

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 508**

51 Int. Cl.:

H01M 4/86 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01)
H01M 8/10 (2006.01)
H01M 8/0234 (2006.01)
H01M 8/0245 (2006.01)
H01M 4/92 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.11.2006 PCT/FR2006/051240**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.06.2007 WO07063244**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2006 E 06842051 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 1955396**

54 Título: **Procedimiento de fabricación, por depósito sobre un soporte, de electrodo para pila de combustible**

30 Prioridad:

30.11.2005 FR 0553668

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

03.08.2017

73 Titular/es:

**CNRS (50.0%)
3, RUE MICHEL ANGE
75794 PARIS CEDEX 16, FR y
UNIVERSITÉ D'ORLÉANS (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BRAULT, PASCAL;
CAILLARD, AMAËL y
LECLERC, ALAIN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU SLP, .

ES 2 628 508 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación, por depósito sobre un soporte, de electrodo para pila de combustible

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación, por depósito sobre un soporte, de electrodos de carbono a fin de realizar una pila de combustible de capas delgadas.

10 Las pilas de combustible se utilizan en numerosas aplicaciones, y son principalmente consideradas como una alternativa posible a la utilización de energías fósiles. En efecto, estas pilas permiten convertir directamente una fuente de energía química, por ejemplo de hidrógeno o de etanol, en energía eléctrica.

Una pila de combustible de capas delgadas está compuesta por una membrana (o electrolito) conductora iónica sobre la que se depositan en una parte y en otra un ánodo y un cátodo.

15 El principio del funcionamiento de tal pila es el siguiente: se inyecta combustible al nivel del ánodo de la pila. Este ánodo va entonces a ser la base de una reacción química creadora de iones positivos, sobre todo de protones y de electrones. Los protones son, por medio de la membrana, transferidos hacia el cátodo. Los electrones, por lo que a ellos respecta, son transferidos por medio de un circuito, creando así su movimiento energía eléctrica. Por otra parte, se inyecta en el cátodo un oxidante que va a reaccionar con los protones.

20 Los electrones de pilas de combustible están generalmente constituidos por carbono que ha sido catalizado, por ejemplo con platino.

25 La técnica más corriente para realizar un electrodo catalizado consiste en utilizar una tinta o un tejido de carbono, que se deposita sobre un soporte, y que se recubre a continuación con una tinta de catalizador, por ejemplo una tinta de platino.

30 Se pueden depositar sucesivamente varias capas de carbono y de catalizador con objeto de obtener un electrodo más homogéneo.

El inconveniente de estas técnicas es que las capas son relativamente espesas, ya que las técnicas conocidas de depósito de tinta no permiten realizar capas con un espesor inferior a una decena de micrómetros.

35 Las publicaciones US 5.750.013 A, WO 03/044240 A, FR 2.843.896 A y WO 01/48839 A2, así como la presentación de Pascal Brault "Fuel Cell Synthesis by Low Pressure Plasmas" (seminario en el CRMD, Orléans 29 Junio 2006: Nanoestructuras de plasma para las pilas de combustible, 29 Junio 2006 (2006-06-29), páginas 1-43, Extraído de Internet: URL:http://pascal.brault.Pagesperso-orange.fr/CRMD_Junio2006.pdf) constituyen los documentos pertinentes de la técnica anterior.

40 La invención parte de la constatación de que, durante el funcionamiento de una pila de combustible la cantidad de catalizador realmente útil corresponde a lo sumo a un espesor de algunos micrómetros. Además, esta cantidad de catalizador útil depende de la densidad de corriente suministrada por la pila.

45 Por lo tanto, sería útil, por razones económicas y medioambientales, poder adaptar la cantidad de catalizador al modo de funcionamiento de la pila, a fin de no depositar más que la cantidad necesaria.

La invención tiene como objeto remediar al menos uno de los inconvenientes anteriormente citados.

50 De una forma más precisa la invención está definida en la reivindicación 1.

Las capas de carbono están constituidas por un apilamiento no compacto de bolas de carbono conectadas entre sí de forma que se permita la libre circulación de los electrones.

55 Tal procedimiento permite realizar los ánodos y los cátodos de una pila de combustible en un solo y mismo recinto de vacío utilizando un solo y mismo procedimiento de depósito.

60 El procedimiento debe pues ser tal que permita depositar los dos electrodos sobre un material que constituye la membrana de la pila de combustible que se desea realizar. Para esto se elige por ejemplo una temperatura de depósito que no exceda de la temperatura de estabilidad de la membrana, o sea 150°C como máximo. Por otra parte, la pulverización es tal que durante el depósito la membrana no es alterada y no pierde sus propiedades de conducción protónica.

65 Estos depósitos sobre una membrana conductora iónica pueden no obstante ser realizados independientemente uno de otro, es decir en dos recintos diferentes.

Así, en una realización el electrodo es depositado sobre una membrana conductora iónica y aislante electrónica, por ejemplo de tipo membrana "Nafion".

5 De forma general la membrana comprende un material con un esqueleto de carbono con terminaciones sulfónicas, y eventualmente de flúor.

10 Preferiblemente el plasma utilizado es un plasma de argón a baja presión, variando la presión entre 1 y 500 millitorr (mT), excitado por radiofrecuencia a una frecuencia por ejemplo igual a 13,56 Megahercios (MHz), y generado por un generador de plasma inductivo.

15 La pulverización de plasma permite realizar unas capas delgadas en las cuales el catalizador ha sido difundido en una capa de carbono de un espesor que puede ser superior a 1 micrómetro.

20 Por otra parte, la pulverización de plasma permite realizar unas capas de carbono con morfologías diferentes, es decir unas capas en las que difieren el tamaño y la forma de los granos de carbono. Por ejemplo, los granos de carbono pueden ser esféricos o bien en forma de "judía". Debido a estas morfologías diferentes se pueden realizar unas capas de carbono más o menos poroso, de forma que en una realización la porosidad del carbono depositado esté comprendida entre 20% y 50%.

25 El procedimiento antes definido puede ser utilizado para la realización de electrodos destinados a todo tipo de pila de combustible tales como las pilas de hidrógeno de tipo PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) o de metanol de tipo DMFC (Direct Methanol Fuel Cell). Los diferentes componentes, sobre todo el catalizador, pueden ser de diversa naturaleza. Así, en una realización, el catalizador pulverizado está comprendido en el grupo que comprende:

- 25 - el platino,
- las aleaciones platinoideas tales como el platino-rutenio, el platino-molibdeno, el platino-estaño,
- metales no platinoideas tales como el hierro, el níquel, el cobalto, y
- cualquier aleación de estos metales.

30 Entre las utilidades más corrientes se puede citar la aleación platino-rutenio, o incluso la aleación platino-rutenio-molibdeno.

35 Como se ha explicado anteriormente, en una pila de combustible la reacción química que tiene lugar en el ánodo es una reacción creadora de iones. Para que la pila funcione correctamente estos iones deben ser dirigidos hacia el ánodo, lo que generalmente es realizado gracias a la membrana (electrolito) que está realizada de un material conductor de iones.

40 O, si la fase activa catalítica del ánodo tiene un espesor importante, ciertos iones son creados a una distancia de la membrana de modo que no pueden ser dirigidos correctamente, puesto que el carbono y el catalizador no son materiales conductores de iones.

45 De la misma manera, en el caso en el que la pila de combustible realizada es tal que la reacción química en el cátodo crea iones negativos, si la fase activa catalítica del cátodo tiene un espesor muy importante, algunos de estos iones podrán no ser dirigidos correctamente hacia la membrana.

A fin de remediar esto, es útil que en una realización el procedimiento comprenda la etapa de depositar, después de al menos un depósito de catalizador, un conductor iónico tal como el "Nafion". Así, los iones creados en el electrodo, lejos de la membrana, serán dirigidos por medio de este conductor iónico depositado.

50 Con el fin de controlar lo mejor posible las cantidades depositadas, en una realización, el depósito del conductor iónico se efectúa por pulverización del plasma. Esta pulverización es preferiblemente realizada en el mismo recinto de vacío que las pulverizaciones de carbono y de catalizador.

55 Así como se ha explicado anteriormente, en una pila de combustible la cantidad activa de catalizador varía en función de la densidad de corriente liberada, y por lo tanto igualmente en función de la potencia de funcionamiento de la pila. Esta variación es debida sobre todo a la competencia entre los fenómenos de aprovisionamiento de reactivos y de resistencia iónica de un electrodo. Según el modo de funcionamiento deseado será útil tener unas cantidades de catalizador más o menos importantes según la distancia con respecto a la membrana.

60 Con el fin de tener en cuenta estas variaciones la relación entre el número de átomos del catalizador y el número de átomos de carbono presentes en las capas sucesivas de carbono catalizado varía según un perfil determinado.

65 Se puede, por ejemplo, definir un perfil correspondiente a la realización de una pila de combustible que libera una corriente relativamente elevada, por ejemplo una corriente superior a 800 mA/cm², es decir una pila que funciona a alta potencia, una potencia que es considerada como alta a partir de 500 mW/cm².

En este caso, para crear una gran densidad de corriente, es preciso aportar al electrodo una gran cantidad de combustible. Para que este flujo importante de combustible pueda reaccionar correctamente es necesario disponer de una gran cantidad de catalizador próxima a la membrana.

5 Para esto, en una realización, para realizar una pila de combustible cuya potencia de funcionamiento sea superior a un valor determinado, por ejemplo 500 mW/cm², se deposita sobre la capa de carbono más próxima a la membrana de la pila de combustible una cantidad de catalizador tal que la relación entre el número de átomos del catalizador y el número de átomos de carbono presentes en la capa de carbono catalizado así creada sea superior al 20%, en un
10 espesor inferior a 100 nm, que lleva a una cantidad total de platino inferior o igual a 0,1 mg/cm².

De la misma manera es posible definir un perfil para pilas de combustible que funcionan a poca potencia, es decir a una potencia inferior a 500 mW/cm². Al estar esta pila destinada a liberar una corriente relativamente débil no es necesario disponer de una gran cantidad de catalizador próxima a la membrana. En este caso el objetivo principal es
15 por tanto reducir al máximo la cantidad de catalizador próximo a la membrana. En este caso el objetivo principal es por tanto reducir al máximo la cantidad de catalizador utilizado en el conjunto del electrodo con objeto de reducir los costes.

Para esto, en una realización, para realizar una pila de combustible cuya potencia de funcionamiento sea inferior a un valor determinado, por ejemplo 500 mW/cm², se deposita sobre la capa de carbono más cerca de la membrana de la pila de combustible una cantidad de catalizador tal que la relación entre el número de átomos del catalizador y el número de átomos de carbono presentes en la capa de carbono catalizado así creada sea inferior al 20%.

Para obtener una pila de combustible cuya potencia sea inferior a un valor determinado, por ejemplo 500 mW/cm², las cantidades del catalizador depositado son tales que la relación entre el número de átomos del catalizador y el número de átomos de carbono presentes en la capa de carbono catalizado más próxima a la membrana de la pila de combustible sea más de 10 veces superior a la relación del número de átomos del catalizador y el número de átomos de carbono presentes en la capa de carbono catalizado más alejada de esta membrana.

30 En otra realización el procedimiento es tal que se depositan unas capas de carbono poroso que tengan todas el mismo espesor.

Otras características y ventajas de la invención aparecerán con la descripción no limitativa de ciertos de sus modos de realización, estando esta descripción efectuada con la ayuda de las figuras en las que:

- 35 - la figura 1 presenta un recito en vacío que permite depositar los electrodos según un procedimiento conforme a la invención,
- la figura 2 presenta el principio de la pulverización de plasma utilizada en un procedimiento conforme a la invención,
- la figura 3 muestra la estructura de una capa de carbono sobre la cual se ha pulverizado un catalizador y un
40 conductor iónico,
- las figuras 4a y 4b representan dos perfiles de repartición del catalizador en un electrodo para, respectivamente, una pila de combustible funcionando a alta y baja potencia, y
- la figura 5 es un cronograma que muestra las pulverizaciones alternas de carbono y de platino en un procedimiento conforme a la invención.

45 La figura 1 presenta una vista en sección de un recinto de vacío 10, por ejemplo de forma generalmente cilíndrica, en la que un electrodo es depositado sobre un soporte 12, por ejemplo una membrana de Nafion. El soporte está instalado sobre un portasoporte 14 que permite hacer girar este soporte alrededor de la normal a su cara principal a fin de depositar de forma uniforme las diferentes sustancias.

50 En este recinto se encuentran igualmente tres blancos 16, 18 y 20, respectivamente los blancos de carbono poroso, del catalizador, tal como el platino, y del conductor iónico, tal como el Nafion. Estos blancos están polarizados respectivamente por unas tensiones variables V16, V18 y V20. En un ejemplo un primer blanco está situado frente al soporte, y los otros dos están situados en una parte y otra de este primer blanco, de forma que las normales a sus
55 caras principales formen cada una un ángulo inferior a 45° con la normal al soporte.

A fin de realizar el electrodo, el carbono, el platino y el Nafion son sucesivamente pulverizados utilizando una pulverización por plasma a baja presión con radiofrecuencia de argón. El principio de tal pulverización está ilustrado en la figura 2. Los iones de Argón 30, salidos de un plasma de argón, son enviados hacia un blanco 32 del material para pulverizar sobre un soporte 34. El estado de plasma se obtiene por una descarga eléctrica de gran potencia a través del gas de argón. El blanco es polarizado por una tensión variable V32. Debido al impacto de estos iones 30 sobre el blanco, los átomos del blanco son liberados a través de una serie de colisiones. Estos átomos son entonces proyectados (36) sobre el soporte 34.

En el recinto 10 los iones de argón son permanentemente bombardeados en los tres blancos. Los tres blancos son entonces alimentados sucesivamente de forma que se deposite sobre la membrana 12 una capa de carbono poroso, después del catalizador, y finalmente del conductor iónico. Estas tres pulverizaciones sucesivas permiten construir sobre el soporte una capa de carbono catalizado que contiene igualmente átomos de conductor iónico.

Tal capa está representada en la figura 3. Durante la primera pulverización las bolas de carbono poroso, de diámetro generalmente comprendido entre 30 y 100 nm, son depositadas sobre un soporte 42. Durante una segunda pulverización, unas bolas de platino 44, con un diámetro generalmente inferior a 3 nm, son difundidas en la capa de carbono y se reparten por lo tanto sobre las bolas de carbono 40 previamente dispuestas. Para acabar, durante una tercera pulverización, el conductor iónico (46) tal como el Nafion, es pulverizado sobre la capa de carbono catalizado.

Se realiza de nuevo varias veces la operación consistente en efectuar estas tres pulverizaciones de forma que se construya un electrodo del espesor deseado.

Se elige el espesor de cada capa de carbono poroso de forma que permita la difusión del catalizador depositado posteriormente prácticamente en todo el espesor de esta capa de carbono. El espesor de cada capa de carbono es preferiblemente sensiblemente inferior a 1 micrómetro.

Para facilitar la fabricación las diversas capas de carbono tienen preferiblemente el mismo espesor. Sin embargo es posible realizar unas capas de carbono de espesores diferentes.

Al ser variables las tensiones de polarización V16, V18 y V20 (figura 1) es posible controlar el número de átomos proyectados en cada pulverización. Esto permite construir unos electrodos que tienen unos perfiles de repartición del catalizador en el espesor que se adapta a la utilización deseada de la pila de combustible.

Si se desea depositar igualmente un conductor iónico por las razones anteriormente mencionadas, este conductor debe ser repartido de la misma forma que el catalizador para asegurar el encaminamiento de los protones a la membrana.

Dos ejemplos de estos perfiles están ilustrados en las figuras 4a y 4b. En estas dos curvas el eje de las abscisas representa el espesor del electrodo, correspondiendo la abscisa 0 al punto más cercano a la membrana, y el eje de las ordenadas representa la relación entre el número de átomos de platino y el número de átomos de carbono presentes en el electrodo.

La figura 4a presenta un perfil de electrodo particularmente adaptado al funcionamiento en alta potencia, es decir para potencias superiores a 500 mW/cm².

En el punto 50 la relación entre el número de átomos de platino y el número de átomos de carbono es del 50%, y la cantidad de platino es de 10 gramos por centímetro cúbico. Esta cantidad permanece constante en un espesor de aproximadamente 0,33 micrómetros hasta alcanzar el punto de corte 52. A partir de ahí la cantidad de platino decrece muy rápidamente hasta alcanzar un valor casi nulo para un espesor del electrodo igual a 1 micrómetro (54).

La figura 4b presenta un perfil de electrodo particularmente adaptado al funcionamiento en baja potencia, es decir para potencias inferiores a 500 mW/cm².

En el punto 56 la relación entre el número de átomos de platino y el número de átomos de carbono es del 20%, y la cantidad de platino es de 6 gramos por centímetro cúbico. Esta cantidad disminuye progresivamente hasta alcanzar (58) un valor de 0,6 gramos por centímetro cúbico, para un espesor inferior a 1 micrómetro, después permanece constante hasta alcanzar un espesor de 2 micrómetros como máximo.

Un medio para realizar estos perfiles es pulverizar la misma cantidad de carbono en cada pulverización, y hacer variar la cantidad de platino pulverizado. Tal secuenciamiento está ilustrado por el cronograma de la figura 5.

En el cronograma el eje de abscisas representa el tiempo y el eje de ordenadas representa el número de átomos pulverizados.

En este cronograma se ve que el número de átomos de carbono poroso pulverizados en cada caso es el mismo (60).

Por el contrario, el número de átomos de platino varía. En este ejemplo, durante los tres primeros casos 62a, 62b y 62c, el número de átomos de platino pulverizado es idéntico para los tres casos. Por el contrario, este número disminuye fuertemente en los casos 62d y 62e. Este cronograma muestra únicamente las primeras pulverizaciones del depósito. A continuación, por ejemplo, las pulverizaciones de carbono siguen siendo las mismas, y las pulverizaciones de platino continúan disminuyendo.

El número total de casos está generalmente comprendido entre 2 y 20, y el tiempo necesario para el depósito del electrodo es inferior a 10 minutos. En un ejemplo todos los casos tienen la misma duración, igual a 30 segundos, y se realizan 10 fases de depósitos de carbono y 10 fases de depósito del catalizador.

5 Un electrodo depositado siguiendo tal cronograma tiene un perfil análogo al de la figura 4a. En efecto, las 3 primeras pulverizaciones de platino (62a a 62c) corresponden a la porción del perfil situada entre los puntos 50 y 52 (figura 4a), mientras que las pulverizaciones 62d y siguientes corresponden a la porción situada entre los puntos 52 y 54 (figura 4a).

10 Como variación, una o varias pulverizaciones de platino pueden ser seguidas por una pulverización de conductor iónico.

15 Para realizar depósitos de electrodos según un cronograma elegido se puede, por ejemplo, utilizar un ordenador 22 (figura 1), que contenga el cronograma en la memoria, y ser utilizado para mandar las tensiones variables V16, V18 y V20 de manera que se obtenga el perfil deseado.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación por depósito sobre una membrana conductora iónica y aislante eléctrica (12, 34, 42) de electrodos de carbono con objeto de realizar una pila de combustible, caracterizada por que
- 5 - el procedimiento comprende las etapas de depositar por pulverización de plasma en un recinto en vacío carbono poroso (40) y un catalizador (44) sobre la membrana (12, 34, 42), siendo el catalizador (44) utilizado para acelerar al menos una de las reacciones químicas que tienen lugar en la pila de combustible,
- las etapas de depósito de las capas de carbono poroso (40) y del catalizador (44) se efectúan alternativamente,
- 10 - el espesor de cada capa de carbono poroso (40) se elige de tal manera que el catalizador (44) depositado sobre esta capa de carbono sea difundido en toda esta capa creando de este modo una capa de carbono catalizado, y siendo el espesor total de carbono catalizado en el electrodo como mucho igual a 1 micrómetro,
- la presencia de capas distintas se debe a las sucesivas pulverizaciones, y por que
- 15 - las cantidades del catalizador depositadas son tales que la relación entre el número de átomos del catalizador y el número de átomos de carbono presentes en la capa de carbono catalizado más próxima a la membrana de la pila de combustible es más de diez veces superior a la relación del número de átomos del catalizador y el número de átomos de carbono presentes en la capa de carbono catalizado más alejada de esta membrana.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizada porque comprende la etapa de depositar un carbono formado por bolas de carbono poroso que tienen un diámetro comprendido entre 30 y 100 nm y un catalizador formado por bolas de platino de un diámetro inferior a 3 nm.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la porosidad del carbono depositado está
- 25 comprendida entre el 20% y el 50%.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores en el que el catalizador pulverizado está comprendido en el grupo que comprende:
- 30 - el platino,
- las aleaciones platinoideas tales como el platino-rutenio, el platino-molibdeno, el platino-estaño,
- metales no platinoideas tales como el hierro, el níquel, el cobalto, y
- cualquier aleación de estos metales.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores que comprende además la etapa de depositar,
- 35 después de al menos un depósito de catalizador, un conductor iónico (46) tal como el "Nafion".
6. Procedimiento según la reivindicación 5 en la que el depósito del conductor iónico es efectuado por una pulverización de plasma.
- 40 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores en el que la relación entre el número de átomos del catalizador y el número de átomos de carbono presentes en las capas sucesivas de carbono catalizado varía según un perfil determinado en el espesor del electrodo.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes en el que para realizar una pila de
- 45 combustible cuya potencia de funcionamiento sea superior a un valor determinado, por ejemplo 500 mW/cm², se deposita sobre la capa de carbono más próxima a la membrana de la pila de combustible una cantidad de catalizador tal que la relación entre el número de átomos del catalizador y el número de átomos de carbono presentes en la capa de carbono catalizado así creada sea superior al 20%.
- 50 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes en el que para realizar una pila de combustible cuya potencia de funcionamiento sea inferior a un valor determinado, por ejemplo 500 mW/cm², se deposita sobre la capa de carbono más próxima a la membrana de la pila de combustible una cantidad de catalizador tal que la relación entre el número de átomos del catalizador y el número de átomos de carbono presentes en la capa de carbono catalizado así creada sea inferior al 20%.

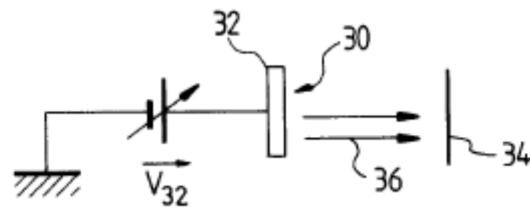
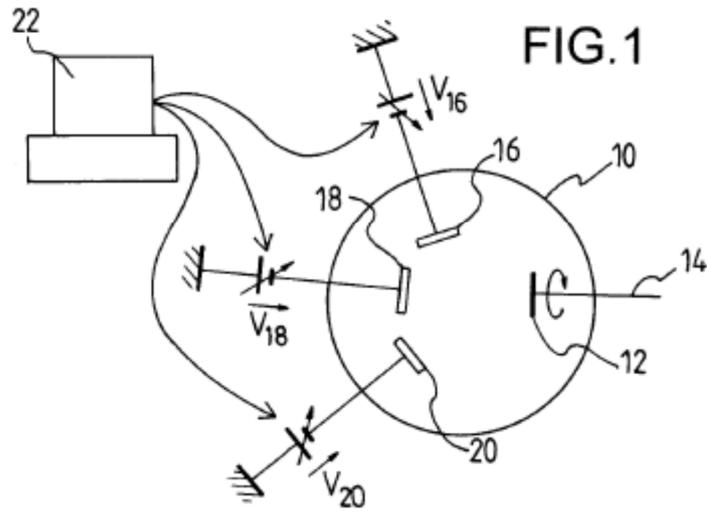


FIG. 2

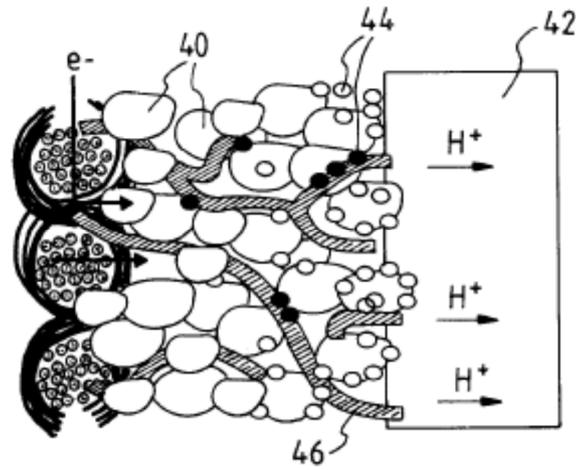


FIG. 3

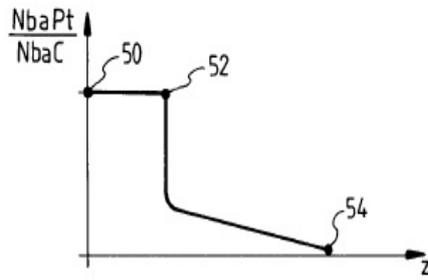


FIG.4a

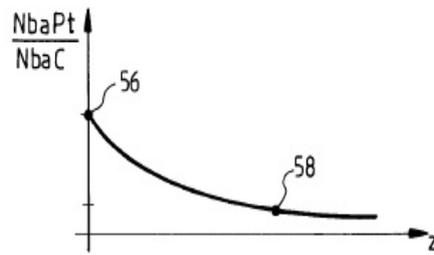


FIG.4b

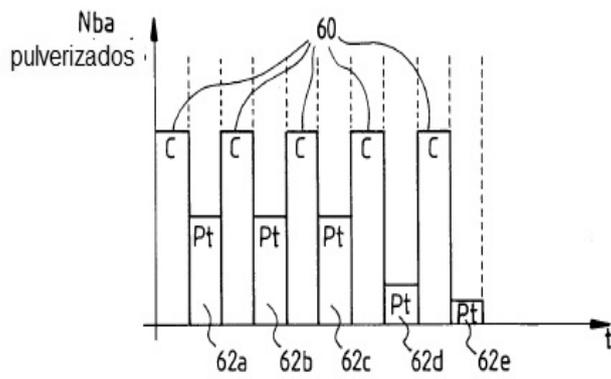


FIG.5