, esquemáticamente y en sección, etapas diferentes de un procedimiento de fabricación de la pila de combustible de acuerdo con otra forma particular de realización.

- la figura 18 representa, esquemáticamente y en sección, otra forma particular de realización de una pila de combustible de acuerdo con la invención.

20 - las figuras 19 y 20 representan esquemáticamente y, respectivamente, en perspectiva y en sección, una cubierta abierta de una pila de combustible de acuerdo con la figura 18, desprovista de las celdas elementales.

Descripción de las formas particulares de realización

25 De acuerdo con una forma de realización particular representada en las figuras 3 y 4, una pila de combustible tiene al menos una celda elemental 9 y una cubierta 11 provista de una pared interior 11 que encierra la celda elemental 9.

30 La celda elemental 9 está provista de un primer y segundo electrodos, respectivamente 12 y 13, y de una membrana 14 formada por un electrolito polimérico que comprende una parte iónicamente conductora.

35 La celda elemental 9 puede comprender un primer y segundo colectores de corriente, 15a y 15b, que recubren, respectivamente, a los primer y segundo electrodos, 12 y 13. Cada primer y segundo colectores de corriente, 15a y 15b, está constituido convencionalmente por una capa delgada conductora de corriente y porosa, preferentemente metálica. El primer y segundo colectores de corriente, 15a y 15b, están dispuestos entre la pared interior 11 y, respectivamente, los primer y segundo electrodos, 12 y 13.

40 El primer y segundo colectores de corriente, 15a y 15b, tienen un grosor, de manera ventajosa, comprendido entre 0,1 μm y 100 μm .

El primer y segundo electrodos, respectivamente 12 y 13, tienen un grosor, de manera ventajosa, comprendido entre 1 μm y 100 μm .

El primer y segundo electrodos, respectivamente 12 y 13, también pueden actuar como colectores.

45

El grosor de la membrana 14 está, de manera ventajosa, comprendido entre 10 μm y 200 μm .

La membrana 14 está dispuesta entre el primer y segundo electrodos, respectivamente 12 y 13, que son generalmente permeable a los gases, por ejemplo, porosos.

50

La membrana 14 está formada por un electrolito polimérico que comprende al menos una parte iónicamente conductora y una parte iónicamente no conductora 22. La membrana 14 y/o el electrolito polimérico que forma dicha membrana también son electrónicamente no conductores para evitar cualquier cortocircuito en la pila de combustible.

55

Así pues, la parte iónicamente no conductora 22 también es electrónicamente no conductora. La parte iónicamente no conductora 22 presenta propiedades aislantes.

La parte iónicamente conductora es también electrónicamente no conductora. La parte iónicamente conductora

presenta propiedades aislantes.

De acuerdo con una forma de realización particular representada en la figura 3, la membrana 14 está constituida por un único material de electrolito polimérico que comprende:

- 5
- al menos una parte iónicamente conductora y electrónicamente no conductora, y
 - al menos una parte 22, iónicamente y electrónicamente no conductora.

Se entiende por material de electrolito polimérico único un material procedente de un polímero inicial único, modificado con el fin de obtener dicha parte iónicamente conductora y electrónicamente no conductora y dicha parte 22, iónicamente y electrónicamente no conductora.

El electrolito polimérico que forma la parte iónicamente conductora y la parte iónicamente no conductora puede, de manera ventajosa, originarse a partir de un solo y único electrolito polimérico inicial. Así pues, la membrana 14 puede, inicialmente, ser un electrolito polimérico conductor protónico, preferentemente elegido entre los polímeros que tienen funciones de ácido sulfónico de tipo Nafion® (marca registrada por Dupont de Nemours).

La membrana 14 comprende una primera cara principal 16 y una segunda cara principal 17. La primera cara principal 16 está constituida por una primera parte recubierta 18 por el primer electrodo 12 y una primera parte no recubierta 19 por el primer electrodo 12. Por su parte, la segunda cara principal 17 está constituida por una segunda parte recubierta 20 por el segundo electrodo 13 y una segunda parte no recubierta 21 por el segundo electrodo 13.

El electrolito polimérico comprende al menos una parte iónicamente no conductora 22 que forma una primera zona inactiva 23 localizada sobre la primera parte no recubierta 19 y/o una segunda zona inactiva 24 localizada sobre la segunda parte no recubierta 21.

La parte iónicamente no conductora 22 ya no es electroquímicamente activa. Así pues, la capacidad de la membrana 14 para absorber el agua se elimina localmente mediante la formación de una parte iónicamente no conductora 22. Esta parte iónicamente no conductora 22 actúa únicamente como separador físico entre el primer electrodo 12 y el segundo electrodo 13, al nivel de zonas localizadas de la membrana 14.

Como se representa en la figura 3, la parte iónicamente no conductora 22 se puede extender desde la primera zona inactiva 23 hasta la segunda zona inactiva 24, sobre todo el grosor de la membrana 14.

Como se representa en la figura 4, la parte iónicamente no conductora 22 delimita, de manera ventajosa, la celda elemental 9. Cada una de las primera y segunda zonas inactivas, 23 y 24, rodea respectivamente a los primer y segundo electrodos, 12 y 13. Las primera y segunda partes recubiertas, 18 y 20, por los primer y segundo electrodos, 12 y 13, corresponden entonces a las superficies activas de la celda elemental 9.

La cubierta 10 permite asegurar una resistencia mecánica de la celda elemental 9. Cuando la pila de combustible está en funcionamiento, la cubierta 10 absorbe las tensiones mecánicas, ligadas en particular a las deformaciones provocadas por el hinchamiento de la membrana 14 y la presión del combustible aplicada a la membrana 14.

La cubierta 10 se presenta generalmente en dos partes, una primera cubierta 10a y una segunda cubierta 10b. Las primera y segunda cubiertas, respectivamente 10a y 10b, están colocadas a cada lado de la membrana 14 y selladas de manera que la pared interior 11 de la cubierta 10 encierre a la celda elemental 9.

Cada primera y segunda cubierta, respectivamente 10a y 10b, comprende una pared que es permeable a los gases enfrentada a cada primer y segundo electrodos, respectivamente 12 y 13. Como se representa en la figura 3, se consigue que cada primera y segunda cubierta 10a y 10b sea permeable por medio de aberturas 25 que atraviesan todo el grosor de la cubierta 10 con el fin de formar pasos para los gases que alimentan a los primer y segundo electrodos, respectivamente 12 y 13.

Como se ilustra en la figura 4, cada primera y segunda cubierta, 10a y 10b, también puede estar provista de un borde 26 que constituye una unión de las primera y segunda cubiertas, 10a y 10b, a la periferia de la cubierta 10. La primera cubierta 10a está acoplada a la segunda cubierta 10b con el fin de envolver completamente a la celda elemental 9.

La cubierta 10 también puede realizar la conexión a un sistema de recogida de agua y de alimentación de

combustible (no mostrado).

Como se representa en la figura 3, la pared interior 11 está, preferentemente, fijada directamente sobre al menos las primera y segunda zonas inactivas, respectivamente 23 y 24, de la membrana 14, con el fin de garantizar la estanqueidad de la celda elemental 9. La pared interior 11 de la cubierta 10 está fijada mecánicamente sobre al menos la primera o la segunda zona inactiva, respectivamente 23 y 24, mediante medios de adhesión 27 herméticos a los gases que llenan el espacio dispuesto entre la pared interior 11 de la cubierta 10 y la membrana 14. Los medios de adhesión 27 permiten fijar la cubierta 10 a la celda elemental 9.

Así pues, los medios de adhesión 27 que se aplica sobre las primera y segunda zonas inactivas, 23 y 24, iónicamente no conductoras, no están sometidos a las tensiones mecánicas causadas por las variaciones de grosor de la membrana 14. La localización de los medios de adhesión 27 sobre las primera y segunda zonas inactivas, respectivamente 23 y 24, impide por consiguiente el despegado de los medios de adhesión 27 de la membrana 14 y, de esa manera, contribuye a la mejora de la resistencia mecánica de la pila de combustible. Los medios de adhesión 27 se pueden, de manera ventajosa, aplicar sobre la periferia de cada primer y segundo electrodo, 12 y 13, de la celda elemental 9.

Además, los medios de adhesión 27 se pueden, de manera ventajosa, aplicar sobre la totalidad de las primera y segunda partes no cubiertas, respectivamente 19 y 21. Así, los medios de adhesión 27 aseguran la estanqueidad de la pila de combustible.

Los medios de adhesión 27 comprenden, de manera ventajosa, un material adhesivo, preferentemente elegido entre los cementos, los materiales de soldadura tales como los metales y las aleaciones metálicas, las cintas adhesivas y los adhesivos o barnices a base de epoxi, de silicona o de poliuretano. Se entiende por cinta adhesiva un soporte que presenta dos caras hechas de material adhesivo.

Los medios de adhesión 27 pueden comprender un material conductor eléctrico y constituir, igualmente, medios de conexión eléctrica de los primero y segundo electrodos, 12 y 13.

El material conductor eléctrico se elige entre el carbono y los metales, preferentemente, oro, plata, cobre, níquel, aluminio y sus aleaciones.

Los medios de adhesión 27 se pueden aplicar sobre una parte o, de manera ventajosa, sobre la totalidad de las primera y segunda zonas inactivas, respectivamente 23 y 24.

Además, de acuerdo con una realización preferente, las primera y segunda zonas inactivas, 23 y 24, forman respectivamente las primera y segunda partes no cubiertas, 19 y 21. Las primera y segunda zonas inactivas, 23 y 24, están entonces situadas sobre la periferia, respectivamente, de los primer y segundo electrodos, 12 y 13, y los medios de adherencia 27 se aplican sobre la totalidad de las primera y segunda zonas inactivas, 23 y 24 (figura 4).

De acuerdo con una realización alternativa representada en las figuras 5 y 6, las primera y segunda cubiertas, 10a y 10b, no poseen un reborde 26. Las partes laterales de la pila de combustible (a la derecha y a la izquierda en la figura 5) no están recubiertas por la cubierta 10. La parte iónicamente no conductora 22 se extiende entonces desde la primera zona inactiva 23 hasta la segunda zona inactiva 24, sobre todo el grosor de la membrana 14, de manera que los medios de adhesión 27 y la parte iónicamente no conductora 22 aseguran la estanqueidad al nivel de la partes laterales de la pila de combustible.

De acuerdo con una forma de realización preferente representada en las figuras 7 y 8, la pila de combustible comprende una parte no conductora 28 adicional que forma una red de zonas inactivas adicionales dentro de la membrana 14.

Como se representa en la figura 8, la red puede, por ejemplo, formar bandas paralelas sobre las primera y segunda caras principales, respectivamente 16 y 17, de la membrana 14. Alternativamente, la red puede formar una rejilla en la membrana 14.

Como se representa en la figura 7, la parte no conductora 28 adicional se encuentra al nivel de las primera y segunda partes recubiertas 18 y 20, de la membrana 14 respectivamente debajo de los primer y segundo electrodos, 12 y 13. En cuanto a la parte no conductora 22, la parte no conductora 28 adicional puede estar presente sobre todo el grosor de la membrana 14 o solamente al nivel de la primera y/o la segunda cara principal, respectivamente, 16 y

17. La parte no conductora adicional 28 no está sometida a las variaciones de volumen. La presencia de la parte no conductora 28 adicional refuerza la membrana 14 y mejora la resistencia mecánica de la pila de combustible. Una pila de combustible de este tipo se obtiene haciendo, localmente, que la membrana 14 sea electroquímicamente inactiva. En los electrolitos poliméricos de tipo Nafion®, la conducción protónica está garantizada por los grupos de ácido sulfónico $-\text{SO}_3\text{H}$ de la cadena polimérica. Las funciones de ácidos sulfónicos no solo permiten la migración de los protones a través de la membrana 14 en forma de H^+ , sino también en una forma solvatada H_3O^+ . La presencia de moléculas de agua provoca entonces el hinchamiento de la membrana 14, con una variación que puede llegar a ser de hasta el 30 % con respecto al grosor inicial de la membrana 14.

A título de ejemplo, para un grosor de la membrana 14 de Nafion® comprendido entre 10 μm y 200 μm , la variación de grosor puede alcanzar una amplitud comprendida entre 3 μm y 30 μm . Mediante la eliminación o inactivación de las funciones $-\text{SO}_3\text{H}$, es posible evitar el hinchamiento de una zona localizada de la membrana 14.

Se pueden contemplar dos estrategias para hacer, localmente, que la membrana 14 sea electroquímicamente inactiva. La primera consiste en la formación de zonas iónicamente conductoras 29 a partir de un polímero no conductor iónico 30 y la segunda consiste en la formación de zonas iónicamente no conductoras 31 a partir de un polímero conductor iónico 32.

De acuerdo con una realización particular, un procedimiento de fabricación de una pila de combustible de este tipo comprende las etapas de:

- formación de las primera y segunda zonas inactivas, 23 y 24, respectivamente, sobre la primera y segunda caras principales, 16 y 17, de una membrana 14 formada por un electrolito polimérico conductor iónico, y
 - fijación de una cubierta 10 sobre la membrana 14 mediante los medios de adhesión 27 colocados entre la primera zona inactiva 23 y la pared interior 11 de la cubierta 10 y/o la segunda zona inactiva 24 y la pared interior 11 de la cubierta 10.

La etapa de fijación de la cubierta 10 se puede realizar antes o después de la realización de las primera y segunda zonas inactivas, respectivamente 23 y 24.

De acuerdo con una variante, las dos etapas de formación y de fijación, descritas anteriormente, se pueden realizar simultáneamente.

De acuerdo con una forma de realización particular representada en las figuras 9 y 10, las primera y segunda zonas inactivas, 23 y 24, pueden formarse a partir de una membrana 14 inicialmente constituida por un polímero no conductor iónico 30 que tiene funciones de halogenuro de sulfonilo, preferentemente, fluoruro de sulfonilo $-\text{SO}_2\text{F}$.

El polímero no conductor 30 puede ser, por ejemplo, un polímero perfluorado de tipo Nafion®, cuyas funciones de ácidos sulfónicos, responsables de la transferencia de protones en la membrana 14, se neutralizan en forma de halogenuro de sulfonilo $-\text{SO}_2\text{F}$.

Las primera y segunda zonas inactivas, respectivamente 23 y 24, se realizan mediante la formación de zonas iónicamente conductoras 29, por hidrólisis de las funciones de halogenuros de sulfonilo de zonas predeterminadas 33 del polímero no conductor iónico 30. En particular, las funciones $-\text{SO}_2\text{F}$ del polímero no conductor iónico 30 se hidrolizan para dar funciones de ácidos sulfónicos $-\text{SO}_3\text{H}$ que puede entonces realizar la conducción y la migración de los protones H^+ o H_3O^+ en las cadenas poliméricas de la membrana 14.

Como se representa en la figura 9, antes de la realización de la celda elemental 9, una capa de polímero no conductor 30 que tiene dimensiones idénticas a las de la membrana 14 se dispone en una prensa 34 que está provista de orificios 35 o es porosa según zonas predeterminadas 33 seleccionadas.

La prensa 34, junto con la capa de polímero 30, forma un conjunto que se sumerge a continuación en una solución de hidrólisis.

Los orificios 35 o los poros de la prensa 34 se realizan de manera que la solución de hidrólisis pueda llegar a las zonas predeterminadas 33 del polímero 30.

Esta solución de hidrólisis se elige entre las soluciones susceptibles de atacar químicamente a las funciones de halogenuros de sulfonilo del polímero 30 y convertirlas en funciones de ácidos sulfónicos. Las funciones $-\text{SO}_2\text{F}$ se hidrolizan para dar funciones de ácidos sulfónicos $-\text{SO}_3\text{H}$, responsables de la conducción y la migración de los

protones H^+ o H_3O^+ dentro de la membrana 14.

Como se representa en la figura 10, las zonas predeterminadas 33 se transforman por hidrólisis en zonas iónicamente conductoras 29. Esta hidrólisis debe tener lugar únicamente sobre las funciones del electrolito 5 polimérico responsables de la transferencia y la conducción de los protones dentro de la membrana 14. Esta etapa de hidrólisis hace que el polímero sea localmente conductor iónico y conserva las partes iónicamente no conductoras 22 que forman las primera y segunda zonas inactivas, 23 y 24, de la membrana 14 y, si fuese necesario, las partes no conductoras 28 adicionales, según zonas predeterminadas 33 seleccionadas.

10 Seguidamente, la celda elemental 9 se puede realizar, mediante cualquier procedimiento conocido, a partir de la membrana 14 obtenida de esta manera.

Finalmente, como anteriormente, la cubierta 10 se fija a la membrana 14 de la celda elemental 9 mediante los medios de adhesión 27 colocados entre la primera zona inactiva 23 y la pared interior 11 de la cubierta 10 y/o la 15 segunda zona inactiva 24 y la pared interior 11 de la cubierta 10.

De acuerdo con otra forma de realización particular representada en las figuras 11 a 15, el procedimiento de fabricación comprende la producción de una celda elemental 9, mediante cualquier procedimiento conocido, a partir de una membrana 14 inicialmente constituida por un polímero no conductor iónico 30 que tiene funciones $-SO_2F$, 20 preferentemente un polímero de tipo Nafion® en forma $-SO_2F$.

El polímero no conductor 30 Nafion® tiene la característica de ser termoendurecible de forma de $-SO_3H$ y termoplástico en forma $-SO_2F$. Por tanto, es difícil conformar el polímero no conductor 30 Nafion® en forma $-SO_3H$ y 25 fácil hacerlo en forma $-SO_2F$, en particular, por medio de técnicas de termoconformado convencionales.

Una capa de polímero no conductor 30 Nafion® en forma $-SO_2F$ se utiliza para formar una membrana 14 que tiene una geometría en tres dimensiones, denominada 3D.

Como se representa en la figura 11, la geometría 3D se puede realizar en las primera y segunda caras principales, 30 respectivamente 36 y 37, de una capa de polímero no conductor 30 Nafion® en forma SO_2F .

De manera alternativa, como se representa en la figura 12, la geometría 3D se puede realizar únicamente sobre una de las primera y segunda caras principales, 36 y 37, del polímero no conductor 30 Nafion® en forma SO_2F .

35 La geometría 3D se realiza, preferentemente, sobre la cara del polímero no conductor 30 destinado a estar en contacto con el cátodo de la celda elemental 9. Por lo tanto, si el primer electrodo 12 es un cátodo, la geometría 3D se realiza, de manera ventajosa, sobre la primera cara principal 36 del polímero no conductor 30 Nafion® en forma SO_2F .

40 En particular, como se representa en la figura 13, una capa de polímero no conductor 30 Nafion® en forma SO_2F se deposita y, a continuación, se conforma por termoconformado, por ejemplo, por presión mecánica, con el fin de imprimir una forma en 3D sobre la primera cara principal 36 del polímero 30.

A título de ejemplo, se puede conseguir una forma de almena por termoconformado con un factor de forma elevado, 45 superior a 1,2.

Seguidamente, se realiza una celda elemental 9 mediante cualquier procedimiento conocido a partir de la capa de polímero no conductor 30 conformada de esta manera. En particular, los primer y segundo electrodos, 12 y 13, se depositan convencionalmente, respectivamente, sobre una parte de las primera y segunda caras principales, 36 y 50 37, de la capa de polímero 30 de Nafion® en forma $-SO_2F$.

El depósito de los primer y segundo electrodos, 12 y 13, forma, respectivamente, las primera y segunda partes recubiertas, 18 y 20, y también las primera y segunda partes no cubiertas, 19 y 21.

55 Los primer y segundo colectores de corriente, 15a y 15b, se depositan respectivamente sobre los primer y segundo electrodos, 12 y 13, mediante cualquier procedimiento conocido.

Como se representa en la figura 14, la cubierta 10 se fija entonces mediante los medios de adhesión 27 dispuestos entre la pared interior 11 de la cubierta 10 y la capa de polímero no conductor 30 Nafion® en forma $-SO_2F$ con el fin

de delimitar la periferia de los primer y segundo electrodos, respectivamente, 12 y 13. La cubierta 10 y la celda elemental 9 forman un conjunto de cubierta/celda.

5 Como se representa en la figura 15, la hidrólisis de las funciones $-\text{SO}_2\text{F}$ de las zonas predeterminadas 33 del polímero no conductor 30 Nafion® en forma SO_2F se efectúa por remojo del conjunto de cubierta/celda en una o más soluciones de hidrólisis.

10 Por ejemplo, el conjunto de cubierta/celda se sumerge sucesivamente en un baño que contiene una solución de sosa cáustica, NaOH , seguido por ácido sulfúrico, H_2SO_4 . Los primer y segundo electrodos, 12 y 13, son porosos para permitir el flujo de la solución o de las soluciones de hidrólisis hasta las zonas predeterminadas 33.

15 De acuerdo con esta forma de realización particular, la cubierta 10 actúa como prensa para formar las zonas iónicamente conductoras 29 a partir del polímero no conductor iónico 30. Las aberturas 25 de la cubierta 10 permiten hacer accesibles las zonas predeterminadas 33 y controlar la etapa de hidrólisis con el fin de obtener una membrana 14 con las características de conducción iónica deseadas (figura 15).

20 La resolución r_1 obtenida es del orden de 0,1 mm. Se entiende por resolución la dimensión más pequeña r_1 del patrón formado por la primera o segunda zona inactiva, respectivamente 23 y 24, de la membrana 14. Esta forma de realización particular se puede aplicar, preferentemente, para una celda elemental 9 que tiene una superficie activa superior o igual a 1 cm^2 .

25 Además, la configuración en tres dimensiones de la membrana 14 permite aumentar la superficie desarrollada de contacto entre los primer y segundo electrodos, 12 y 13, y la membrana 14, conservando al mismo tiempo la misma superficie proyectada. Por lo tanto, la configuración 3D mejora la densidad de potencia de la pila de combustible.

30 De acuerdo con otra realización particular, la membrana 14 está constituida inicialmente por un polímero conductor iónico 32 con funciones de ácidos sulfónicos $-\text{SO}_3\text{H}$, por ejemplo un polímero de Nafion® en forma $-\text{SO}_3\text{H}$. Las partes iónicamente no conductoras, 22 y 28, y, en particular, las primera y segunda zonas inactivas, 23 y 24, se pueden realizar mediante la formación de zonas iónicamente no conductoras 31, por degradación de las funciones de ácidos sulfónicos $-\text{SO}_3\text{H}$ de zonas predeterminadas 33 del polímero conductor iónico 32.

La degradación de las funciones de ácidos sulfónicos $-\text{SO}_3\text{H}$ del polímero conductor iónico 32 inicial se puede realizar mediante un tratamiento con láser convencional o mediante tratamiento térmico local.

35 A título de ejemplo no representado, se puede utilizar un láser de excímeros que emite a una longitud de onda de 248 nm, con un pulso de 450 mJ/cm^2 , para degradar localmente y en profundidad las funciones $-\text{SO}_3\text{H}$ de una capa de polímero conductor 32 de Nafion® en forma $-\text{SO}_3\text{H}$, que tiene un grosor comprendido entre $10 \mu\text{m}$ y $200 \mu\text{m}$. La degradación se localiza al nivel de zonas predeterminadas 33 del polímero conductor 32 de Nafion® en forma $-\text{SO}_3\text{H}$. La resolución r_2 obtenida es del orden de $10 \mu\text{m}$. Esta forma de realización particular se puede usar, 40 preferentemente, para una celda elemental 9 cuya superficie activa es superior o igual a 100 mm^2 .

45 De acuerdo con una variante representada en las figuras 16 y 17, la membrana 14 está constituida inicialmente por un polímero conductor iónico 32 que tiene funciones de ácidos sulfónicos. Las primera y segunda zonas inactivas, 23 y 24, es decir, la parte iónicamente no conductora 22 y, posiblemente, la parte no conductora 28 adicional, se pueden realizar mediante la creación de zonas iónicamente no conductoras 31 por conversión química de las funciones de ácidos sulfónicos $-\text{SO}_3\text{H}$ de zonas predeterminadas 33 del polímero conductor iónico 32 en funciones de halogenuros de sulfonilo



50

Como se representa en la figura 16, una capa de polímero conductor 32 Nafion® en forma $-\text{SO}_3\text{H}$ se aprisiona en una prensa de 34 para formar un conjunto de prensa/membrana. La prensa 34 está provista de orificios 35 que permiten exponer zonas predeterminadas 33 del polímero conductor iónico 32.

55 La conversión consiste en tratar únicamente las zonas predeterminadas 33 del polímero conductor 32 Nafion® en forma $-\text{SO}_3\text{H}$ por tratamiento químico. Este paso consiste en sumergir el conjunto de prensa/membrana sucesivamente en una primera solución de sosa cáustica y después en una solución de ataque químico. Esta solución de ataque químico está constituida por una mezcla que contiene, de manera ventajosa, el mismo peso de pentacloruro de fósforo PCl_5 en forma de polvo, y de tricloruro de fosforilo POCl_3 en forma líquida. A continuación, el

conjunto de prensa/membrana se calienta durante varias horas en la solución de PCl_5 / POCl_3 a una temperatura comprendida entre $100\text{ }^\circ\text{C}$ y $130\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente a $120\text{ }^\circ\text{C}$, y después se enjuaga con POCl_3 y/o CCl_4 , para eliminar el exceso de PCl_5 .

- 5 Las funciones ácidos $-\text{SO}_3\text{H}$ del polímero conductor 32 Nafion® se convierten entonces químicamente en sulfonato de sodio, $-\text{SO}_3\text{Na}$, y luego en cloruro de sulfonilo, $-\text{SO}_2\text{Cl}$. De esta manera, las funciones $-\text{SO}_3\text{H}$ se neutralizan. Las zonas hidrolizadas de esta manera ya no son iónicamente conductoras, dado que la función de cloruro de sulfonilo no puede realizar la transferencia de protones dentro de la membrana 14.
- 10 Como se representa en la figura 17, las partes protegidas por la prensa 34 forman entonces las zonas iónicamente conductoras 29 de la membrana 14 y las partes expuestas forman las zonas iónicamente no conductoras 31 correspondientes, de acuerdo con las zonas predeterminadas 33 elegidas, a la parte iónicamente no conductora 22 y la parte no conductora 28 adicional de la membrana 14 finalizada. La prensa 34 permite un enmascaramiento negativo con respecto a la cubierta 10.

15 La resolución r_3 obtenida es del orden de $0,1\text{ mm}$. Esta forma de realización particular se puede usar, preferentemente, para una celda elemental 9 cuya superficie activa es superior o igual a 1 cm^2 .

La membrana 14 presenta entonces las características de conducción iónica deseadas para realizar, de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente, una celda elemental 9 que tiene una resistencia mecánica mejorada.

20 Como anteriormente, la cubierta 10 se dispone entonces de manera que envuelva a la celda elemental 9 y que las aberturas 25 dejen expuestas, preferentemente, las zonas iónicamente conductoras 29 sin exponer las zonas iónicamente no conductoras 31.

25 De acuerdo con otra forma de realización particular representada en las figuras 18 a 20, la pila de combustible comprende varias celdas elementales 9 coplanares conectadas en serie y encerradas en la cubierta 10.

30 Dicha pila de combustible de múltiples celdas se puede realizar mediante procedimientos idénticos a los descritos anteriormente, con la excepción del hecho de que la cubierta 10 envuelve a todas las celdas elementales 9.

Además, las zonas predeterminadas 33 se tienen que elegir teniendo en cuenta el número y la posición de las diferentes celdas elementales 9 de la pila de combustible.

35 Además, como se representa en la figura 18, la pila de combustible tiene, de manera ventajosa, una arquitectura de tipo «diapositiva», en la que las celdas elementales 9 tienen una misma membrana 14 que es única y común a todas las celdas 9.

40 La membrana 14 comprende al menos una parte iónicamente no conductora 22 que delimita cada celda 9 y se extiende desde la primera zona inactiva 23 hasta la segunda zona inactiva 24, sobre todo el grosor de la membrana 14 (figura 18).

45 Los medios de adhesión 27 están formados preferentemente por un material adhesivo que permite fijar la cubierta 10 a las celdas elementales 9 y un material conductor eléctrico que permite realizar la conexión eléctrica de las celdas elementales 9 y su puesta en serie.

Los medios de adhesión 27 están dispuestos al menos al nivel de las primera y segunda zonas inactivas, 23 y 24, entre la pared interior 11 y la membrana 14.

50 Los medios de adhesión 27 pueden, de manera ventajosa, formar pistas conductoras que permiten realizar la puesta en serie de las celdas 9 de la pila de combustible.

55 Como se representa en la figura 18, los medios de adhesión 27 están formados por dos elementos distintos constituidos, respectivamente, por el material adhesivo 27a y por el material conductor eléctrico 27b. Las pistas conductoras están hechas, de manera ventajosa, de un material conductor eléctrico 27b y constituidas por una primera pista conductora 27ba y una segunda pista conductora 27b.

La primera pista conductora 27ba rodea a cada uno de los primer y segundo electrodos, 12 y 13, y está en contacto directo con las paredes laterales del primer y del segundo electrodos, 12 y 13.

La segunda pista conductora 27bb está conectada a la primera pista 27ba y conecta el primer electrodo 12 de una celda elemental 9 al segundo electrodo 13 de una celda elemental adyacente 9.

- 5 El material adhesivo 27a se puede, de manera ventajosa, disponer sobre las primera y segunda partes no cubiertas, 19 y 21, las cuales no son utilizados por las pistas conductora, 27ba y 27bb.

La primera y segunda pistas conductoras 27ba 27bb se pueden integrar directamente en las primera y segunda cubiertas, respectivamente 10a y 10b, mediante cualquier procedimiento conocido. La primera y segunda pistas, 10 27ba y 27bb, se pueden, por ejemplo, depositar por depósito físico o depósito químico en fase vapor, denominados, respectivamente, PVD o CVD, o por electrodeposición del material conductor eléctrico 27b sobre la pared interior 11 de la cubierta 10.

Con el fin de ilustrar esta forma de realización particular, las figuras 19 y 20 representan una cubierta abierta sin las 15 celdas elementales 9 de una pila de combustible de acuerdo con la figura 18. La segunda pista conductora 27bb se deposita de manera que permita la conexión de contacto entre el primer electrodo 12 de una celda elemental 9 en posición «n» y el segundo electrodo 13 de una celda elemental 9 en posición «n+1» adyacente.

Como se representa en las figuras 19 y 20, la segunda pista 27bb comienza desde la primera pista 27ba destinada a 20 estar en contacto con el segundo electrodo 13 de la celda elemental 9 en posición «n», y se prolonga a lo largo de la pared interior 11 de la segunda cubierta 10b hacia la primera cubierta 10a hasta la primera pista 27ba destinada a estar en contacto con el primer electrodo 12 de la celda elemental 9 en la posición adyacente «n+1». De acuerdo con esta forma de realización, los medios de adhesión 27 mejoran la resistencia mecánica de la pila de combustible y el material adhesivo 27a evita, además, la corrosión del material conductor eléctrico 27b que forma las pistas 25 conductoras, 27ba y 27bb.

De acuerdo con una variante no representada, los medios de adhesión 27 están formados por un material que tiene tanto propiedades adhesivas como propiedades de conducción eléctrica. Los medios de adhesión 27 pueden, por 30 ejemplo, estar formados por un adhesivo a base de epoxi, de silicona o de poliuretano que contiene un material conductor eléctrico, por ejemplo, un material metálico. Los medios de adhesión 27 están dispuestos de manera que formen únicamente pistas conductoras, lo que garantiza tanto la conducción eléctrica como la adhesión de las celdas elementales 9 a la pared 10.

Una pila de combustible de acuerdo con la invención presenta la ventaja de ser fácil y rápida de poner en práctica, 35 permitiendo al mismo tiempo obtener densidades de potencia elevadas. Además, la pila de combustible presenta una muy buena resistencia mecánica, así como una buena estanqueidad que mejora significativamente la resistencia de la celda al envejecimiento.

REIVINDICACIONES

1. Pila de combustible que tiene al menos una celda elemental (9) y una cubierta (10) provista de una pared interior (11) que encierra la celda elemental (9), estando provista dicha celda (9) de un primer y segundo
5 electrodos (12, 13) y una membrana (14) que comprende un electrolito polimérico, comprendiendo dicha membrana (14):
- una primera cara principal (16) constituida por una primera parte recubierta (18) por el primer electrodo (12) y una primera parte no recubierta (19) por el primer electrodo (12) y,
10
 - una segunda cara principal (17) constituida por una segunda parte recubierta (20) por el segundo electrodo (13) y una segunda parte no recubierta (21) por el segundo electrodo (13),
- caracterizada porque** la membrana (14) comprende:
- una primera parte de un material polimérico,
15
 - una segunda parte obtenida por modificación de los grupos funcionales del material polimérico,
- formando una de las partes el electrolito polimérico y siendo la otra parte no eléctricamente ni iónicamente
20 conductora (22) y formando una primera zona inactiva (23,24) localizada en la primera parte no recubierta (19, 21),
- y **porque** la pared interior (11) de la cubierta (10) está fijada mecánicamente sobre al menos la primera zona inactiva (23, 24) mediante medios de adhesión (27) herméticos a los gases que llenan el espacio dispuesto entre la pared interior (11) de la cubierta (10) y la membrana (14).
25
2. Pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** los medios de adhesión (27) comprenden un material adhesivo.
3. Pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada porque** el material adhesivo se
30 elige entre los cementos, los materiales de soldadura, las cintas adhesivas y los adhesivos o barnices a base de epoxi, de silicona o de poliuretano.
4. Pila de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada
35 porque** los medios de adhesión (27) comprenden un material conductor eléctrico.
5. Pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizada porque** el material conductor eléctrico se elige entre el carbono y los metales, preferentemente, oro, plata, cobre, níquel, aluminio y sus aleaciones.
- 40 6. Pila de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** la parte iónicamente no conductora (22) se extiende desde la primera zona inactiva (23) hasta una segunda zona inactiva (24) localizada sobre la segunda parte no recubierta (21), sobre todo el grosor de la membrana (14).
7. Pila de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada
45 porque** comprende una parte no conductora (28) adicional que forma una red de zonas inactivas adicionales dentro de la membrana (14).
8. Pila de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada
50 porque** comprende varias celdas elementales (9) coplanares conectadas en serie y encerradas en la cubierta (10) y **en porque** las celdas elementales (9) tienen una misma membrana (14), única y común al conjunto de dichas celdas (9), comprendiendo dicha membrana (14) al menos una parte iónicamente no conductora (22) que delimita cada celda (9) y que se extiende desde la primera zona inactiva (23) hasta una segunda zona inactiva (24) localizada sobre la segunda parte no recubierta (21), sobre todo el grosor de la membrana (14).
- 55 9. Pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizada porque** los medios de adhesión (27) forman pistas conductoras constituidas por:
- una primera pista (27ba) rodea a cada uno de los primer y segundo electrodos (12, 13) y está en contacto directo con las paredes laterales de dichos primer y segundo electrodos (12, 13), y

- una segunda pista (27bb) conectada a la primera pista (27ba) y conecta el primer electrodo (12) de una celda elemental (9) al segundo electrodo (13) de una celda elemental adyacente (9).

5 10. Procedimiento de fabricación de una pila de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** comprende las etapas de:

- formación de las primera y segunda zonas inactivas (23, 24), respectivamente, sobre la primera y segunda caras principales (16, 17) de una membrana (14) formada por un electrolito polimérico conductor iónico, y

10

- fijación de una cubierta (10) sobre dicha membrana (14) mediante los medios de adhesión (27) colocados entre la primera zona inactiva (23) y la pared interior (11) de la cubierta (10) y/o la segunda zona inactiva (24) y la pared interior (11) de la cubierta (10).

15 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** la membrana (14) está constituida inicialmente por un primer polímero no conductor iónico (30) que tiene funciones de halogenuros de sulfonilo, realizándose las primera y segunda zonas inactivas (23, 24) mediante la formación de zonas iónicamente conductoras (29) por hidrólisis de las funciones de halogenuros de sulfonilo de zonas predeterminadas (33) de dicho polímero (30).

20

12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** la membrana (14) está constituida inicialmente por un primer polímero conductor iónico (32) que tiene funciones de ácidos sulfónicos, realizándose las primera y segunda zonas inactivas (23, 24) mediante la formación de zonas iónicamente no conductoras (31) por degradación de las funciones de ácidos sulfónicos de zonas predeterminadas (33) de dicho

25

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** la membrana (14) está constituida inicialmente por un primer polímero conductor iónico (32) que tiene funciones de ácidos sulfónicos, realizándose las primera y segunda zonas inactivas (23, 24) mediante la creación de zonas iónicamente no conductoras (31) por conversión química de las funciones de ácidos sulfónicos de zonas predeterminadas (33) de dicho polímero (32) en funciones de halogenuros de sulfonilo.

30

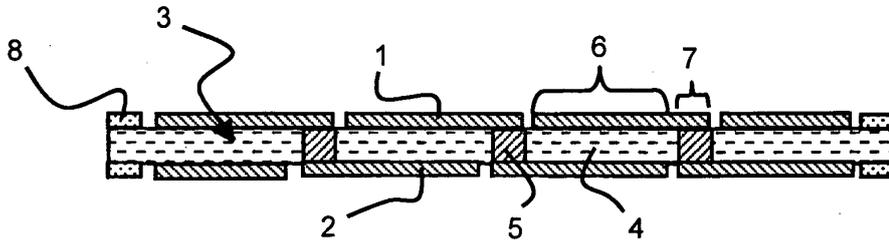


Figura 1 (Técnica anterior)

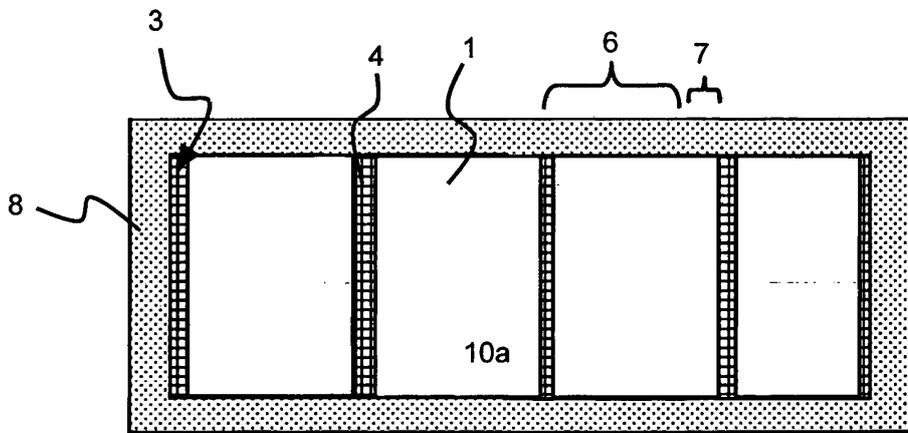


Figura 2 (Técnica anterior)

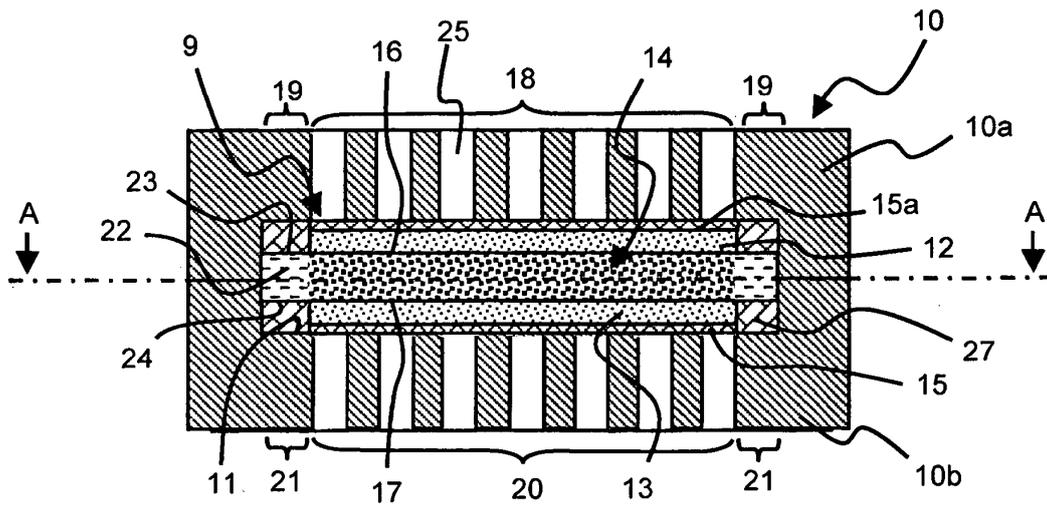


Figura 3

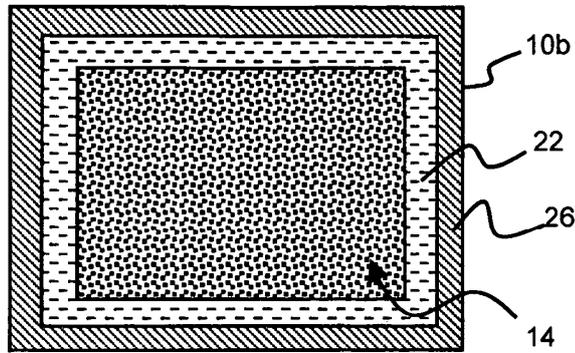


Figura 4

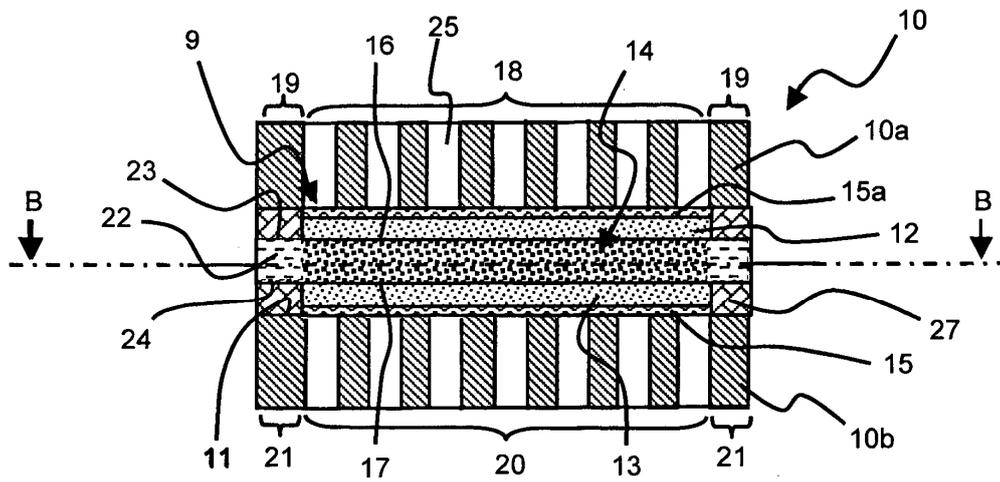


Figura 5

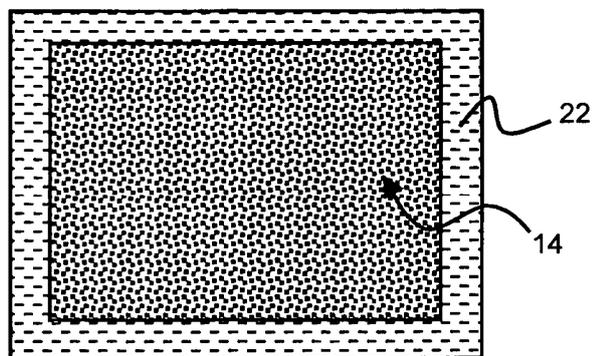


Figura 6

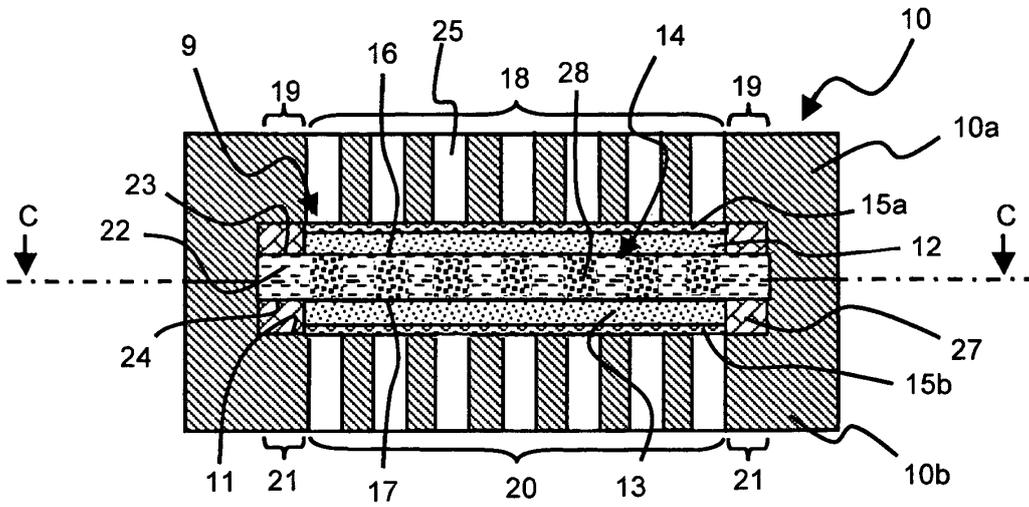


Figura 7

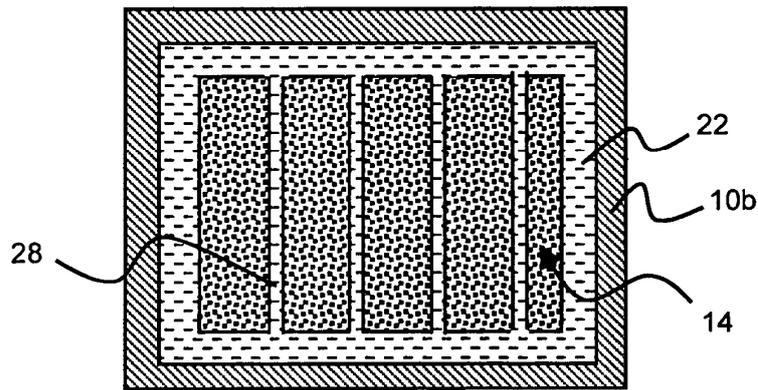


Figura 8

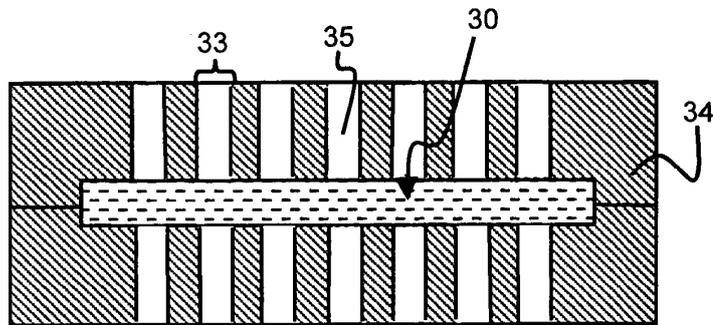


Figura 9

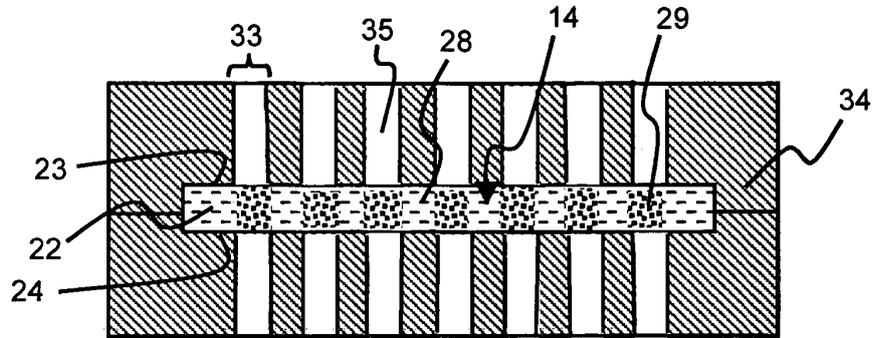


Figura 10

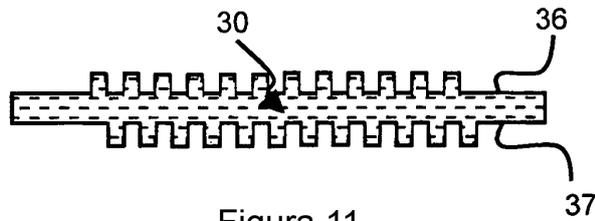


Figura 11

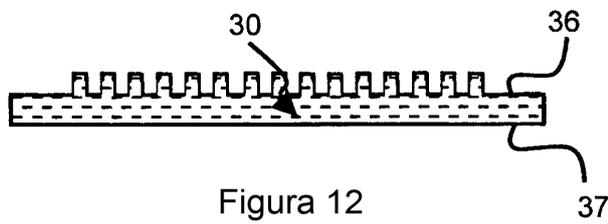


Figura 12

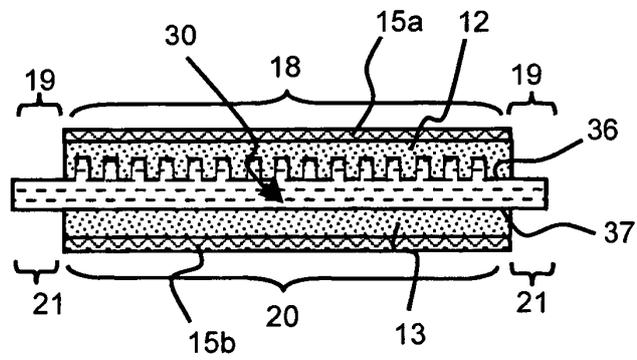


Figura 13

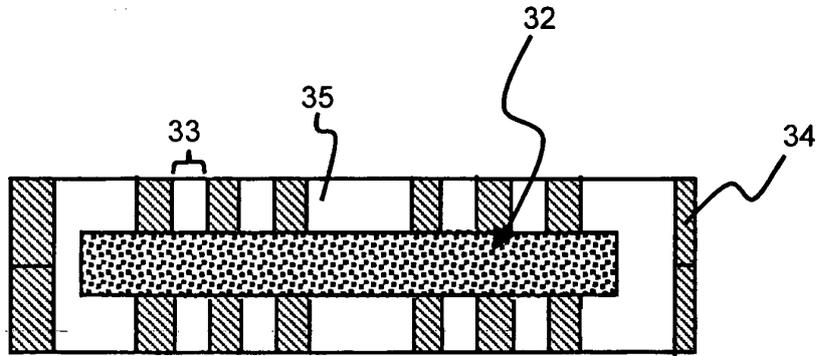


Figura 16

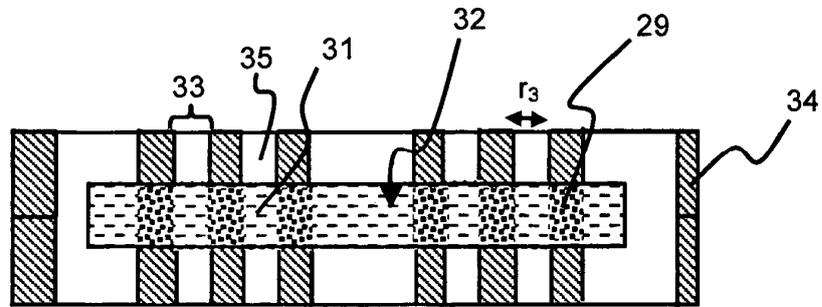


Figura 17

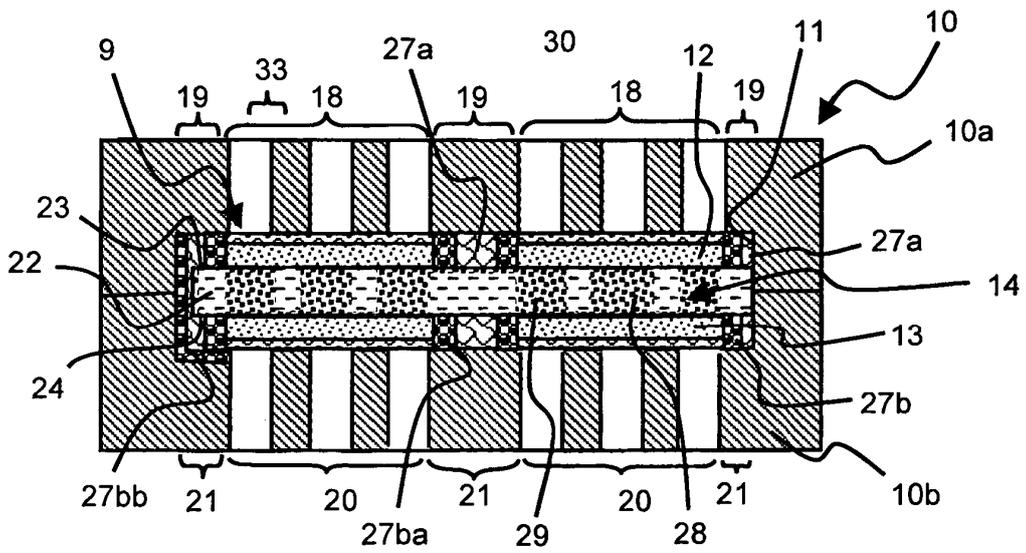


Figura 18

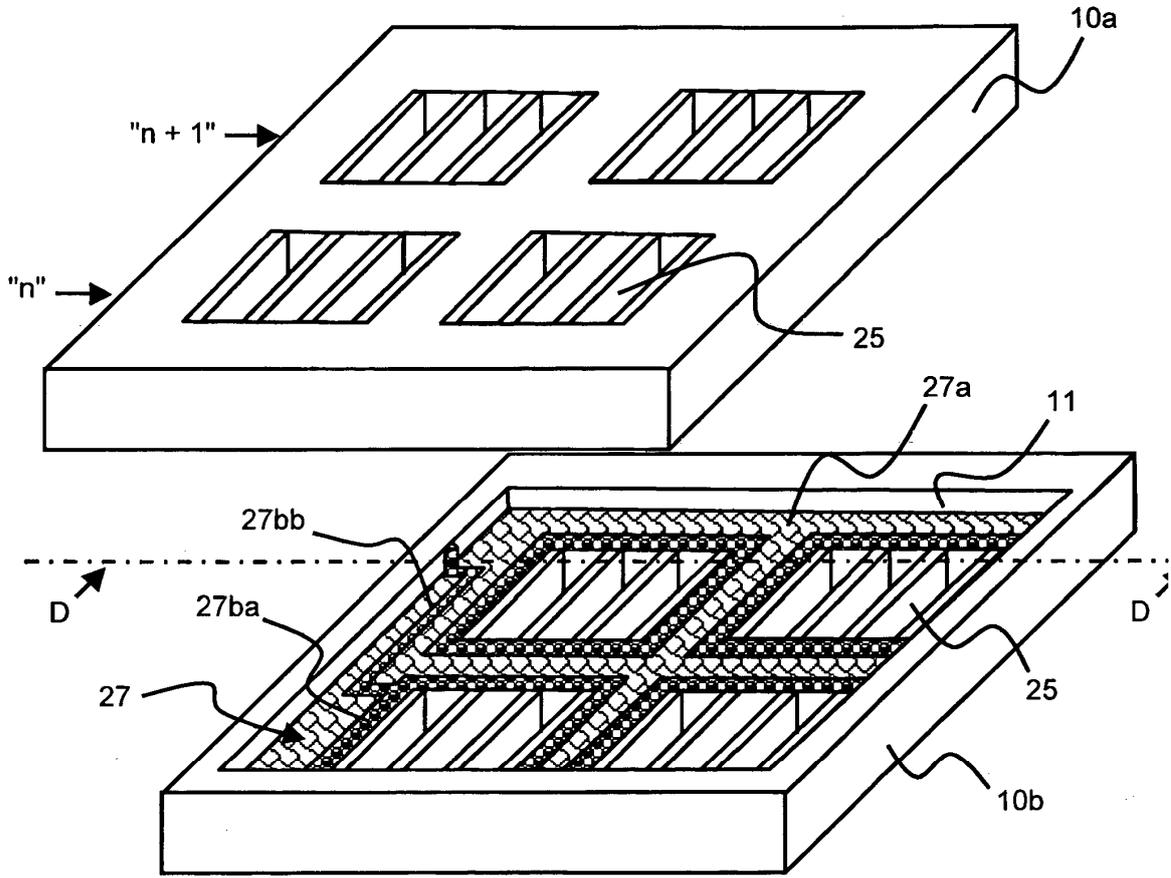


Figura 19

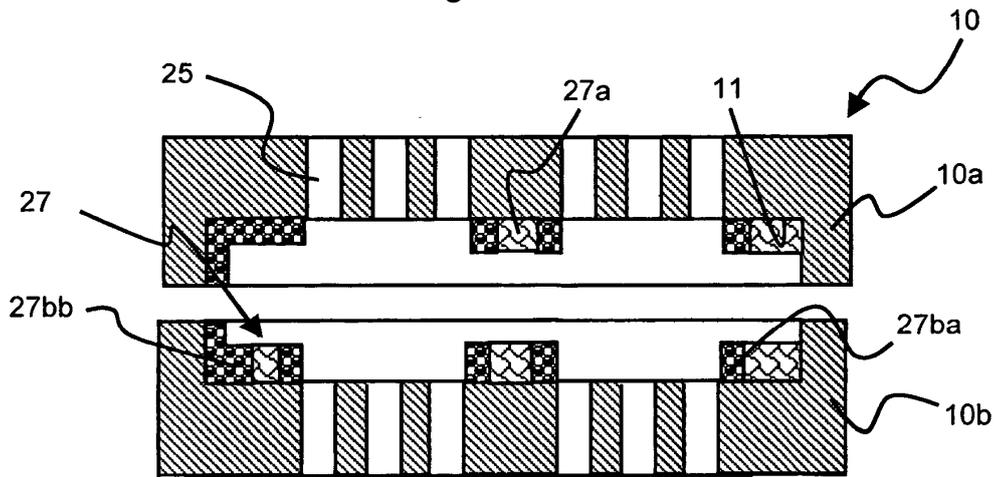


Figura 20