(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 607 116**

(51) Int. CI.:

H01M 8/0284 (2006.01)
H01M 8/0286 (2006.01)
H01M 8/086 (2006.01)
H01M 8/0228 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2009 PCT/US2009/003648**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **28.10.2010 WO10123478**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2009 E 09843753 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2422395**

(54) Título: **Fabricación de una pila de combustible con prevención de la migración de un electrolito líquido**

(30) Prioridad:

20.04.2009 US 214130 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.03.2017

(73) Titular/es:

DOOSAN FUEL CELL AMERICA, INC. (50.0%)
400 Perimeter Center, Terrace, Suite 750
Atlanta, GA 30346, US y
KENNEY, FRANK E. (50.0%)

(72) Inventor/es:

KENNEY, FRANK, E.;
KANURI, SRIDHAR, V.;
BREAULT, RICHARD, D.;
TENNETI, KISHORE, KUMAR y
CIPOLLINI, NED, E.

(74) Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

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

Fabricación de una pila de combustible con prevención de la migración de un electrolito líquido.

Campo técnico

La presente exposición se refiere a la fabricación de pilas de combustible que sean adecuadas para usar en vehículos de transporte, plantas de energía portátiles o como plantas de energía fijas, y especialmente a la fabricación de una pila de combustible que incluya una barrera a la migración de un electrolito ácido desde la pila de combustible hasta una pila de combustible adyacente.

Técnica anterior

Las pilas de combustible son bien conocidas y se utilizan comúnmente para producir corriente eléctrica a partir de fluido reductor que contiene hidrógeno, corrientes de reactivos oxidantes que contienen combustible y oxígeno, para alimentar diferentes tipos de aparatos eléctricos. Muchas pilas de combustible utilizan un electrolito líquido, como el ácido fosfórico, y tales pilas de combustible están típicamente adyacentes a otras pilas de combustible para formar un bien conocido apilamiento de pilas de combustible que tiene colectores y tuberías asociadas para suministrar y retirar corrientes de reactivos y de escape, etc.

Las pilas de combustible con ácido fosfórico como electrolito están asociadas con frecuencia a un problema de migración de ácido de una pila a una pila adyacente. Se han realizado muchos esfuerzos para resolver este problema. Tales esfuerzos se divulgan, por ejemplo, en las patentes estadounidenses en cotitularidad nº 5.079.104 de Roche *et al.*, nº 5.156.929, de Dec *et al.*, nº 5.178.968 de Roche, nº 5.270.132 de Breault *et al.*, nº 5.837.395 de Breault *et al.*, y nº 6.050.331 de Breault *et al.*, patentes que con ello quedan incorporadas en la presente memoria por referencia.

Tales pilas de combustible de ácido fosfórico contienen un exceso de ácido para compensar la pérdida de ácido debido a la evaporación en las corrientes de reactivos, la pérdida debida a la absorción por los componentes de la pila y la pérdida por reacción con los materiales dentro de la pila. Este exceso de ácido se almacena en placas de depósito de electrolito, que pueden ser un componente separado, o la función de almacenamiento del electrolito puede estar integrada en el sustrato de electrodo poroso. Administrar el electrolito líquido dentro de una pila de combustible es un reto de diseño significativo.

Los materiales carbonosos en los bordes de los componentes planos de la pila de combustible, que están expuestos a los colectores de entrada de aire y de salida de aire, se oxidan debido a la reacción química. El grado de oxidación es función del potencial electroquímico, la presión parcial de vapor de agua y la temperatura local. La oxidación es normalmente mayor en el borde de entrada de aire de la pila debido a temperaturas más altas que en el borde de salida de aire de la pila. La oxidación es típicamente mínima en los bordes expuestos al combustible reactivo.

La oxidación del material carbonoso da como resultado que el material en el borde de la pila se vuelva humectable y conduce a la presencia de una película de ácido a lo largo del borde del conjunto de placas separadoras. Esta película de ácido da como resultado un camino de corriente en derivación iónica a lo largo del borde de la pila de combustible. Este camino de corriente en derivación da como resultado que protones (iones de hidrógeno) fluyan desde el extremo positivo de un subapilamiento de las pilas al extremo negativo del subapilamiento a lo largo de los bordes de las pilas. Un "subapilamiento" de pilas de combustible es un grupo de típicamente 4 a 8 pilas dispuestas entre las placas de refrigeración dentro del apilamiento de pilas de combustible. Hay dos consecuencias a estas corrientes en derivación. La primera consecuencia es que la corriente en derivación reduce el potencial de electrolito de manera que la corrosión de carbono se produce en el extremo positivo del subapilamiento. La corrosión de carbono es un problema significativo para las pilas de combustible que funcionan a presiones de reactivos elevadas, donde los potenciales de electrodo son más altos que la presión ambiente. La segunda consecuencia es que la corriente en derivación da como resultado el flujo de aniones (dihidrógeno fosfato) desde el extremo negativo del subapilamiento hasta el extremo positivo del subapilamiento. Los iones de hidrógeno y los iones de dihidrógeno fosfato se combinan en el extremo positivo del subapilamiento. Esto da lugar a que se bombee el ácido desde el extremo negativo del subapilamiento hasta el extremo positivo del subapilamiento a lo largo del borde del apilamiento. Las consecuencias de este bombeo de ácido es que las pilas en el extremo negativo fallarán debido al cruce de reactivos a causa de la pérdida de ácido; y la pila positiva fallará por rendimiento pobre a causa del exceso de ácido. El bombeo de ácido de pila en pila reduce significativamente la vida útil de la pila de combustible. El problema de bombeo de ácido es más grave en las pilas con pequeños depósitos de electrolito.

La figura 1 presenta una representación esquemática del anteriormente descrito bombeo ácido o migración de ácido entre la "pila 1" y la "pila 2", donde dichas pilas serían dos de las muchas pilas de combustible en un conjunto de apilamientos de pilas de combustible 10. Se observa que una "placa separadora integral", también denominado aquí "conjunto de placas separadoras" 18 se encuentra entre el cátodo 12 de la "pila 1" y el ánodo 14 de la "pila 2". Mientras que el conjunto de placas separadoras define campos de flujo de paso de reactivos para ambos electrodos adyacentes separados por una capa impermeable, la figura 1 muestra esquemáticamente cómo migra el ácido como

una película a lo largo de un borde de la placa separadora integrada entre la "pila 1" y la "pila 2".

Sumario

Los inconvenientes y limitaciones de la técnica anterior antes expuestos quedan superados por la presente exposición. La exposición incluye una pila de combustible para generar corriente eléctrica a partir de combustible líquido reductor que contiene hidrógeno y corrientes de reactivos oxidantes que contienen oxígeno. La pila de combustible incluye un electrodo catódico y un electrodo anódico fijados junto a una matriz que contiene un electrolito ácido líquido. Un conjunto de placas separadoras está fijado adyacente tanto al electrodo catódico de una pila como al electrodo anódico de una pila adyacente. El conjunto de placas separadoras define un primer campo de flujo adyacente a una primera superficie de contacto del conjunto de placas separadoras que incluye por lo menos un canal de flujo definido entre las nervaduras del conjunto de placas separadoras de modo que el por lo menos un canal de flujo está definido por debajo de la primera superficie de contacto y de manera que la primera superficie de contacto entra en contacto con el electrodo adyacente para dirigir una de las corrientes de reactivos adyacentes al electrodo. El conjunto de placas separadoras también incluye las regiones de superficie que se extienden a lo largo de la primera superficie de contacto en cada lado de cada campo de flujo a un borde del conjunto de placas separadoras y que se extienden de forma aproximadamente paralela a una dirección del canal de flujo.

Una barrera a la migración de ácido está fijada dentro de un escalón definido dentro de la región de superficie del conjunto de placas separadoras y la barrera se extiende desde el borde del conjunto de placas separadoras sobre la totalidad o una parte de una distancia entre el borde y el canal de flujo. La barrera también se extiende más allá del borde del conjunto de placas separadoras en una distancia de entre aproximadamente 0,051 y aproximadamente 2,0 milímetros (aproximadamente 2 y aproximadamente 80 milésimas; una milésima es 0,001 pulgada). La barrera incluye una película hidrófoba, un adhesivo sensible a la presión (un coadyuvante a la fabricación) y un agente de pegado.

En los siguientes párrafos numerados, se exponen otras formas de realización de la invención:

1. Procedimiento caracterizado por:

   fabricar un apilamiento (10) de pilas de combustible de ácido líquido (11) que presentan una barrera (32) configurada para impedir la migración del ácido entre las pilas de combustible (11), comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

   a. fijar una barrera (32) a una región de superficie (28) de un conjunto de placas separadoras (18) de la pila de combustible, extendiéndose la región de superficie (28) desde un borde (30) del conjunto (18) sobre la totalidad o una parte de una distancia entre el borde (30) y un canal de flujo (24) adyacente definido dentro del conjunto de placas separadoras (18);

   b. fijar la barrera (32) a migración de ácido (34) junto a la región de superficie (28) de manera que la barrera (32) esté configurada para extenderse a través de por lo menos una parte de la región de superficie (28) y extenderse más allá del borde adyacente (30) del conjunto de placas separadoras (18) en un sentido de alejamiento del canal de flujo (24); y

   c. fijar el conjunto de placas separadoras (18) junto a un electrodo (12, 14) de la pila de combustible (11) de manera que el canal de flujo (24) esté junto al electrodo (12, 14).

2. Procedimiento según el párrafo 1 caracterizado además por que:

   dicha etapa b. comprende fijar una película hidrófoba (36), que se extiende más allá del borde adyacente (30) de la placa separadora (18) entre aproximadamente 0,051 y aproximadamente 2,0 mm (aproximadamente 2 y aproximadamente 80 milésimas).

3. Procedimiento según el párrafo 1 o 2 caracterizado además por que:

   dicha etapa b. comprende fijar una película hidrófoba (36), que tiene un grosor de entre aproximadamente 0,05 mm y 0,127 mm (aproximadamente 2 milésimas y aproximadamente 5 milésimas).

4. Procedimiento según cualquiera de los párrafos 1 a 3 caracterizado además por que:

   dicha etapa b. comprende fijar una barrera de película polimérica hidrófoba (36).

5. Procedimiento según el párrafo 4 caracterizado además por que:

   dicha película polimérica hidrófoba (36) se escoge de entre politetrafluoroetileno, etilenpropileno fluorado y resina de copolímero de polifluoroalcoxi.

6. Procedimiento según cualquiera de los párrafos 1 a 5 caracterizado además por que:

dichas etapas a. y b. comprenden definir un escalón (34) dentro de la región de superficie (28) del conjunto de placas separadoras (18).

7. Procedimiento según el párrafo 6 caracterizado además por que:

dichas etapas a. y b. comprenden definir un escalón (34) dentro de la región de superficie (28) del conjunto de placas separadoras (18) y fijar una barrera (32) dentro del escalón (34), extendiéndose el escalón (34) y la barrera (32) sobre toda la distancia entre el borde adyacente (30) y el canal de flujo (24).

8. Procedimiento según el párrafo 6 caracterizado además por que:

dichas etapas a. y b. comprenden definir un escalón (34) dentro de la región de superficie (28) del conjunto de placas separadoras (18) y fijar una barrera (32) dentro del escalón(34), extendiéndose el escalón (34) y la barrera (32) sobre sólo una parte de la distancia entre el borde adyacente (30) y el canal de flujo (24).

9. Procedimiento según cualquiera de los párrafos 6 a 8 caracterizado además por que:

dicha etapa b. comprende pegar la barrera (32) al escalón (34).

10. Procedimiento según el párrafo 9 caracterizado además por que:

dicha etapa b. comprende pegar la barrera (32) al escalón (34) con un fluoroelastómero.

11. Procedimiento según el párrafo 10 caracterizado además por que:

dicha etapa b. comprende pegar la barrera (32) al escalón (34) con un fluoroelastómero que presenta un contenido de flúor superior aproximadamente al 68% en peso.

12. Procedimiento según cualquiera de los párrafos 9 a 11 caracterizado además por que:

se crea el pegado durante el proceso de fabricación con anterioridad al ensamblaje de las pilas de combustible (11) en el apilamiento (10).

13. Procedimiento según cualquiera de los párrafos 9 a 11 caracterizado además por que:

se crea el pegado *in situ* dentro de un apilamiento de pilas de combustible (10) durante el calentamiento inicial del apilamiento.

14. Procedimiento según cualquiera de los párrafos 4 a 13 caracterizado además por:

revestir la película polimérica hidrófoba (36) con un adhesivo sensible a la presión (38) sobre la superficie de la película polimérica (36) destinada a estar en contacto con el escalón (34) antes de fijar la película polimérica (36) dentro del escalón (34).

15. Procedimiento según el párrafo 14 caracterizado además por que:

se escoge el adhesivo sensible a la presión (38) de entre un adhesivo acrílico y un adhesivo de silicona.

16. Procedimiento según cualquiera de los párrafos 6 a 15 caracterizado además por que:

dichas etapas a. y b. comprenden definir un escalón (34) y fijar una barrera (32) sólo en regiones de superficie (28) adyacentes a aquellos de dichos canales de flujo (24) que dirigen la corriente de reactivos oxidantes que contienen oxígeno.

17. Procedimiento según cualquiera de los párrafos 6 a 16 caracterizado además por que:

dichas etapas a. y b. comprenden definir un escalón (34) y fijar una barrera (32) sólo en regiones de superficie (28) adyacentes a aquellos de dichos canales de flujo (24) que dirigen la corriente de combustible fluido reductor que contiene hidrógeno.

18. Procedimiento según cualquiera de los párrafos 6 a 17 caracterizado además por que:

dichas etapas a. y b. comprenden definir un escalón (34) y fijar una barrera (32) sólo en los bordes (30)

adyacentes a las regiones de superficie (28) de dicho conjunto de placas separadoras (18) a través del cual la corriente de reactivos oxidantes que contiene oxígeno entra en el canal de flujo (24) relacionado.

19. Procedimiento según cualquiera de los párrafos 6 a 18 caracterizado además por que:

dichas etapas a. y b. comprenden definir un escalón (34) y fijar una barrera (32) en los bordes (30) adyacentes a las regiones de superficie (28) de dicho conjunto de placas separadoras (18) a través del cual la corriente de reactivos oxidantes que contiene oxígeno entra en el canal de flujo relacionado (24), y en los bordes (30) adyacentes a las regiones de superficie (28) de dicho conjunto de placas separadoras (18) a través del cual la corriente de reactivos oxidantes que contiene oxígeno sale del canal de flujo (24).

20. Procedimiento según cualquiera de los párrafos 6 a 19 caracterizado por:

a. definir un segundo escalón (34) dentro de una segunda región de superficie (28) del conjunto de placas separadoras (18) que se extiende desde un segundo borde (30) del conjunto (18) sobre la totalidad o una parte de una distancia entre el segundo borde (30) y un segundo canal de flujo (24); y

b. fijar una segunda barrera (32) a migración de ácido dentro del escalón (34), estando configurada dicha barrera para extenderse a través del escalón (34) y extenderse más allá del segundo borde (30) del conjunto de placas separadoras (18) en un sentido de alejamiento del segundo canal de flujo (24).

21. Procedimiento según cualquiera de los párrafos 6 a 20 caracterizado además por:

fijar una barrera de película polimérica hidrófoba (36) al escalón (34) mientras se comprime la película polimérica hidrófoba (36) hacia la región de superficie (28) adyacente.

22. Procedimiento según el párrafo 21 caracterizado además por:

comprimir la película polimérica hidrófoba (36) hacia la región de superficie (28) adyacente por una fuerza axial de por lo menos 345 kPa (50 psi).

23. Procedimiento según cualquiera de los párrafos 8 a 22 caracterizado además por:

definir el escalón (34) de manera que una profundidad del escalón (34) por debajo de la región de superficie (28) del conjunto de placas separadoras (18) sea aproximadamente igual a un grosor de la barrera (32).

24. Procedimiento según cualquiera de los párrafos 1 a 23 caracterizado además por:

definir el escalón (34) de manera que una profundidad del escalón (34) por debajo de la región de superficie (28) del conjunto de placas separadoras (18) esté entre aproximadamente un 80% y aproximadamente un 120% de un grosor de la barrera (32).

La exposición incluye un procedimiento de fabricación de una pila de combustible que presenta una barrera a la migración de ácido, que se describe con mayor detalle a continuación y en las figuras anexas.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una representación esquemática simplificada de una "pila 1" y una "pila 2" que muestra los componentes de las pilas, el desarrollo de la migración de ácido de la "pila 1" a la "pila 2", y una corriente en derivación asociada a ella.

La figura 2 es una vista en perspectiva simplificada fragmentaria de una pila de combustible que presenta una barrera a la migración de ácido fuera de la pila de combustible de acuerdo con la presente exposición.

La figura 3 es una representación esquemática fragmentaria simplificada de la barrera a la migración de ácido de la figura 2, de acuerdo con la presente exposición.

La figura 4 es una representación esquemática simplificada de un equipo de corriente en derivación a sub-escala para permitir la evaluación rápida de configuraciones y materiales para impedir la transferencia de ácido en los bordes de componentes de pila de combustible.

La figura 5 es un gráfico que muestra la "tasa de migración de ácido ..." en función de "tiempo de envejecimiento" para un conjunto de placas separadoras dentro del equipo de corriente en derivación a sub-escala de la figura 4.

Descripción de las formas de realización preferidas

Haciendo referencia a los dibujos con detalle, en la figura 2, se muestran unas partes de un apilamiento 10 de pilas de combustible 11 con barreras a la migración de ácido fuera de las pilas de combustible. Se observa que el esquema simplificado de la figura 2 incluye un electrodo catódico 12 de una primera pila de combustible 11 ("pila 1" de la figura 1) y un electrodo anódico 14 de una segunda pila 11 contigua ("pila 2" de la figura 1). Como se muestra en la figura 1, cada pila de combustible también incluye una matriz 16 que contiene un electrolito de ácido líquido, tal como ácido fosfórico o ácido fluoroborato.

Un conjunto de placas separadoras 18 está fijado entre el electrodo catódico 12 de una pila 11 (por ejemplo, la pila 1) y el electrodo anódico 14 de una pila 11 adyacente (por ejemplo, pila 2). Los conjuntos de placas separadoras 18 pueden estar hechos de acuerdo con la exposición de un "conjunto de placas separadoras de pila de combustible" divulgada en la publicación de solicitud de patente nº US 2008/0057373 A1, publicada el 6 de marzo de 2008, o pueden adoptar la forma de un tipo nervado de placa separadora mostrada en la figura 1 de la patente US 4.734.906. Cada conjunto de placas separadoras 18 define un primer campo de flujo 20, como un campo de flujo de cátodo, adyacente a una primera superficie de contacto 22 del conjunto de placas separadoras 18. El primer campo de flujo 20 incluye por lo menos un canal de flujo 24 definido entre unas nervaduras 26A, 26B del conjunto de placas separadoras 18 de modo que el por lo menos un canal de flujo 24 se extiende hacia dentro desde la primera superficie de contacto 22 y de modo que la primera superficie de contacto 22 está en contacto con el electrodo catódico 12 adyacente para dirigir una corriente de reactivos oxidantes adyacente al electrodo catódico 12.

El conjunto de placas separadoras 18 comprende una región de superficie 28 mostrada en las figuras 2 y 3 que se extiende a lo largo de la primera superficie de contacto 22 entre un borde 30 del conjunto de placas separadoras 18 y el canal de flujo 24 adyacente y se extiende paralelamente a los canales de flujo 24. Una barrera de migración de ácido 32 está fijada dentro de un escalón 34 definido dentro de la región de superficie 28 del conjunto de placas separadoras 18. La barrera se extiende desde el borde 30 del conjunto de placas separadoras 28 sobre la totalidad o una parte de la distancia entre el borde 30 y el canal de flujo 24 adyacente. La barrera también se extiende más allá del borde del conjunto de placas separadoras en una distancia de entre aproximadamente 0,051 y aproximadamente 2,0 milímetros (aproximadamente 2 y aproximadamente 80 milésimas). La barrera incluye una película hidrófoba 36, un adhesivo sensible a la presión 38 y un agente de pegado 40. En una forma de realización preferida, la película hidrófoba 36 se define como una película polimérica que tiene un ángulo de contacto mayor de 90° con un electrolito líquido a la temperatura de servicio de la pila y la concentración de ácido, que tiene un punto de fusión de por lo menos 50º C (90º F) por encima de la temperatura de servicio de la pila y es químicamente estable durante 10 años en el ambiente del apilamiento 10 de pilas de combustible. Unos materiales de película de barrera adecuados incluyen el politetrafluoroetileno (PTFE), el etilenpropileno fluorado (FEP), y la resina de copolímero de polifluoroalcoxi (PFA).

La película hidrófoba 36 tiene un grosor igual o mayor de 2 milésimas (0,05 mm) y preferentemente de entre 2 milésimas (0,05 mm) y 5 milésimas (0,13 mm). Por debajo de 2 milésimas es demasiado difícil de manejar y por encima de 5 milésimas existen problemas de coste y estructurales.

El adhesivo sensible a la presión 38 (PSA) puede ser un adhesivo acrílico o de silicona y tiene un grosor de 0,038 mm (aproximadamente 1,5 milésimas). El adhesivo sensible a la presión 38 es simplemente un auxiliar de montaje y puede tener cualquier grosor entre 0,5 y 2 milésimas. La película hidrófoba preferentemente tiene una superficie 44 recubierta con el PSA.

El agente de pegado 40 puede ser un elastómero que es compatible en el apilamiento 10 de pilas de combustible y es preferentemente un fluoroelastómero. Los fluoroelastómeros adecuados incluyen FLUOREL®, VITON® y FLUOROLAST®. El contenido de flúor del pegado fluoroelastomérico 40 debe ser del 68% o mayor para tener una resistencia a la corrosión aceptable en una pila de combustible de ácido fosfórico (PAFC). El grosor preferido del fluoroelastómero es de entre 0,5 - 2,0 milésimas (0,0125 - 0,05 mm). Por debajo de 0,5 milésimas el pegado es insuficiente y por encima de 2,0 milésimas hay un problema con la extrusión del pegado elastomérico 40 durante el calentamiento inicial de la pila. El pegado elastomérico 40 se puede aplicar a la película hidrófoba 36, al PSA 38 o a la superficie del escalón 34 en la superficie 28.

La geometría de la barrera 32 a la transferencia de ácido está dictada por las tolerancias de fabricación y las consideraciones de carga axial dentro del apilamiento de pilas 10. Si el escalón 34 se extiende demasiado por debajo de la superficie de contacto 22 de la región de superficie 28, habrá demasiada poca presión dentro de una región activa de la pila 11 y esto se traducirá en un aumento de resistencia de la pila 11 y el cruce de reactivos debido a la compresión inadecuada de la matriz 16. Si el escalón 34 no se extiende suficientemente por debajo de la superficie de contacto 22 de la región de superficie 28 habrá una compresión inadecuada en las juntas de sellado de borde (no representadas) y se producirá una fuga de reactivos. La configuración más fácil de fabricar es una donde una anchura del escalón 34 es igual a una anchura de la región de superficie 28. Son aceptables unos diseños de junta de sellado en los que una anchura de un escalón es menor que la de la región de superficie. Una profundidad del escalón 34 con relación a la altura de una nervadura 26A, 26B debería ser sustancialmente igual a un grosor de la película hidrófoba 36. La profundidad del escalón 34 debería ser del 80 al 120 por ciento del grosor de la película

hidrófoba 36.

Para obtener resultados óptimos, el pegado elastomérico 40 debe ser curado mientras la película hidrófoba 36 está comprimida contra la región de superficie 28 para obtener una buena barrera de ácido 32. El apilamiento 10 de pilas de combustible necesita ser calentado por encima de 175 ℃ durante una hora para curar el pegado fluoroelastomérico 40. Esto se puede hacer *in situ* dentro del apilamiento 10 de pilas de combustible durante el primer ciclo de calentamiento del apilamiento 10. La fuerza axial en la región de superficie 28 de la pila de combustible es en general superior a 345 kPa (50 psi), que es más que adecuada para crear una buena junta de sellado. Alternativamente, cualquiera de las técnicas mostradas en el Boletín Técnico de DuPont H-55005-2 de fecha 12/96, tales como el sellado térmico con barra caliente, se puede utilizar para crear un pegado durante el proceso de fabricación y con anterioridad al montaje de la pila.

La figura 4 muestra una representación esquemática simplificada de un equipo de corriente en derivación subescala 50 desarrollado por los inventores en la presente memoria para permitir la evaluación relativamente rápida de configuraciones y materiales para impedir la transferencia de ácido en los bordes de componentes de la pila de combustible 11. El equipo de corriente en derivación subescala 50 incluye un conjunto de placas separadoras 52, emparedado entre matrices llenas de ácido fosfórico 54A, 54B. Las matrices llenas de ácido 54A, 54B y matrices llenas de ácido 74A, 74B adicionales evitan cortocircuitos electrónicos y cruces de gas entre el electrodo 56 y el electrodo 58. El objetivo del equipo 50 es medir la resistencia iónica de cualquier camino de electrolito en los bordes 60 del conjunto de placas separadoras 52. Esto se realiza colocando hidrógeno gaseoso tanto en el electrodo 56 como en el electrodo 58 y empleando una fuente de alimentación de corriente continua ("CC") para accionar la pila 62 que incluye los electrodos 56, 58 y matrices 54A, 54B, 74A, 74B como una bomba de hidrógeno. La corriente que pasa a través de la pila 62 es una corriente en derivación iónica y se mide en función de una caída de tensión a través de la pila 62. El voltaje de la pila dividido por la corriente es la resistencia iónica del camino de la corriente en derivación. Un experto en la técnica puede convertir la resistencia iónica a una tasa de bombeo de ácido para un electrolito, diseño de pila y condiciones de servicio determinados.

El conjunto de placas separadoras 52 se envejece a un potencial y una temperatura elevados colocando hidrógeno en el electrodo 58 y nitrógeno en el electrodo 56 del conjunto de placas separadoras 52. Un potencióstato (no representado) se utiliza para establecer un potencial del conjunto de placas separadoras 52 con respecto al potencial del electrodo 58 (electrodo de referencia de hidrógeno). La condición de envejecimiento estándar es de 175 ºC, un punto de rocío de agua de 54 ºC y un potencial de 0,875V. Esta condición de envejecimiento representa un factor de aceleración de alrededor de 270x para un borde de entrada de aire (no representado) de una pila de combustible de ácido fosfórico (no representada) que funciona a alrededor de 0,650 voltios a 165 ºC. Por lo tanto, una hora de envejecimiento en el equipo de corriente en derivación subescala 50 es equivalente a 270 horas a la entrada de aire en el apilamiento 10 de pilas a la potencia nominal. Esta condición de envejecimiento representa un factor de aceleración de alrededor de 1140x para un borde de salida de aire (no mostrado) de la pila de combustible que funciona a 0,650 voltios a 140 ºC. Por lo tanto, una hora de envejecimiento en el equipo 50 es equivalente a 1140 horas en la salida de aire en el apilamiento 10 de pilas a la potencia nominal. El equipo de corriente en derivación subescala 50 incluye otros componentes que incluyen: un primer campo de flujo de reactivos 64 y un segundo campo de flujo de reactivos 67 con pasos de entrada y salida (no representados) para dirigir el flujo del hidrógeno, nitrógeno y aire a través de la pila 62; un alambre de oro 65 conectado al conjunto de placas separadoras 52; empaquetaduras de TEFLÓN® 66A, 66B para sellar la pila 62; pasos 72 para dirigir el flujo de nitrógeno alrededor de los bordes del conjunto de placas separadoras 52; un campo de flujo de reactivos de placa laminada de depósito de electrólito ("LERP") 70 con pasos de entrada y salida (no representados) fijado adyacente al electrodo 58; y, capas de tela de circona 74A, 74B con una tinta de matriz fijadas junto a superficies opuestas del conjunto de placas separadoras 52.

La figura 5 muestra una tasa de bombeo ácido o "tasa de migración de ácido subescala ..." en función del tiempo de envejecimiento para un conjunto de placas separadoras 52 con bordes desnudos 60. Los bordes sin tratar 60 comienzan con una elevada tasa de transferencia de ácido que se mantiene alta a medida que aumenta el tiempo como se muestra con la referencia numérica 79 en la figura 5. Se llevaron a cabo también pruebas para establecer si el curado del elastómero de agente de pegado 40 antes del montaje de la pila 62 fue perjudicial. Dos conjuntos de placas separadoras a modo de ejemplo se hicieron con una película de PTFE de 0,127 mm (5 milésimas) de grosor, que se extendía aproximadamente 0,762 mm (30 milésimas) más allá del borde 60, conteniendo la película de PTFE un PSA acrílico, y con alrededor de 0,019 mm (0,75 milésimas) de FLUOROLAST® pintado en la región de superficie del conjunto de placas separadoras. El FLUOROLAST® en un conjunto se curó a 190 ºC durante dos horas sin ningún tipo de compresión. El otro conjunto se curó dentro del equipo de corriente en derivación a 190 ºC durante dos horas bajo una carga de compresión de alrededor de 0,689 MPa (100 psi). Se llevaron a cabo pruebas de corriente en derivación subescala con los dos conjuntos y se muestran también en la figura 5. El conjunto que fue curado bajo presión tiene una baja tasa de transferencia de ácido, como se muestra con la referencia numérica 78 en la figura 5. El conjunto que fue curado sin compresión alguna tiene una tasa de transferencia más alta, como se muestra por la referencia numérica 82.

Se hizo otro conjunto de placas separadoras con una película de PTFE de 0,127 mm (5 milésimas) de grosor, que se extendía aproximadamente 0,127 mm (5 milésimas) más allá del borde, que contenía un PSA acrílico, con

alrededor de 0,019 mm (0,75 milésimas) de FLUOROLAST® pintado en la región de sellado. Este conjunto se curó dentro del equipo de corriente en derivación a 190 ºC durante dos horas bajo una carga de compresión de alrededor de 0,689 MPa (100 psi). Se llevaron a cabo pruebas de corriente en derivación subescala. El conjunto en el cual la película de PTFE se extendía 0,127 mm (5 milésimas) más allá del borde, como se representa por la referencia numérica 80 en la figura 5, tenía una tasa de transferencia de ácido significativamente más alta que el conjunto en el que la película de PTFE se extendía 0,75 mm (30 milésimas) 78 como se muestra en la figura 5.

En unas formas de realización alternativas, la barrera 32 puede sobresalir simplemente más allá del borde 30 del conjunto de placas separadoras, o puede ser una parte formada del conjunto de placas separadoras. Se debe tener cuidado para que las barreras no interfieran con las juntas de sellado de colector de reactivos (no mostradas). Para los propósitos de la presente memoria, la palabra "aproximadamente" debe significar más o menos un diez por ciento.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para:

fabricar un apilamiento (10) de pilas de combustible de ácido líquido (11) que presenta una barrera (32) configurada para evitar la migración de ácido entre las pilas de combustible (11), caracterizado por las etapas de:

a. fijar una barrera (32) a una región de superficie (28) de un conjunto de placas separadoras (18) de la pila de combustible, extendiéndose la región de superficie (28) desde un borde (30) del conjunto (18) sobre la totalidad o una parte de una distancia entre el borde (30) y un canal de flujo (24) adyacente definido dentro del conjunto de placas separadoras (18);

b. fijar la barrera (32) a la migración de ácido adyacente a la región de superficie (28) de manera que la barrera (32) esté configurada para extenderse a través de por lo menos una parte de la región de superficie (28) y extenderse más allá del borde adyacente (30) del conjunto de placas separadoras (18) en una dirección de alejamiento del canal de flujo (24); y

c. fijar el conjunto de placas separadoras (18) junto a un electrodo (12, 14) de la pila de combustible (11) de manera que el canal de flujo (24) esté adyacente al electrodo (12, 14).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además por que:

dicha etapa b. comprende fijar una película hidrófoba (36) que se extiende alejándose del borde adyacente (30) de la placa separadora (18) entre aproximadamente 0,051 y aproximadamente 2,0 milímetros (aproximadamente 2 y aproximadamente 80 milésimas).

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado además por que:

dicha etapa b. comprende fijar una película hidrófoba (36) que tiene un grosor de entre aproximadamente 0,05 mm y 0,127 mm (aproximadamente 2 milésimas y aproximadamente 5 milésimas).

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado además por que:

dicha etapa b. comprende fijar una barrera de película polimérica hidrófoba (36).

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado además por que:

dicha película polimérica hidrófoba (36) se selecciona de entre politetrafluoroetileno, etilenpropileno fluorado y resina de copolímero de polifluoroalcoxi.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado además por que:

dichas etapas a. y b. comprenden definir un escalón (34) dentro de la región de superficie (28) del conjunto de placas separadoras (18).

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado además por que:

dicha etapa b. comprende pegar la barrera (32) al escalón (34) con un fluoroelastómero.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado además por que:

dicha etapa b. comprende pegar la barrera (32) al escalón (34) con un fluoroelastómero que presenta un contenido de flúor mayor de aproximadamente 68% en peso.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, caracterizado por:

recubrir la película polimérica hidrófoba (36) con adhesivo sensible a la presión (38) en la superficie de la película polimérica (36) que debe estar en contacto con el escalón (34), antes de fijar la película polimérica (36) dentro del escalón (34).

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado además por que:

el adhesivo sensible a la presión (38) se selecciona de un adhesivo acrílico y un adhesivo de silicona.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, caracterizado además por que:

dichas etapas a. y b. comprenden definir un escalón (34) y fijar una barrera (32) sólo en los bordes (30) adyacentes a las regiones de superficie (28) de dicho conjunto de placas separadoras (18) a través de los cuales la corriente de reactivos oxidantes que contiene oxígeno entra en el canal de flujo relacionado (24).

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, caracterizado además por que:

dichas etapas a. y b. comprenden definir un escalón (34) y fijar una barrera (32) en los bordes (30) adyacentes a las regiones de superficie (28) de dicho conjunto de placas separadoras (18) a través de los cuales la corriente de reactivos oxidantes que contiene oxígeno entra en el canal de flujo relacionado (24), y en los bordes (30) adyacentes a las regiones de superficie (28) de dicho conjunto de placas separadoras (18) a través de los cuales la corriente de reactivos oxidantes que contiene oxígeno sale del canal de flujo (24).

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12, caracterizado además por:

fijar una barrera de película polimérica hidrófoba (36) al escalón (34) mientras se comprime la película polimérica hidrófoba (36) hacia la región de superficie (28) adyacente.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado además por:

comprimir la película polimérica hidrófoba (36) hacia la región de superficie (28) adyacente por una fuerza axial de por lo menos 345 kPa (50 psi).

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado además por:

definir el escalón (34) de modo que una profundidad del escalón (34) por debajo de la región de superficie (28) del conjunto de placas separadoras (18) se halle entre aproximadamente un 80% y aproximadamente un 120% de un grosor de la barrera (32).

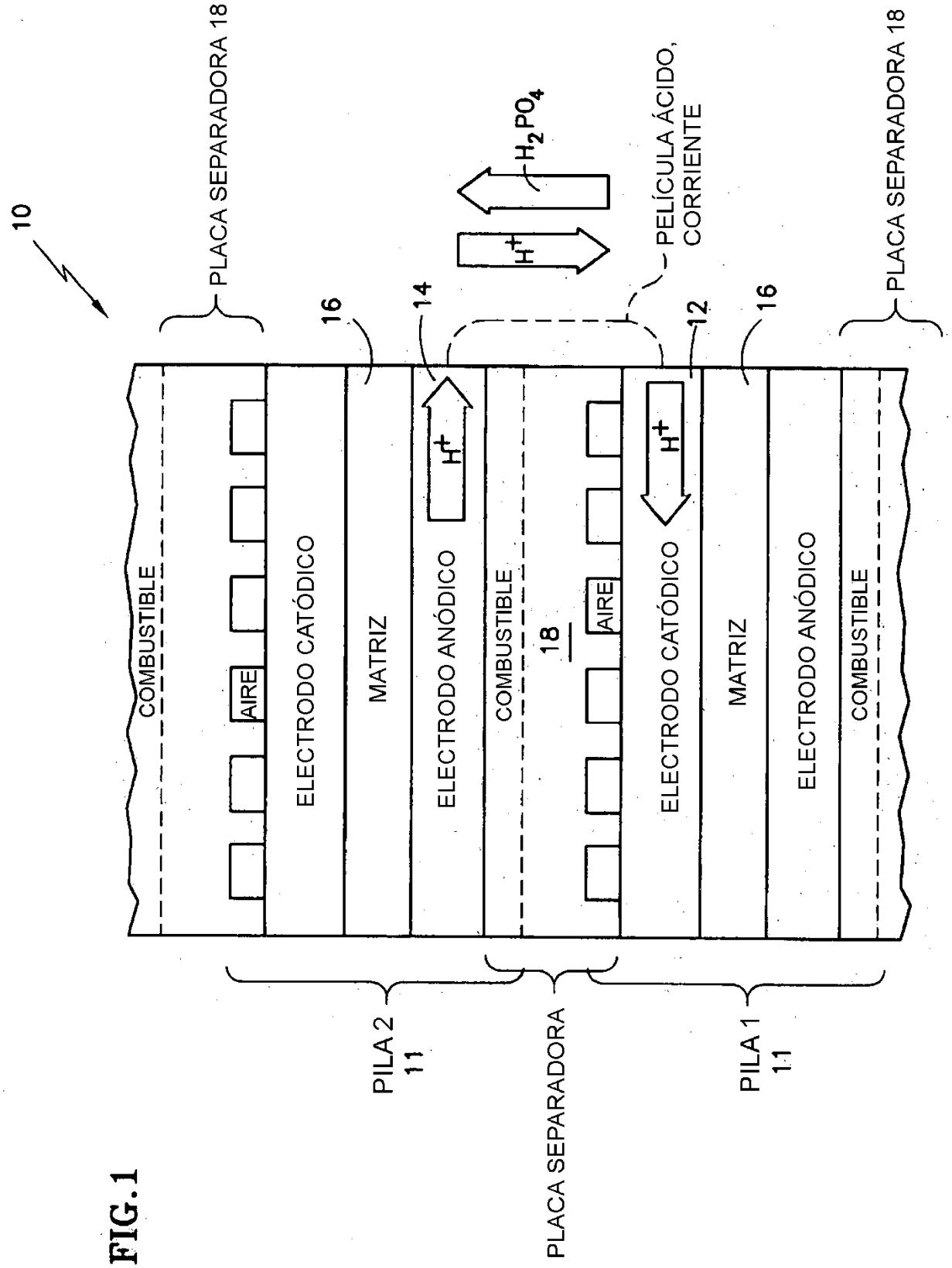

10
PLACA SEPARADORA 18
16
14
H_2PO_4
H^+
PELÍCULA ÁCIDO, CORRIENTE
12
16
PLACA SEPARADORA 18
COMBUSTIBLE
AIRE
ELECTRODO CATÓDICO
MATRIZ
ELECTRODO ANÓDICO
H^+
COMBUSTIBLE
18
AIRE
ELECTRODO CATÓDICO
H^+
MATRIZ
ELECTRODO ANÓDICO
COMBUSTIBLE
PILA 2
11
PLACA SEPARADORA
PILA 1
11

FIG. 1

FIG.2

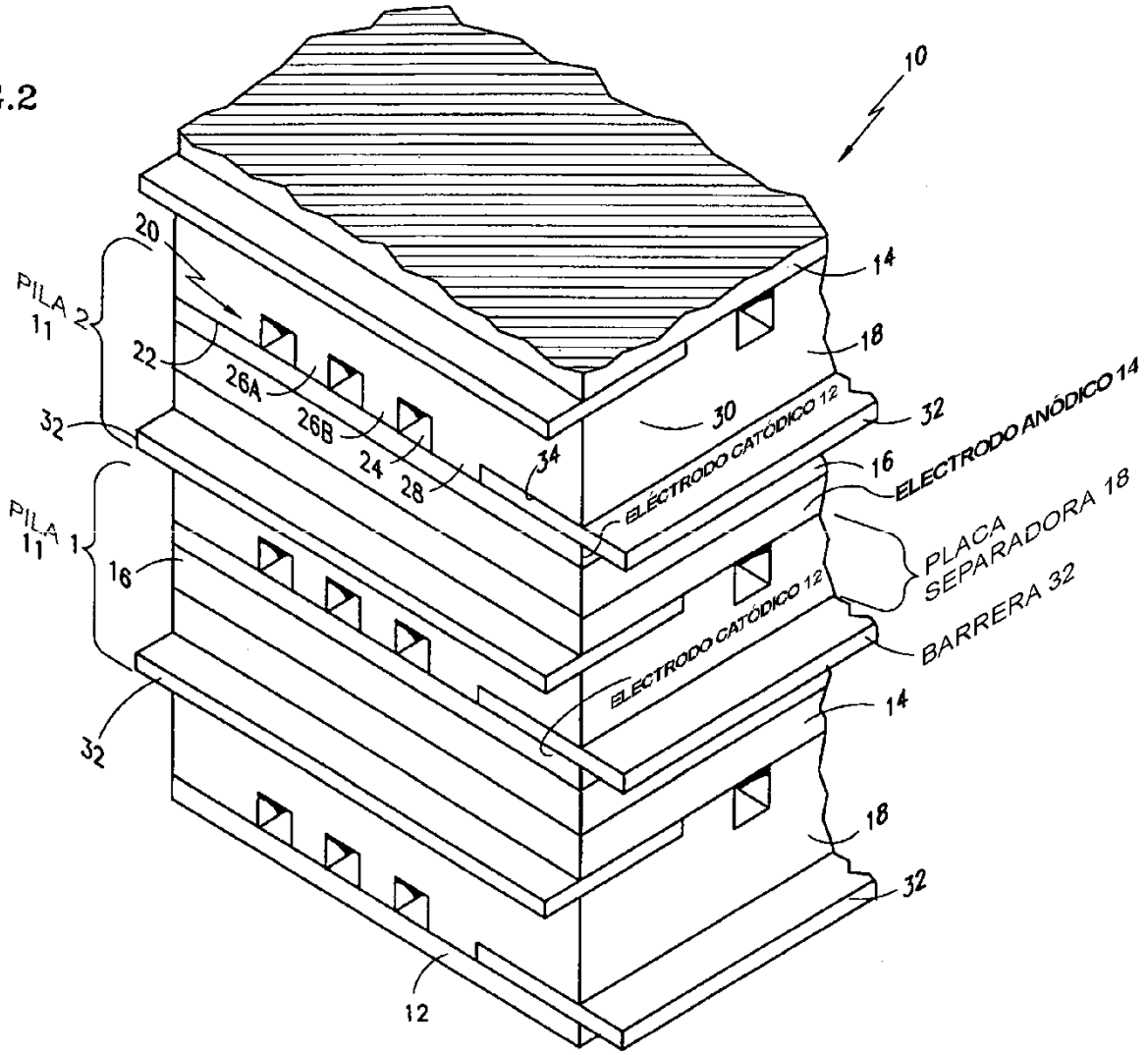

10
20
PILA 2
11
22
26A
26B
24
28
32
34
30
ELÉCTRODO CATÓDICO 12
ELECTRODO ANÓDICO 14
16
PLACA SEPARADORA 18
BARRERA 32
PILA 1
11
16
32
ELECTRODO CATÓDICO 12
14
18
32
12

FIG.3

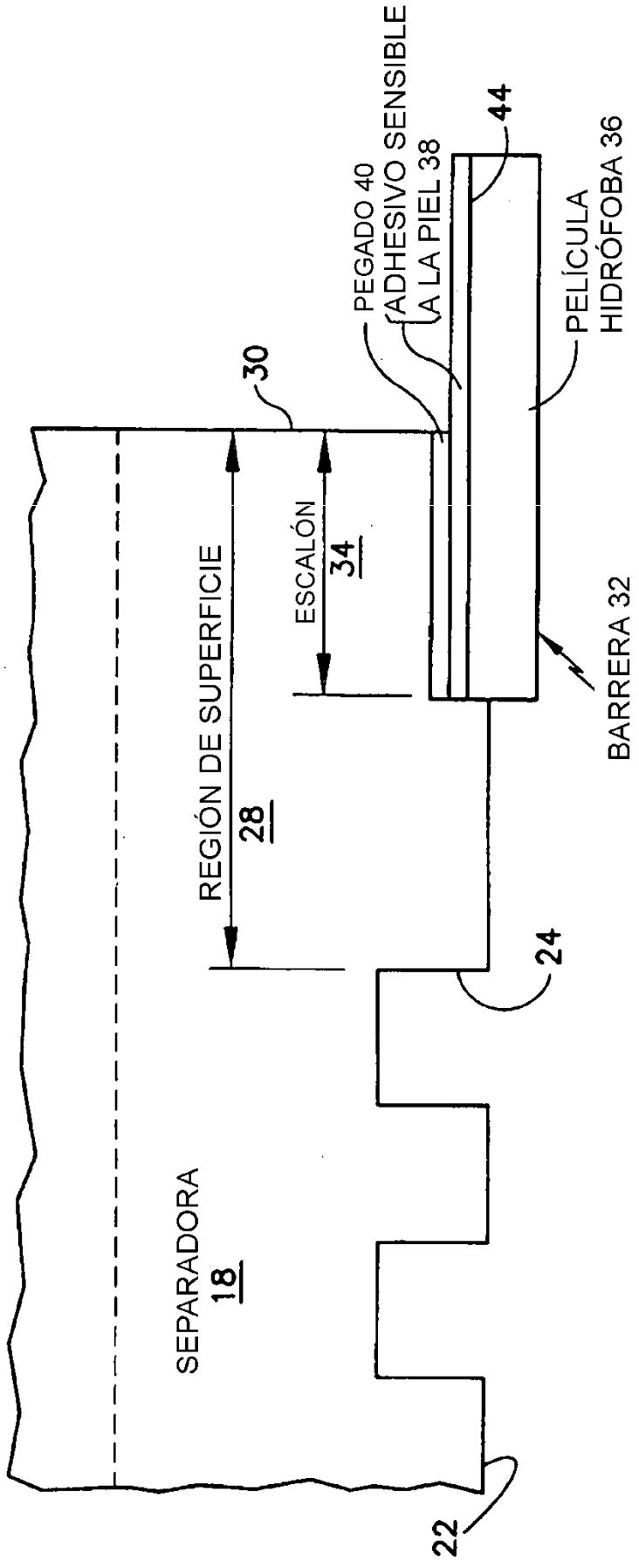

SEPARADORA
18
REGIÓN DE SUPERFICIE
28
ESCALÓN
34
30
PEGADO 40
ADHESIVO SENSIBLE
A LA PIEL 38
44
PELÍCULA
HIDRÓFOBA 36
BARRERA 32
24
22

FIG.4

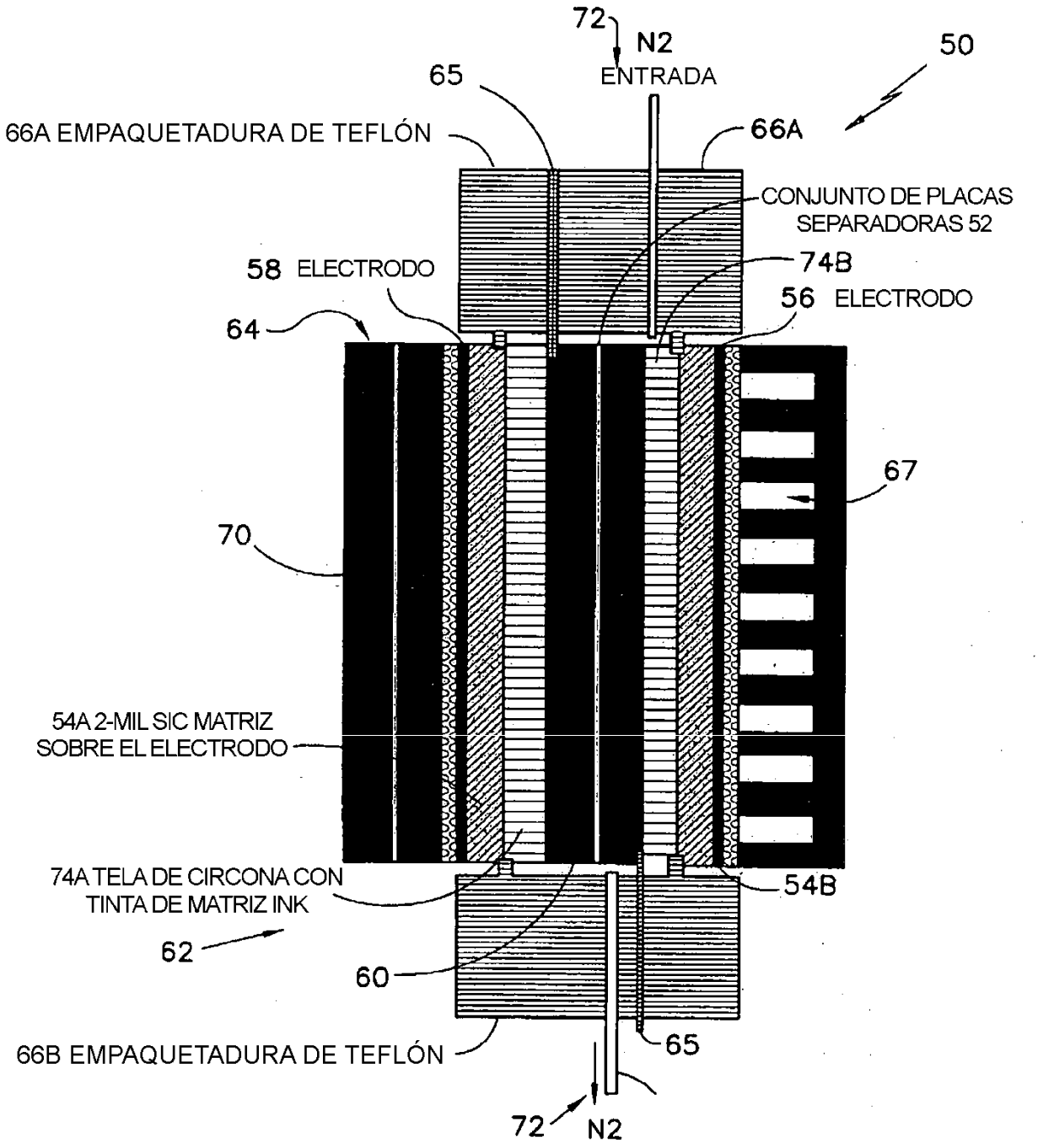
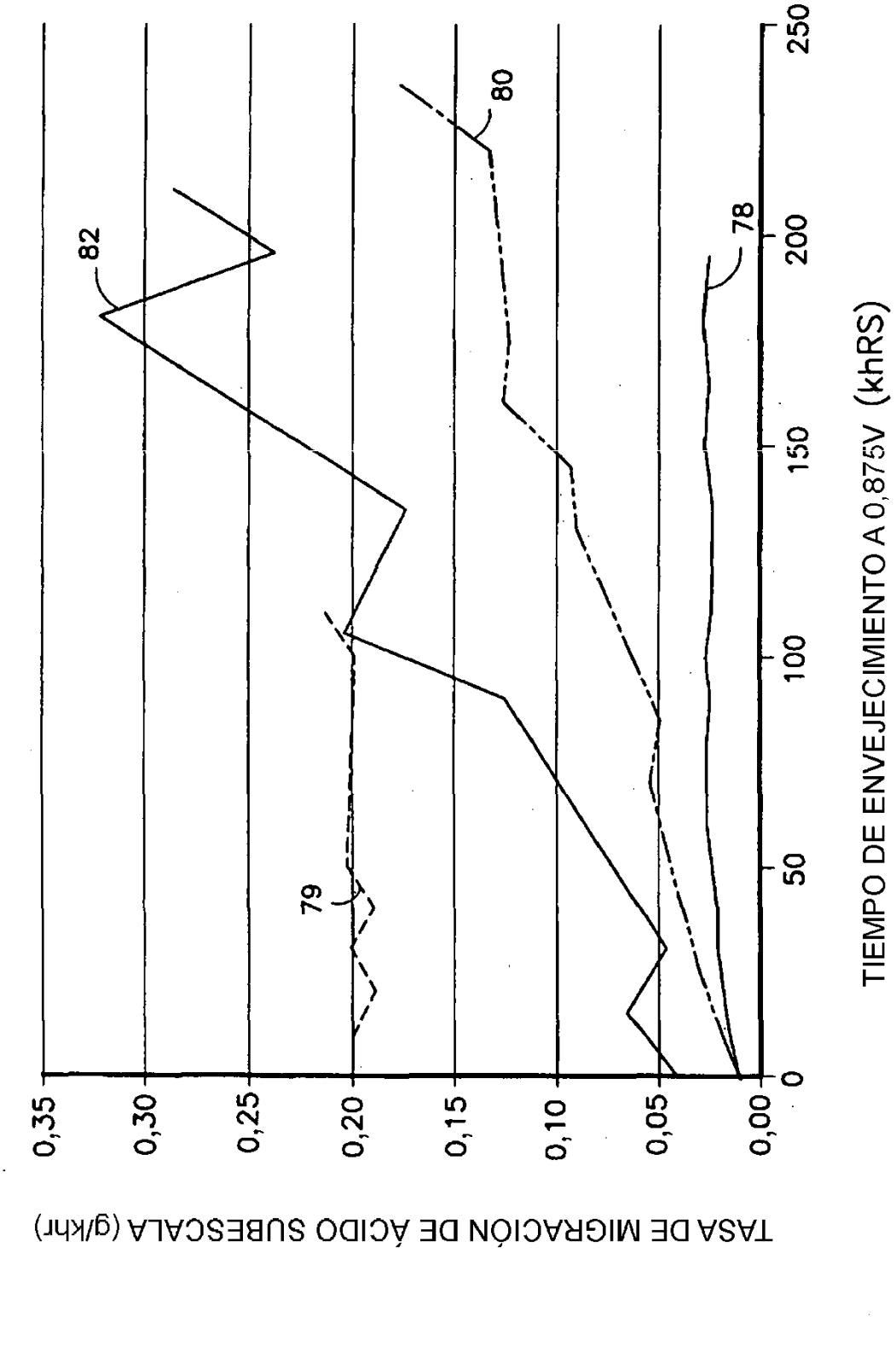

72
N2
ENTRADA
50
65
66A EMPAQUETADURA DE TEFLÓN
66A
CONJUNTO DE PLACAS SEPARADORAS 52
58 ELECTRODO
74B
56 ELECTRODO
64
67
70
54A 2-MIL SIC MATRIZ SOBRE EL ELECTRODO
74A TELA DE CIRCONA CON TINTA DE MATRIZ INK
54B
62
60
66B EMPAQUETADURA DE TEFLÓN
65
72
N2

FIG.5


TASA DE MIGRACIÓN DE ÁCIDO SUBESCALA (g/khr)
0,35
0,30
0,25
0,20
0,15
0,10
0,05
0,00
0
50
100
150
200
250
TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO A 0,875V (khRS)
82
80
78
79