



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 284 053**

51 Int. Cl.:
H01M 8/04 (2006.01)
H01M 8/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04767384 .3**
86 Fecha de presentación : **18.06.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1645006**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **12.04.2006**

54 Título: **Pila de combustible en la que un fluido circula sensiblemente de forma paralela a la membrana electrolítica y procedimiento de fabricación de una pila de combustible de ese tipo.**

30 Prioridad: **01.07.2003 FR 03 07961**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2007

73 Titular/es:
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
31-33, rue de la Fédération
75752 Paris Cédex 15, FR

72 Inventor/es: **Laurent, Jean-Yves;**
Arroyo, Jean;
Nayoze, Christine y
Roux, Christel

74 Agente: **Polo Flores, Carlos**

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 en la que un fluido circula sensiblemente de forma paralela a la membrana electrolítica y procedimiento de fabricación de una pila de combustible de ese tipo.

Ámbito técnico de la invención

La invención se refiere a una pila de combustible, y más concretamente a una micropila de combustible que comporta un sustrato que soporta una membrana electrolítica que comporta unas primera y segunda caras en las que están dispuestos respectivamente unos primero y segundo electrodos, comportando el primer y el segundo electrodos respectivamente un primer y segundo elementos catalíticos, unos medios de circulación que están destinados a trasladar unos primer y segundo fluidos respectivamente cerca del primer y segundo elementos catalíticos.

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

Estado de la técnica

En las pilas de combustible, el aprovisionamiento de los electrodos en fluido reactivo y la evacuación de los productos formados en el momento del funcionamiento de la pila representan dos dificultades principales, sobre todo en las micropilas de combustible utilizadas en los equipos portátiles. De hecho, la miniaturización de las pilas de combustible impone un almacenamiento y un circuito de circulación de combustible, de comburente y de productos formados en el transcurso del funcionamiento de la pila, en volúmenes restringidos.

Los combustibles utilizados en las micropilas están, por lo general, en forma líquida. De hecho, al tener los combustibles líquidos una densidad volumétrica energética superior a la del hidrógeno, ocupan un volumen más reducido que el hidrógeno. Así, es habitual utilizar unas pilas de combustible que utilizan metanol como combustible, más conocidas con el nombre de pilas de combustible de tipo "DMFC" ("Direct Methanol Fuel Cell"). El metanol se oxida en el ánodo, sobre una capa catalítica activa, para dar protones, electrones y dióxido de carbono. Una membrana conductora protónica dispuesta entre el ánodo y un cátodo conduce los protones hacia el cátodo, de forma que se hace reaccionar a los protones con oxígeno y se forma agua. Así, es necesario evacuar el dióxido de carbono y el agua que se forman respectivamente en el ánodo y en el cátodo en el momento del funcionamiento de la pila.

De forma general, es conocida la utilización de los circuitos de aprovisionamiento de los electrodos y de la membrana electrolítica. Los circuitos están, por lo general, en forma de canales de aprovisionamiento y/o de capas de difusión microporosas que trasladan los fluidos perpendicularmente a los electrodos o a la membrana.

Así, el documento FR-A-2814857 describe una micropila de combustible que comporta un electrodo de oxígeno y un electrodo de combustible, estando el combustible preferentemente constituido por una mezcla de metanol y de agua. Un soporte microporoso impregnado de un polímero electrolítico que forma una membrana electrolítica está dispuesto entre los dos electrodos. El soporte microporoso está constituido por un material semiconductor oxidado que se

hace poroso para formar unos canales paralelos entre sí. Los canales permiten realizar unos intercambios electroquímicos entre el ánodo y el cátodo. El soporte microporoso es alimentado de combustible y de comburente por unos canales de difusión unidos respectivamente a una fuente de combustible y a una fuente de aire.

También es conocida la utilización de una capa de difusión porosa para aprovisionar a un electrodo de fluido reactivo, como se representa en la figura 1. Así, una pila de combustible 1 comporta un sustrato 2 que soporta un ánodo 3, una membrana electrolítica 4 y un cátodo 5. Hay colector de corriente anódica 6 dispuesto en el ánodo 3 y la circulación del combustible es tangencial al ánodo 3. El aprovisionamiento de aire del cátodo se realiza por medio de canales de circulación 7 formados verticalmente en el sustrato. Los canales de circulación 7 permiten pues transportar el aire desde una fuente de aire (no representada) hacia una capa de difusión microporosa 8 dispuesta entre el cátodo 5 y un colector de corriente 9. Una pila de combustible de ese tipo se describió en el documento WO-A-0045457. La pila de combustible comporta así un sustrato que soporta unos primer y segundo electrodos entre los que está dispuesta una membrana electrolítica. El aprovisionamiento del primer electrodo de fluido reactivo se realiza mediante una fina capa porosa dispuesta entre el primer electrodo y un sustrato. Dicho sustrato comporta unos canales de difusión verticales unidos a una cavidad aprovisionada a su vez por una fuente de combustible. Sin embargo, este tipo de aprovisionamiento de fluido reactivo no es satisfactorio. De hecho, los fluidos residuales, como el agua, que se forman en el cátodo en la pila de combustible 1 son evacuados por las mismas vías de circulación que el fluido reactivo, como el aire en la pila de combustible 1, en sentido inverso. El hecho de que se haga circular dos flujos opuestos en una vía de circulación que tiene un diámetro relativamente restringido limita el acceso de los fluidos reactivos al cátodo.

El documento EP-A-1258937 describe una pila de combustible que comprende unos canales paralelos no unidos entre sí y delimitados por paredes, destinados a la alimentación de reactivos gaseosos.

Objeto de la invención

El objetivo de la invención es remediar estos inconvenientes y, más concretamente, proponer una pila de combustible que permita a la vez una evacuación eficaz y rápida de los compuestos formados en el momento de su funcionamiento y una renovación rápida de los fluidos reactivos.

Según la invención, este objetivo se alcanza mediante el hecho de que los medios de circulación del primer fluido están concebidos de forma que lo hacen circular de forma sensiblemente paralela a la primera cara de la membrana electrolítica, en una cavidad formada en el sustrato.

Según un desarrollo de la invención, la cavidad comporta una pluralidad de plots que soportan dicha membrana electrolítica.

Según un modo de realización preferente, el primer elemento catalítico está constituido por una pluralidad de zonas catalíticas dispuestas respectivamente en la parte superior de los plots de la cavidad.

Según otro modo de realización preferente, el primer elemento catalítico está constituido por una plu-

alidad de zonas catalíticas, estando dichas zonas catalíticas respectivamente constituidas por los plots.

Otro objetivo de la invención es un procedimiento de fabricación de una pila de combustible de ese tipo, fácil de poner en práctica y que utiliza unas técnicas puestas en práctica en el ámbito de la microtecnología.

Según la invención, ese objetivo se alcanza por el hecho de que el procedimiento de fabricación consiste en realizar un grabado iónico reactivo en el sustrato, de manera que se forma simultáneamente la cavidad y la pluralidad de plots.

Según un desarrollo de la invención, el procedimiento de fabricación consiste en depositar, en la parte superior de cada plot, mediante depósito físico en fase vapor, un promotor de crecimiento destinado a favorecer la formación de un soporte de catalizador sobre el que se deposita, mediante electrodeposición, una capa catalítica.

Según la invención, ese objetivo también se alcanza por el hecho de que el procedimiento de fabricación consiste en grabar la cavidad en el sustrato y después en formar la pluralidad de plots mediante crecimiento electrolítico.

Breve descripción de los dibujos

Oras ventajas y características se desprenderán con mayor claridad de la descripción siguiente de modos de realización de la invención, ofrecidos a modo de ejemplos no limitativos y representados en los dibujos adjuntos, en los que:

La fig. 1 representa en sección una pila de combustible según la técnica anterior.

La fig. 2 es una vista en sección de un modo particular de realización de una pila de combustible según la invención.

La fig. 3 representa una vista de conjunto de una parte de la pila de combustible según la figura 2.

La fig. 4 representa una vista desde arriba de una cavidad de una pila de combustible según la invención.

La fig. 5 representa una vista desde arriba de los medios de circulación de un fluido en la pila de combustible según la figura 1.

Las fig. 6 a 8 ilustran distintas etapas de un primer procedimiento de fabricación de las zonas catalíticas de la pila de combustible según la figura 3.

Las fig. 9 a 14 ilustran distintas etapas de un segundo procedimiento de fabricación de una pila de combustible según la invención.

Descripción de modos particulares de realización

Una pila de combustible según la invención comporta un sustrato que soporta una membrana electrolítica que comporta unas primera y segunda caras. Unos primer y segundo electrodos están dispuestos respectivamente en las primera y segunda caras de la membrana electrolítica y comportan respectivamente unos primer y segundo elementos catalíticos destinados a desencadenar una reacción electroquímica. Un primer y segundo fluidos están destinados respectivamente a ser trasladados cerca de los primer y segundo elementos catalíticos. Así, el aprovisionamiento del primer fluido se realiza de forma que se le hace circular de forma sensiblemente paralela a la primera cara de la membrana electrolítica, en una cavidad formada en el sustrato y se le pone en contacto con el primer elemento catalítico. Así, el primer fluido asociado al primer elemento catalítico puede ser también el comburente asociado al elemento catalítico del cá-

todo o el combustible asociado al elemento catalítico del ánodo. La cavidad formada en el sustrato puede comportar una pluralidad de plots que soportan la membrana electrolítica.

En un modo particular de realización representado en las figuras 2 y 3, una cavidad 10 está formada en el sustrato 2 de una pila de combustible 1 y comporta una pluralidad de plots 11. La cavidad 10 está destinada a trasladar un primer fluido cerca de un primer electrodo y los plots 11 forman, preferentemente, una red destinada a repartir el primer fluido de forma homogénea en la cavidad 10. Por ejemplo, en la figura 2, el primer fluido es un fluido combustible como una mezcla de agua y de metanol y el primer electrodo es un ánodo. La entrada del fluido combustible en la cavidad 10 y su salida de la cavidad 10 pueden realizarse por cualquier tipo de medios apropiados. A modo de ejemplo, las paredes de la cavidad 10 pueden ser porosas o bien pueden comportar unos orificios de entrada y de salida conectados a unos canales de circulación o a una fuente de combustible. Así, el flujo de fluido combustible generado en la cavidad 10 y representado por una flecha 12 en la figura 2, se desplaza horizontalmente en la cavidad 10, entre los plots 11 y de forma sensiblemente paralela a la primera cara 4a de la membrana electrolítica 4.

Los plots 11 pueden tener cualquier tipo de forma apropiada. Pueden, por ejemplo, tener una sección circular, rectangular o poligonal. También pueden estar repartidos en la cavidad 10 según cualquier tipo de disposición, pudiendo los plots 11, por ejemplo, estar alineados en varias filas o formar una red al trespelillo. Este reparto se ajusta de forma que el fluido combustible pueda repartirse de forma homogénea en la cavidad 10. El número de plots 11 en la cavidad 10 también puede ajustarse en función del tiempo de estancia del fluido combustible en la cavidad 10. La pila de combustible también puede comportar unos medios de control del flujo de fluido combustible, de forma que se ajusta el tiempo de paso del fluido combustible en la cavidad y, por lo tanto, el tiempo de reacción electroquímica.

Los plots 11 tienen, preferentemente, las mismas dimensiones y su altura es igual a la profundidad de la cavidad 10. A modo de ejemplo, la altura de los plots puede ser de 30 micrómetros y su diámetro puede estar comprendido entre 10 micrómetros y 40 micrómetros, en el caso de plots cilíndricos. Además, la distancia entre dos plots 11 es, preferentemente, inferior o igual a 50 micrómetros, de forma que el conjunto de los plots 11 pueda soportar una membrana electrolítica 4.

La membrana electrolítica 4 comporta unas primera y segunda caras 4a y 4b, destinadas respectivamente a estar en contacto con los primer y segundo elementos catalíticos del primer y segundo electrodos. Así, la primera cara 4a de la membrana electrolítica 4 está colocada sobre los plots 11 y los extremos de la membrana electrolítica 4 están unidos al sustrato 2. La segunda cara 4b de la membrana electrolítica 4 está recubierta por un elemento catalítico 13 en forma de fina capa y un elemento colector de corriente 14 discontinuo, formando el elemento catalítico 13 y el elemento colector de corriente 14 de este modo el segundo electrodo. El fluido asociado al segundo electrodo es, en la figura 2, un fluido comburente, como el aire, y el segundo electrodo corresponde al cátodo de la pila de combustible. El flujo del fluido comburente

está esquematizado en la figura 2 mediante una flecha 15 dispuesta encima del cátodo. Así, el aire circula paralelamente al cátodo, de forma que el flujo de aire pueda evacuar hacia el exterior de la pila de combustible el aire producido (flecha 16) en el cátodo, en el momento del funcionamiento de la pila de combustible.

En la parte superior de cada plot 11 está dispuesta, preferentemente, una zona catalítica 17 destinada a desencadenar una reacción electroquímica con el fluido combustible. El conjunto de las zonas catalíticas 17 forma así el elemento catalítico del ánodo. Al soportar los plots 11 la membrana electrolítica 4, cada zona catalítica 17 está en contacto con la primera cara 4a de la membrana electrolítica 4 y un colector de corriente 18 se deposita en la superficie de los plots 11 y en las paredes de la cavidad 10.

Una pila de combustible de ese tipo permite hacer circular el fluido combustible de forma sensiblemente paralela a la primera cara 4a de la membrana electrolítica (figura 3). El flujo creado de este modo permite renovar eficazmente el fluido combustible al nivel de las zonas catalíticas 17 del ánodo. Además, al contrario que en un circuito de circulación según la técnica anterior (figuras 1 y 5), los productos formados en el ánodo en el momento del funcionamiento de la pila de combustible son arrastrados por el flujo de fluido combustible. Así, los productos formados no frenan la renovación de las zonas catalíticas 17 en fluido combustible.

De hecho, en la pila de combustible 1 según la figura 2, el flujo de fluido combustible, representado por la flecha 12 en la figura 4, circula entre los plots 11 de la cavidad 10 y arrastra con él los fluidos residuales formados en el ánodo, como el dióxido de carbono en el caso de un fluido combustible que comporte metanol y agua. Por el contrario, en una pila de combustible según la técnica anterior, el flujo de fluido combustible y el flujo de los fluidos residuales, representados respectivamente por las flechas 19 y 20 en la figura 5, circulan en sentido inverso en los mismos canales de circulación 21. Los canales de circulación 21 se forman en el sustrato 2, y transportan el flujo de fluido combustible perpendicularmente a la membrana electrolítica.

Según un modo particular de fabricación de la pila de combustible 1, un grabado iónico reactivo, más conocido con el nombre de RIE ("Reactive Ionique Etching"), en el sustrato 2 permite formar simultáneamente la cavidad 10 y los plots 11. El sustrato puede ser de silicio, de cerámica o de plástico. Una vez se han formado la cavidad 10 y los plots 11, se realiza un depósito físico en fase vapor de platino en la superficie de los plots 11 y en las paredes de la cavidad 10, de manera que se forma una fina capa que tiene un grosor del orden de un micrómetro y que forma el colector de corriente 18 del ánodo.

Las zonas catalíticas 17 se realizan seguidamente en la parte superior de los plots 11, como se representa en las figuras 6 a 8. Así, se deposita una capa de resina protectora 22 en la cavidad 10 hasta una altura predeterminada, de forma que la parte superior de los plots esté libre. Se realiza un depósito físico en fase vapor de un promotor de crecimiento 23 en la cavidad 10, de forma que se recubre la capa de resina protectora y la parte superior de los plots 11 (figura

6). Después de haber retirado la capa de resina protectora 22 (figura 7), sólo las partes superiores de los plots 11 están recubiertas por una capa de promotor de crecimiento 23 destinado a favorecer la formación de un soporte de catalizador 24 en la parte superior de cada plot 11. El soporte de catalizador 24, preferentemente constituido por unos nanotubos de carbono, se recubre seguidamente de una capa activa catalítica 25, por electrodeposición (figura 8). El soporte de catalizador 24 y la capa activa catalítica 25 forman una zona catalítica 17 del elemento catalítico del ánodo.

Una vez formadas las zonas catalíticas 17, la membrana electrolítica 4, preferentemente de Nafion®, se extiende mediante un procedimiento de centrifugación, también denominado "Spin coating", y después se seca. El poco espacio entre dos plots 11 permite atrapar un volumen de aire que impide que el material de la membrana aún líquido se vierta antes de haberse secado. El elemento catalítico del cátodo, preferentemente constituido por una mezcla de carbono platinado y de Nafion®, se extiende seguidamente por pulverización en la membrana electrolítica 4 seca; después, el colector de corriente 14 del cátodo se deposita mediante un depósito físico en fase vapor.

Según una variante de realización, las zonas catalíticas 17 del elemento catalítico del ánodo pueden estar constituidas respectivamente por los plots 11 de la cavidad 10. En ese caso, la cavidad y los plots se forman sucesivamente. Así, como se representa en las figuras 9 a 14, es posible realizar varias pilas de combustible en un mismo sustrato. Dos cavidades 10 están grabadas en el sustrato 2 y sus paredes son metalizadas (figura 9). Los plots 11 se forman seguidamente por crecimiento electrolítico y se deposita una capa de resina 26 gruesa en las cavidades 10 (figura 10). Se crean por litografía unos espacios 27 que corresponden a la posición deseada para los plots 11 en la capa de resina 26 (figura 11). Después, los plots 11 se forman en los espacios 25 por crecimiento electrolítico de platina (figura 12). Los plots 11 comportan preferentemente, en su parte superior, una zona ensanchada que constituye una cabeza 28. La capa de resina gruesa 26 se retira seguidamente para liberar las cavidades 10 (figura 14). Una capa destinada a formar unas membranas electrolíticas 4, preferentemente de Nafion®, se deposita encima de las cavidades 10 de forma que las membranas electrolíticas 4 sean soportadas por los plots 11 anteriormente descritos. El elemento catalítico y el colector de corriente del cátodo se depositan seguidamente sobre la membrana electrolítica según cualquier tipo de técnica conocida.

La invención no se limita a los modos de realización descritos. Así, el fluido destinado a circular de forma sensiblemente paralela a la primera cara de la membrana electrolítica en la cavidad puede ser el fluido comburente. Igualmente, el elemento catalítico destinado a estar en contacto con dicho fluido puede ser continuo. Por ejemplo, las zonas catalíticas constituidas por los plots o formadas en la parte superior de los plots pueden estar unidas de forma que se obtenga un elemento catalítico continuo. Los fluidos combustibles pueden ser de cualquier tipo, líquidos o gaseosos. La pila de combustible puede ser, más concretamente, una pila de combustible de tipo DMFC y también puede ser una micropila de combustible del tipo de las que se utilizan en los equipos portátiles.

REIVINDICACIONES

1. Pila de combustible que comporta un sustrato (2) que soporta una membrana electrolítica que comporta unas primera y segunda caras (4a, 4b) en las que están dispuestos respectivamente unos primer y segundo electrodos, comportando el primer y el segundo electrodos respectivamente un primer y segundo elementos catalíticos, unos medios de circulación que están destinados a trasladar unos primer y segundo fluidos respectivamente cerca del primer y segundo elementos catalíticos, **caracterizada** porque los medios de circulación del primer fluido están concebidos de manera que lo hacen circular de forma sensiblemente paralela a la primera cara (4a) de la membrana electrolítica (4), en una cavidad (10) formada en el sustrato (2) y que comporta una pluralidad de plots (11) que soportan dicha membrana electrolítica (4).

2. Pila de combustible según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la distancia entre dos plots (11) es inferior o igual a 50 micrómetros.

3. Pila de combustible según una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada** porque el primer elemento catalítico está constituido por una pluralidad de zonas catalíticas (17) respectivamente dispuestas en la parte superior de los plots (11) de la cavidad (10).

4. Pila de combustible según una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada** porque el primer elemento catalítico está constituido por una pluralidad de zonas catalíticas (17), estando dichas zonas catalíticas (17) constituidas respectivamente por plots (11).

5. Pila de combustible según la reivindicación 4, **caracterizada** porque los plots (11) comportan, en su parte superior, una zona ensanchada que constituye una cabeza (28).

6. Pila de combustible según una cualquiera de las

reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque los plots (11) tienen una sección circular.

7. Pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque los plots (11) tienen una sección rectangular.

8. Pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque los plots (11) tienen una sección poligonal.

9. Pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada** porque los plots (11) forman una red destinada a repartir el primer fluido de forma homogénea en la cavidad (10).

10. Pila de combustible según la reivindicación 9, **caracterizada** porque la red está al tresbolillo.

11. Procedimiento de fabricación de una pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque consiste en realizar un grabado iónico reactivo en el sustrato (2), de manera que se forma simultáneamente la cavidad (10) y la pluralidad de plots (11).

12. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 11, **caracterizado** porque consiste en depositar, en la parte superior de cada plot (11), mediante depósito físico en fase vapor, un promotor de crecimiento (23) destinado a favorecer la formación de un soporte de catalizador (24) en el que se deposita, mediante electrodeposición, una capa catalítica (25).

13. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 12, **caracterizado** porque el soporte de catalizador (24) está constituido por unos nanotubos de carbono.

14. Procedimiento de fabricación de una pila de combustible según una de las reivindicaciones 1, 2 y 4, **caracterizado** porque consiste en grabar la cavidad (10) en el sustrato (2), y después en formar la pluralidad de plots (11) por crecimiento electrolítico.

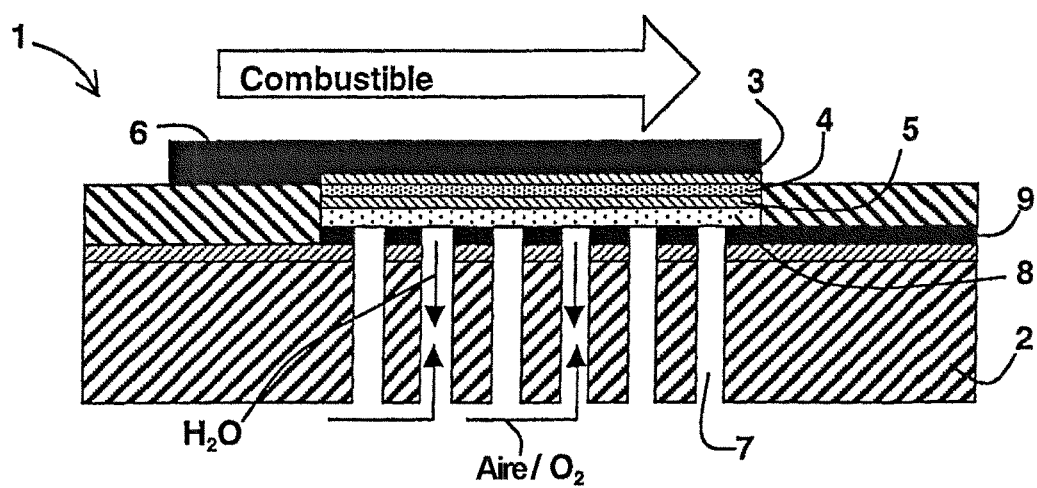


Fig.1 (Técnica anterior)

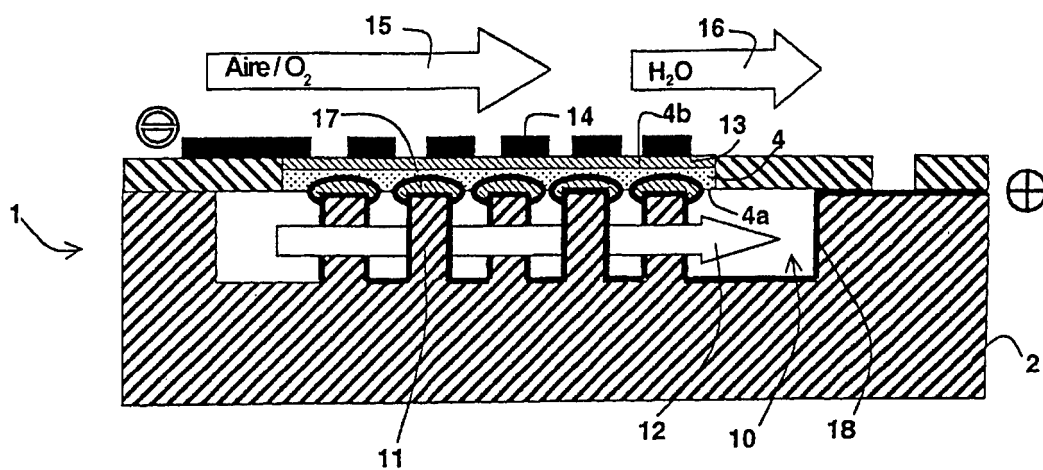


Fig. 2

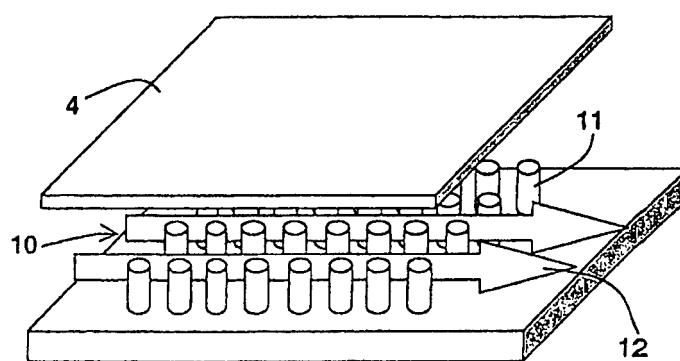


Fig. 3

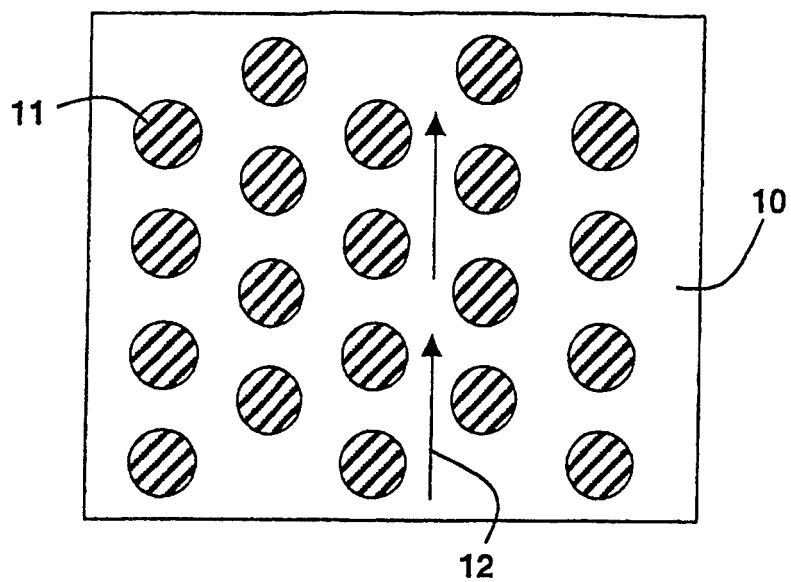


Fig. 4

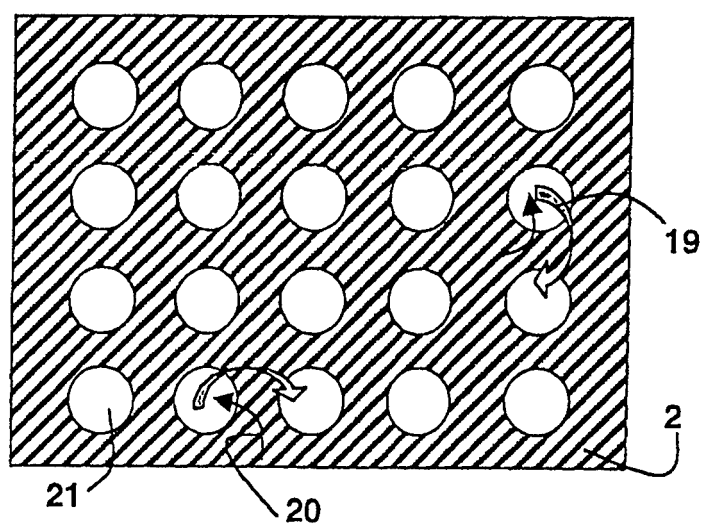


Fig.5 (Técnica anterior)

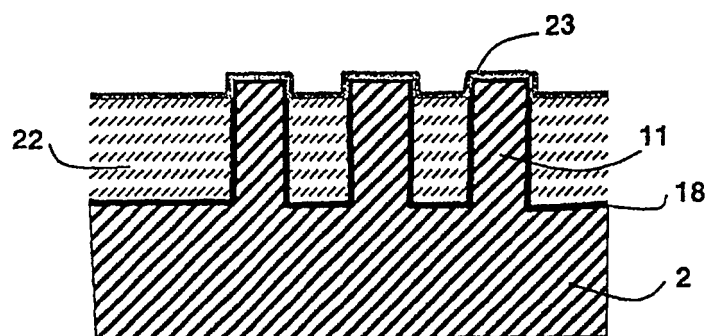


Fig. 6

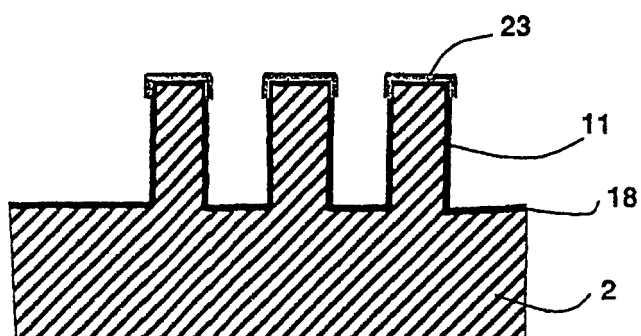


Fig. 7

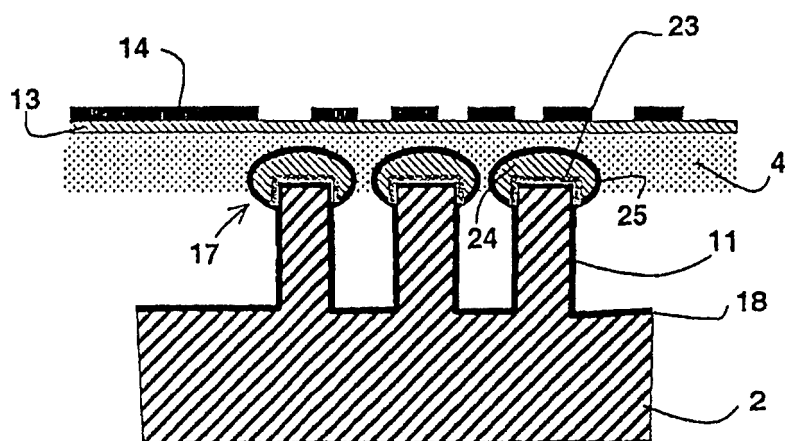


Fig. 8

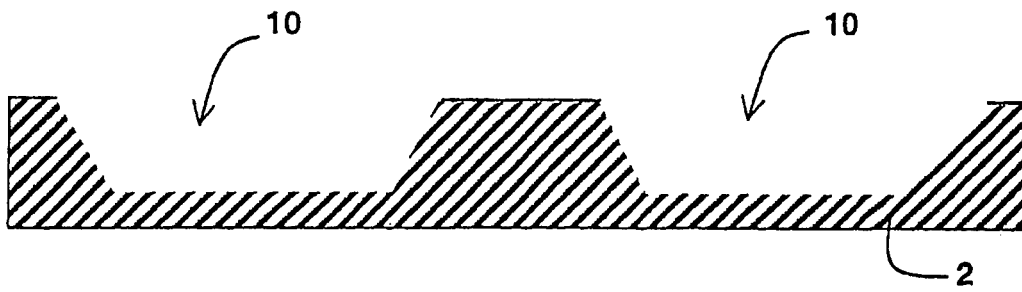


Fig. 9

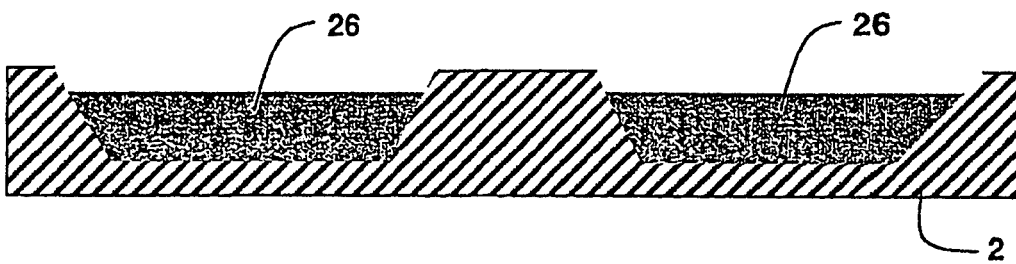


Fig. 10

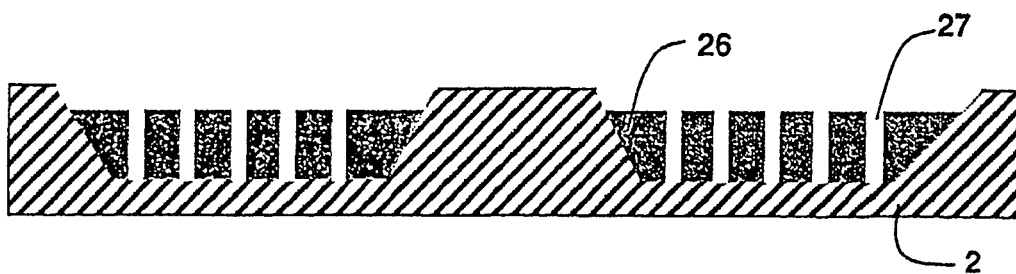


Fig. 11

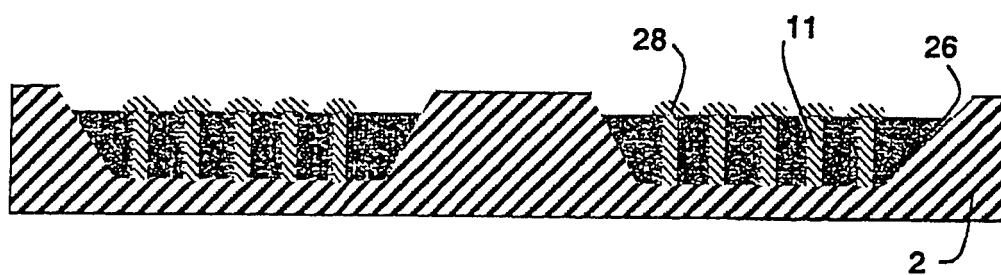


Fig. 12

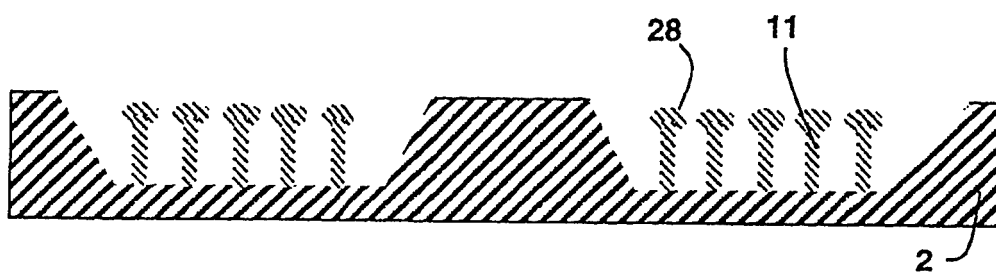


Fig. 13

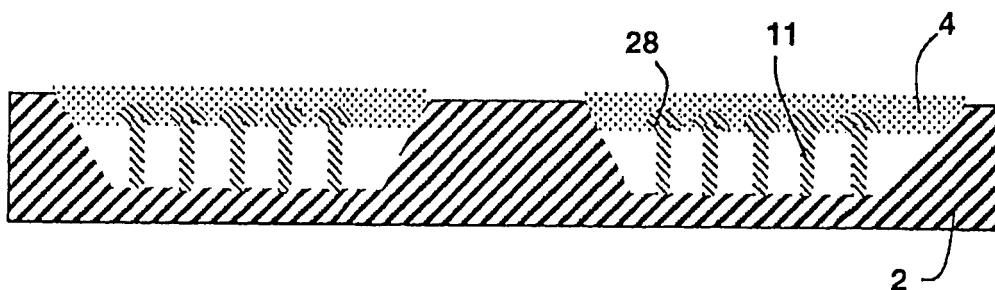


Fig. 14