



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 311 458**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00936750 .9**

96 Fecha de presentación : **17.05.2000**

97 Número de publicación de la solicitud: **1181730**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.02.2002**

54 Título: **Dispositivo de humectación para celdas de combustible de membrana polimérica.**

30 Prioridad: **18.05.1999 IT MI99A1090**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.02.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.02.2009**

73 Titular/es: **Nuvera Fuel Cells Europe S.R.L.**  
**Via Bistolfi 35**  
**20134 Milano, IT**

72 Inventor/es: **Mazzucchelli, Gabriele;**  
**Brambilla, Massimo;**  
**Fleba, Gian, Piero y**  
**Maggiore, Antonio**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 311 458 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

Dispositivo de humectación para celdas de combustible de membrana polimérica.

## 5 Descripción de la invención

La invención se relaciona con una celda de combustible, y más precisamente con una celda de combustible que utiliza una membrana polimérica como electrolito.

10 Las celdas de combustible son generadores electroquímicos de energía eléctrica en la forma de corriente directa; esto es, ellas convierten la energía libre de la reacción de un combustible (por ejemplo una mezcla gaseosa que contiene ya sea hidrógeno, o alcoholes livianos tales como metanol o etanol) con un oxidante (por ejemplo aire u oxígeno) sin su degradación completa hasta energía térmica, y por lo tanto sin estar sometidas a la limitación del ciclo de Carnot. Con el propósito de lograr la conversión deseada de energía química a energía eléctrica, se oxida el combustible en el ánodo de la celda, con la liberación concomitante de electrones y de iones  $H^+$ , mientras el oxidante es reducido en el cátodo, donde los iones  $H^+$  son consumidos; los dos polos del generador deben estar separados por medio de un electrolito adecuado, permitiendo un flujo continuo de iones  $H^+$  desde el ánodo hasta el cátodo, al mismo tiempo que impide la transferencia de electrones desde un polo hasta el otro, maximizando así la diferencia de potencial eléctrico de los mismos. Esta diferencia de potencial representa en realidad la fuerza conductora del proceso en sí mismo. Las celdas de combustible son consideradas como una excelente alternativa para los sistemas tradicionales de generación eléctrica; especialmente en vista del impacto extremadamente favorable al medio ambiente (ausencia de emisiones contaminantes y de ruido, formación de agua como el único subproducto), se las utiliza tanto en el campo de la generación estacionaria de potencia de diferentes tamaños 8 estaciones de potencia eléctrica, generadores de potencia de respaldo, etc.), así como en el campo de aplicaciones móviles (aplicaciones en vehículos eléctricos, generación de energía automotriz o de energía auxiliar para aplicaciones en el espacio, submarinos y aplicaciones navales).

Las celdas de combustible de membrana polimérica ofrecen, comparadas con otras celdas de combustible, ventajas adicionales, debido a su rápida puesta en funcionamiento y a que consigue rápidamente las condiciones óptimas de operación, a la alta densidad de potencia, a la confiabilidad intrínseca relacionada tanto con la carencia de partes móviles como a la ausencia de fenómenos de corrosión y ciclos térmicos severos; en realidad, entre todas las celdas de combustible del estado del arte, las celdas de combustible de electrolito polimérico exhiben la temperatura de operación más baja de todas (usualmente, 70 - 100°C).

El electrolito polimérico utilizado para este propósito es una membrana de intercambio iónico, y más precisamente una membrana de intercambio catiónico, que es una columna vertebral polimérica químicamente inerte, parcialmente modificada con grupos funcionales capaces de sufrir hidrólisis ácido - base conduciendo a la separación de carga eléctrica; tal hidrólisis consiste más precisamente en la liberación de iones positivos (cationes) y en la formación de cargas negativas fijas sobre la columna vertebral polimérica. Se aplican electrodos porosos sobre la superficie de la membrana, lo que permite que los reactivos fluyan a través de la misma hasta la interfaz de la membrana. Se aplica un catalizador sobre tal interfaz sobre el costado del electrodo y/o sobre el costado de la membrana, tal como por ejemplo negro de platino, que incrementa la velocidad media de reacción relevante de la oxidación del combustible o la reducción del oxidante. Esta configuración provee también el flujo continuo de cationes cuando se establece un gradiente potencial entre las dos faces de la membrana y se cierra al mismo tiempo el circuito eléctrico externo; siendo el ión  $H^+$  el catión transportado en este caso, como se mencionó previamente, la diferencia de potencial generada por la alimentación de una especie con un potencial electroquímico menor en el ánodo, y una especie con potencial electroquímico mayor en el cátodo, provoca una conducción de protones a través de la membrana y se establece un flujo de electrones (esto es, corriente eléctrica) a través del circuito externo tan pronto como se cierra este último.

La conducción de protones es una condición esencial para la operación de una celda de combustible y es uno de los parámetros decisivos para evaluar su eficiencia. Una conducción protónica insuficiente provoca una caída notable en la diferencia de potencial en los polos de la celda (caída de voltaje de la celda) una vez se cierra el circuito eléctrico sobre la carga resistiva externa que saca provecho de la salida eléctrica producida. Esto, a su vez, provoca una degradación mayor de la energía de reacción a energía térmica y la consecuente disminución de la eficiencia de conversión de combustible.

55 Varias membranas de intercambio catiónico que muestran características óptimas de conducción protónica se encuentran disponibles en el mercado y son ampliamente utilizadas en celdas industriales de combustible, tal como por ejemplo aquellas comercializadas bajo el nombre comercial Nafion<sup>®</sup> de Dupont de Nemours, EUA, Gore Select<sup>®</sup> de Gore, EUA, Aciplex<sup>®</sup> de Asahi Chemicals, Japón. Todas estas membranas son negativamente afectadas por una limitación intrínseca del proceso asociada con su mecanismo de operación: una siendo la separación de la carga eléctrica que permite la conducción catiónica establecida por medio de un mecanismo de hidrólisis, tales membranas desarrollan su conductividad únicamente en presencia de agua líquida. Aunque la formación de agua es una consecuencia intrínseca de la operación de una celda de combustible, su magnitud resulta casi siempre insuficiente para mantener el estado de hidratación requerido de la membrana, especialmente cuando se opera con una densidad de corriente suficientemente alta.

La operación con alta densidad de corriente involucra una disminución en el costo de la inversión para una salida de potencia dada, pero también una disminución en la eficiencia de la energía así como la generación de una mayor

## ES 2 311 458 T3

cantidad de calor. La gran cantidad de calor generada en una celda de combustible que opera una densidad de corriente de uso práctico (por ejemplo entre 150 y 1.500 mA/cm<sup>2</sup>) debe ser eficientemente removida para permitir la regulación térmica del sistema, no solamente en vista de la limitada estabilidad térmica de la membrana de intercambio iónico, usualmente inadecuada para operación por encima de 100°C, sino también para limitar lo más posible la evaporación del agua producida y su consiguiente remoción por medio de la descarga de los inertes y de los reactivos no convertidos de la celda. Además, ya que el voltaje de una celda individual de combustible es muy pequeño para permitir una explotación práctica, dichas celdas están usualmente conectadas en series eléctricas por medio de conexiones bipolares y ensambladas en una configuración de filtro prensa que alimenta los reactivos en paralelo, como se ilustra en la patente estadounidense No. 3.012.086. En tal configuración de batería de celdas de combustible, usualmente llamada una pila, el problema de la remoción del calor se amplifica con respecto al caso de una celda individual, en donde es posible tomar ventaja de la convección térmica a través de las paredes externas.

El secado completo descrito anteriormente de la membrana de intercambio iónico por remoción de una cantidad en exceso de agua con respecto a la cantidad producida por medio de la reacción es aún más notable cuando las celdas de combustible son alimentadas con reactivos gaseosos a baja presión. En una etapa temprana de desarrollo de esta tecnología, las celdas de combustible de membrana polimérica fueron operadas bajo presiones relativas de unos pocos bares (de 2 a 10, y más comúnmente de 3 a 5), especialmente para incrementar la cinética de las dos medias reacciones de oxidación del combustible y de reducción del oxidante. Con la última evolución de la técnica, las mejoras en las composiciones de los catalizadores y en la fabricación del electrodo indujeron a los productores de las celdas de combustible a diseñar pilas capaces de operar eficientemente a presiones más bajas, teniendo como meta la operación bajo presiones del hidrógeno y del aire cerca de la atmosférica mientras se mantiene una eficiencia suficiente y una densidad de corriente como uno de los objetivos más, debido al impacto resultante relevante en términos de la eficiencia total del sistema de generación eléctrica. Mientras que el hidrógeno, ya sea puro o en mezcla, está a menudo disponible a la presión de unos pocos bares, la compresión de aire atmosférico, que contiene menos del 20% del oxígeno utilizado como el oxidante en la celda, y más del 80% de inertes, involucra un consumo extremadamente severo de energía. Mientras que el nivel actual de desarrollo de los electrodos de difusión de gas para celdas de combustible y de los catalizadores para estos ya los hacen adecuados para operar con reactivos sustancialmente a presión atmosférica (aparte de la ligera sobrepresión necesaria para superar la caída interna de presión del dispositivo, en el rango de una pocas decenas de milibar), el secado rápido completo de las membranas bajo baja presión hace de estas condiciones de operación difícilmente sostenibles. Con una velocidad constante de flujo molar, en realidad, la velocidad de flujo volumétrico de un gas disminuye proporcionalmente con el incremento de su presión absoluta; esto implica que el suministro de reactivos no presurizados está asociada con el flujo de un volumen notable de gas dentro de las celdas. Por lo que se refiere al aire, cuya fracción en volumen no convertida es inevitablemente más alta del 80% aún en el mejor de los casos, pero algunas veces también con relación al combustible, por ejemplo cuando se emplea hidrógeno de la reformación de vapor (que tiene una fracción inerte típicamente en el rango de 75 - 80%), es evidente que el flujo de salida retira una gran cantidad de agua producida.

Por todas las razones anteriores, las pilas del estado del arte están equipadas con circuitos hidráulicos adecuados destinados a vencer el fenómeno anteriormente mencionado; en particular, al menos un circuito hidráulico facilita la extracción del calor por medio de intercambio térmico con un fluido circulante, mientras se utiliza un segundo circuito para introducir una cantidad extra de agua además del agua producida generada en la celda.

Con respecto al primer circuito, se puede alimentar el fluido para termostatación dentro de serpentines ubicados en las placas bipolares, o en cámaras intermedias localizadas entre las celdas sencillas y en conexión eléctrica con las mismas; estas soluciones complican la fabricación de la pila, incrementando pesos y volúmenes, en otras palabras reduciendo la densidad de potencia, un parámetro cuya maximización es altamente deseada especialmente en el caso de aplicaciones móviles.

Una solución menos gravosa en este aspecto es descrita en la solicitud internacional WO 98/28809, en donde el fluido de enfriamiento circula en una sección periférica de la placa bipolar adyacente a la superficie activa de la celda; en esta forma, sin embargo, se obtiene un perfil transversal de temperatura con el área central de la membrana operando a una temperatura superior que aquella del área periférica, estableciendo así un gradiente térmico que es potencialmente muy nocivo para la integridad de la misma membrana.

En cuanto se refiere al segundo circuito, la humectación previa de los reactivos se lleva a cabo usualmente en la entrada de los compartimientos anódico y catódico de la celda de combustible, por ejemplo burbujeando agua líquida o por medio de difusión de vapor de agua a través de membranas adecuadas en celdas auxiliares.

Este segundo circuito también involucra un incremento aparente en peso, en volumen y en el costo de la inversión, además, la cantidad de agua que va a ser alimentada al sistema debe ser estrictamente controlada ya que un exceso de líquido en los compartimientos de la celda conduciría a la dramática consecuencia de bloquear el acceso de los reactivos gaseosos a la superficie de los electrodos. La única posibilidad de lograr una calibración, si bien indirecta, del agua suministrada por el sistema anterior es actuando sobre la temperatura misma del agua y por lo tanto sobre su presión de vapor. Esto conduce a su vez a la necesidad de termostatar el circuito de humidificación de las pilas de la celda de combustible, complicando además el diseño de construcción.

Además, ninguna de estas soluciones es capaz de llevar la humedad relativa de los reactivos gaseosos cerca del 100%, como se requiere en el caso de condiciones de proceso extremas.

## ES 2 311 458 T3

Una solución más conveniente para garantizar un suministro adecuado de agua al flujo de reactivos es discutida en la Publicación de Patente Europea No. 316.626 donde se describe la humectación de dicho flujo a través de la inyección de agua atomizada al mismo, por ejemplo por medio de un generador ultrasónico de aerosol. Esta solución mitiga parcialmente la necesidad de enfriar la pila por medio de un gravoso circuito auxiliar de intercambio de calor, ya que parte del agua alimentada a la misma se vaporiza dentro de la celda, retirando así una cantidad sustancial de calor. Sin embargo el sistema se ve negativamente afectado por un inconveniente básico representado por la complejidad de la construcción asociada con el generador del aerosol que, además de ser costosa, consume una cierta porción de la salida eléctrica generada por las celdas de combustible. Además, el tiempo de permanencia del agua en la celda es muy corto para garantizar al mismo tiempo la humidificación de la membrana y el enfriamiento de la pila sin recurrir a circuitos auxiliares, especialmente con una densidad de corriente alta y con pilas que incluyen una gran cantidad de celdas.

Además, la humectación de los reactivos o la adición de agua atomizada antes de enviar a dichos reactivos a la entrada del colector pueden provocar la condensación de algo de agua o la formación de gotitas allí, teniendo como consecuencia la alimentación de una cantidad excesiva de agua a algunas celdas de la pila (típicamente aquellas más cercanas a la entrada de los reactivos) y una cantidad insuficiente a algunas otras celdas (típicamente aquellas más alejadas de la entrada de los reactivos).

Un diseño sustancialmente mejorado de los circuitos de enfriamiento y de humectación para las celdas de combustible es divulgado en la Solicitud Italiana de Patente pendiente de trámite junto con la presente No. MI99A 000829, en donde su combinación sustancial dentro de un circuito único se logra por medio de la introducción de un cuerpo conductor reticulado alimentado con agua líquida dentro de las celdas de combustible; dicho suministro de agua se distribuye por lo tanto a través del espesor completo del cuerpo reticulado, evaporando se parcialmente allí. En esa forma, la fracción de agua que permanece en estado líquido contribuye a la humectación de la membrana, mientras que aquella que se evapora retira la energía térmica correspondiente al calor latente de evaporación, contribuyendo así a la termostatación de la celda. Esta solución ofrece un diseño de pila de la celda de combustible extremadamente compacto que tiene buen desempeño en términos de eficiencia y de densidad de corriente, con tal que sea alimentada con reactivos gaseosos presurizados. Sin embargo, surgirían algunas limitaciones en el caso de operación bajo una presión casi atmosférica y alta densidad de corriente. En este caso, la demanda de agua es tan alta que la mezcla directa del agua y del flujo de gas dentro de la celda resulta escasamente práctica y flexible. Esto ocurre también debido a la integración de los circuitos de humectación y de enfriamiento, aunque es benéfica en términos de compactibilidad, resta un grado de libertad al agua y al manejo térmico del sistema; esto es, mientras que en una pila habitual es posible actuar sobre las temperaturas de los dos flujos distintos de agua (aquellos asociados con el enfriamiento y con los circuitos de humectación) para reunir los requerimientos impuestos por las condiciones más severas del proceso, con el solo circuito integrado se debe encontrar un compromiso. Una pila con un único circuito de humectación y de enfriamiento, si bien adecuado para operar con buen desempeño bajo parámetros estándar de proceso, requiere por lo tanto de un dispositivo auxiliar de humectación si debe ser operado cerca de la presión atmosférica, especialmente si se requiere una salida de alta densidad de corriente. El dispositivo auxiliar debe ser mucho más eficiente con respecto a aquellos del estado del arte, que permiten la operación de una pila bajo condiciones de proceso extremas únicamente si se lo sobredimensiona hasta un grado inaceptable en términos de costos, peso y volumen.

También para aplicaciones bajo presión, casos en los cuales la presencia de un sistema auxiliar para gas, y especialmente de aire, la humectación es altamente benéfica en términos de eficiencia total del sistema y la compacidad son bastante comunes. Un ejemplo ordinario lo dan aquellas aplicaciones que hacen uso de aire ambiente presurizado por medio de un compresor convencional, también con sobrepresión moderada (por ejemplo, 1 bar relativo). Esta compresión da lugar a la generación de una cantidad notable de calor, debido a la irreversibilidad intrínseca del sistema. La temperatura del aire comprimido puede exceder fácilmente los 100 - 150°C, haciéndola inadecuada para alimentación directa dentro de la celda. Un dispositivo auxiliar para posibilitar la humectación del flujo de aire corriente abajo del compresor y corriente arriba de la entrada de la celda actuaría también como un acondicionador del flujo de aire en sí mismo; huelga decir que la eficiencia del acondicionamiento térmico depende del grado efectivo de saturación del flujo de gas, que está en su humedad relativa. La mezcla de aire y de agua debe ser completada antes de alcanzar la entrada de la celda con el propósito de lograr un nivel de humedad relativa cercano al 100%.

En algunos casos, se puede considerar muy costoso utilizar agua como refrigerante; en realidad se debe utilizar agua desionizada o destilada para preservar las pilas metálicas de la corrosión y para evitar la formación de incrustaciones que las pondrían rápidamente fuera de uso. Este requerimiento es aún más riguroso cuando el circuito posibilita también la humectación de la membrana, ya que la presencia de cationes foráneos, que podrían reemplazar a los iones  $H^+$  dentro de la membrana, bloquearía por lo tanto a los grupos funcionales relevantes y disminuiría dramáticamente su conductividad. Por esta y otras razones, a menudo es probable enfriar las pilas con aire en vez de con agua; sin embargo, esto implica la necesidad de un dispositivo de humectación adecuado no afectado por los inconvenientes de los sistemas del estado del arte.

La presente invención provee un dispositivo de humectación para una pila de celdas de combustible de membrana que es más eficiente y menos costoso que aquellos del estado del arte y puede proveer, total o parcialmente, la regulación térmica de la celda de combustible, o se puede combinar con un dispositivo termostador adecuado, por ejemplo con el sistema de enfriamiento con base en la inyección directa de agua descrito en la solicitud italiana de patente No. MI99A 000829 pendiente de trámite junto con la presente, o con un sistema convencional de enfriamiento que puede utilizar un líquido diferente del agua.

## ES 2 311 458 T3

En una modalidad de la invención, se puede integrar el dispositivo en una pila de celdas de combustible de acuerdo con una configuración convencional de filtro prensa.

5 En otra modalidad de la invención, se puede suministrar separadamente un dispositivo de humectación como un dispositivo independiente, por ejemplo para mejorar el desempeño de las pilas existentes fabricadas de acuerdo con las enseñanzas del estado del arte.

10 En una modalidad adicional de la invención, el dispositivo es capaz de humectar un flujo gaseoso de reactivos que es alimentado a la pila de celdas de combustible que provee al mismo tiempo la regulación térmica del mismo flujo gaseoso.

15 El dispositivo consiste de una cámara, completa o parcialmente llena con un material térmicamente conductor reticulado que tiene un gran área superficial, alimentado con el gas que va a ser humidificado y con una cantidad de agua líquida al menos suficiente para lograr una saturación del 100% de dicho gas después de evaporación y mezcla. El material reticulado debe tener preferiblemente mínimo 50% de porosidad, y puede ser elaborado de un elemento sencillo tridimensional, o por medio de la yuxtaposición de elementos diferentes, que pueden ser también bidimensionales, tal como mallas metálicas.

20 En una modalidad particular de la invención, se puede suministrar agua en exceso para que una porción de la misma, después de saturación, entre a las celdas en estado líquido, se evapore allí y contribuya, total o parcialmente, a la regulación térmica de las celdas.

25 En otra modalidad particular, la presión del gas que se va a humidificar es utilizada para circular el flujo de agua utilizada para la humectación del gas mismo gas, y para la regulación térmica total o parcial de las celdas de combustible, sin recurrir a bombas auxiliares.

La alimentación de gas y de agua se puede lograr a través de dos entradas separadas a la cámara, pero preferiblemente se efectúa a través de una entrada única después de la inyección de agua en el flujo gaseoso.

30 En una modalidad particular de la invención, la inyección de agua en el flujo gaseoso sirve también para termostatar el flujo de gas hasta una temperatura adecuada para volver dicho flujo adecuado para ser alimentado en las celdas de combustible. La cámara se puede orientar en cualquier dirección pero preferiblemente en una forma tal que se pueda obtener un flujo generalmente vertical. En este caso, preferiblemente se alimenta la cámara con gas y agua en la parte inferior y se descarga por la parte superior. El material reticulado efectúa la atomización del agua dentro de la corriente de gas que va a ser humidificado, que actúa como portador y crea movimientos turbulentos que favorecen la mezcla íntima de los dos fluidos. Con el propósito de incrementar la humedad absoluta de la mezcla en la salida, preferiblemente se precalienta el elemento reticulado, por ejemplo a una temperatura comprendida entre 50°C y la temperatura de evaporación del agua a la presión de operación.

40 Preferiblemente, se calienta el elemento reticulado con el calor generado por las celdas de combustible y más preferiblemente, la transmisión de calor desde las celdas hasta el elemento reticulado tiene lugar esencialmente por conducción.

45 La cámara puede tener la misma geometría de las celdas de combustible que van a ser alimentadas con el gas humidificado y puede ser insertada preferiblemente en la misma configuración de filtro prensa que forma la pila de la celda de combustible. Las conexiones hidráulicas en este caso están completamente integradas en la geometría de filtro prensa y el gas alimentado al dispositivo de humectación y saturado allí con agua es luego transportado dentro de las celdas a través de canales adecuados, de acuerdo con las enseñanzas del estado del arte.

50 En otra modalidad, se puede abastecer la cámara separadamente y poner en contacto la pila por medio de una pared externa para permitir la transmisión de calor, mientras que las conexiones hidráulicas entre la cámara y la pila son externas y separadas.

55 La Figura 1 muestra un esquema general de una pila de celdas de combustible de membrana ensamblada en una configuración de filtro prensa.

La Figura 2 muestra un dispositivo de humectación de acuerdo con la presente invención.

60 La Figura 3 muestra un esquema de una pila de celdas de combustible de membrana ensamblada en una geometría de filtro prensa, que tiene un dispositivo de humectación de la invención integrado allí dentro.

La Figura 4 muestra un diseño de empaques de celdas de combustible.

65 La Figura 5 muestra un diseño posible de un elemento reticulado para ser utilizado tanto para la distribución de los fluidos como para la conexión entre placas bipolares y electrodos dentro de la pila de la celda de combustible, así como un material de relleno para el dispositivo de humectación de la invención.

## ES 2 311 458 T3

Con referencia a la Figura 1, cada celda elemental (1), que representa la unidad que se repite del montaje modular de la configuración de filtro prensa, incluye, procedimientos de salida, una membrana de intercambio iónico (2), un par de electrodos porosos (3), un par de capas catalíticas (4) formadas en la interfaz entre la membrana (2) y cada uno de los electrodos (3), un par de elementos reticulados eléctricamente conductores (5), un par de empaques (6) para sellamiento periférico, un par de placas bipolares (7) que define el borde de la celda elemental (1). Los elementos reticulados (5) tienen una porosidad mínima del 50%, y llevan a cabo la función de conectar eléctricamente las placas bipolares (7) a los electrodos (3), y de distribuir los reactivos gaseosos. Cuando se añade agua líquida a los reactivos gaseosos, la primera es finamente distribuida a través de todo el espesor del elemento reticulado (5) y su evaporación es facilitada por lo tanto dentro del volumen completo de la cámara delimitada por la placa bipolar (7) y el electrodo (3). Los agujeros adecuados sobre el área periférica de las placas bipolares (7) y de los empaques (6) forman, por amontonamiento los componentes anteriormente mencionados, los dos colectores superiores (8), únicamente uno de los cuales es mostrado en la figura, que pueden ser utilizados para alimentar los reactivos, y los dos colectores inferiores (9), únicamente uno de los cuales es mostrado en la figura, que pueden ser utilizados para descargar el agua producida, los inertes y las descargas. Alternativamente, los colectores inferiores (9) pueden ser utilizados como ductos de alimentación y los colectores superiores (8) como ductos de descarga. También es posible alimentar uno de los dos reactivos a través de uno de los colectores superiores (8), utilizando el colector inferior afín (9) para descarga, mientras que el otro reactivo es alimentado a través del otro colector inferior (9), utilizando el correspondiente colector superior (8) para descarga.

Externamente al montaje de las celdas elementales (1) amontonadas en una configuración de filtro prensa, se suministran dos placas finales (10), una de las cuales equipada con adaptadores para la conexión hidráulica a los colectores (8) y (9), no mostrados en la figura, y ambos dotados con agujeros adecuados para acomodar los vástagos utilizados para asegurar la pila completa, no mostrada tampoco en la figura. Ya que la celda (1) es una unidad repetitiva de un montaje modular, no existe límite para el número de celdas que puede ser ensamblada en la configuración de filtro prensa mostrada en la figura 1.

Con referencia a la figura 2, se muestra el esquema de un dispositivo de humectación (11), delimitado por un par de placas térmicamente conductoras (7') y dotadas con un elemento de relleno térmicamente conductor (5') y con empaques (6'). El dispositivo puede estar externamente integrado a la pila mostrada en la figura 1, o a una pila de cualquier diseño, o puede ser insertado como un elemento integrante en cualquier configuración de pila tipo filtro prensa, un ejemplo específico del cual es mostrado en la figura 3.

Con referencia a la figura 3, la pila comprende los mismos elementos que la pila de la figura 1; además, un dispositivo de humectación (11) equivalente a aquel ilustrado en la figura 2, es insertado entre una de las placas finales (10) y la primera de las celdas elementales (1), delimitada por una placa metálica (7') y la primera placa bipolar (7) de la pila, y dotada con un elemento de relleno térmicamente conductor (5') y empaques (6'). Al igual que las placas metálicas (7') para el dispositivo de humectación (11), se pueden utilizar las mismas placas bipolares (7) que delimitan las celdas de combustible (1). También es posible hacer uso del elemento reticulado (5) usado en las celdas de combustible (1), como los elementos de relleno (5') para el dispositivo de humectación (11). Además es posible utilizar los mismos empaques (6) utilizados para las celdas de combustible (1) como empaques (6') para el dispositivo de humectación (11). En vista del hecho de que la celda (1) es una unidad repetitiva de un sistema modular, no existe límite para el número de celdas que pueden ser ensambladas en la configuración del filtro prensa ilustrada en la figura 3; lo mismo aplica para el dispositivo de humectación (11): una pluralidad de dispositivos (11), conectados en serie o en paralelo, pueden ser introducidos en correspondencia con uno o ambos extremos de la pila, o incluso ser interpuestos entre cualquier par de celdas (1), siempre y cuando se seleccione el elemento térmicamente conductor (5') para que confiera la necesaria continuidad eléctrica a través del montaje de la celda de combustible. In tales casos, el dispositivo de humectación (11) puede estar alternativamente delimitado por dos placas (7'), o por dos placas bipolares (7), cuya función estructural es equivalente.

Con referencia a la figura 4, se muestra una posible configuración del empaque (6) para las pilas de celdas de combustible, que incluye un agujero superior (12), que, por yuxtaposición en una configuración de filtro prensa, forma el colector superior (8), un agujero inferior (13), que, por yuxtaposición en una configuración de filtro prensa, forma el colector inferior (9), la carcasa (14) para el material reticulado (5) y, opcionalmente, uno o más canales para inyección de agua (15).

Con referencia a la figura 5, se muestra una modalidad particular del elemento reticulado térmicamente conductor (5), elaborada de un material metálico deformable, en un caso específico una espuma metálica.

La invención se ilustrará mejor ahora por medio de algunos ejemplos, que no pretenden limitarla.

### Ejemplo 1

Se elaboró una pila elaborada de 30 celdas de combustible de acuerdo con el esquema de la figura 1, y se la equipó con los siguientes componentes:

- Membranas de intercambio iónico (2) Nafion® 115, comercializadas por Dupont de Nemours.

## ES 2 311 458 T3

- Electrodos (3) comercializados por E-Tek, Inc. bajo la marca comercial ELAT<sup>®</sup>, con una superficie activa de 200 cm<sup>2</sup>, activados con una capa catalítica (4) elaborada con partículas de platino soportadas sobre carbón activado.
- 5 - Elementos reticulados (5) elaborados con espuma de níquel como se muestra en la figura 5, con un tamaño de poro comprendido entre 1 y 3 mm.
- Empaques (6) de acuerdo con la configuración de la figura 4.
- 10 - Placas bipolares (7) elaboradas de una lámina de acero inoxidable de 2 mm de espesor.
- Placas finales de aluminio (10), conectadas eléctricamente a placas bipolares (7) de las celdas externas, dotadas con enchufes recolectores de corriente conectados a una carga resistiva variable.

15 Se conectó la pila a través de los adaptadores adecuados sobre una placa del extremo (10), a las líneas para suministro de los reactivos gaseosos y a un circuito externo donde circuló agua desmineralizada, termostatada a la temperatura predeterminada por medio de un intercambiador de calor. Por medio de estas conexiones, se alimentó la pila con hidrógeno puro presurizado a 3 bares absolutos en el polo negativo (ánodo), y con aire sintético, cuya presión se redujo hasta 3 bares absolutos, proveniente de cilindros, en el polo positivo (cátodo), ambos a través de los colectores inferiores (9), obtenido por la yuxtaposición en la configuración de filtro prensa de agujeros inferiores (13) y de los correspondientes agujeros en las placas bipolares (7). Se alimentó una corriente de agua desmineralizada, cuya velocidad de flujo fue regulada de acuerdo a la necesidad, siguiendo las indicaciones de operación del sistema, desde el correspondiente circuito hasta los canales de inyección (15). La pila no contaba con enfriamiento auxiliar, excepto por el efectuado por la evaporación del agua inyectada dentro de los canales (15).

25 Se operó la pila durante 12 horas con una densidad de corriente de 700 mA/cm<sup>2</sup>, regulando la temperatura de la celda a 75°C, y monitoreando los voltajes de celda individuales. La velocidad de flujo del agua fue regulada manualmente hasta maximizar el voltaje de las celdas individuales. Después de esta regulación manual, se detectó en todas las celdas de la pila un voltaje comprendido entre 680 y 700 mV, estable con el tiempo.

30 Se operó la misma pila alimentando los reactivos gaseosos a una presión cercana a la atmosférica (80 milibares relativos). Se detectaron voltajes iniciales de celda comprendidos entre 540 y 620 mV, con una tendencia a disminuir con el tiempo, con diferentes velocidades para las diferentes celdas de la pila. Se discontinuó el ensayo después de treinta minutos, cuando el voltaje de algunas de las celdas cayó por debajo de los 300 mV.

35 Se repitió el último ensayo, alimentando previamente el flujo de aire en el dispositivo de humectación de la figura 2, al que se le administró agua adicional a una temperatura cercana a la de la pila. Se puso en contacto directo una pared externa del dispositivo con una placa del extremo (10) de la pila, para permitir el intercambio de calor. Como resultado, se llevó al dispositivo de humectación hasta una temperatura de operación cercana a aquella de la pila. Se operó la pila alimentada con los reactivos a una presión relativa de 80 milibares durante 12 horas continuas, con una densidad de corriente de 700 mA/cm<sup>2</sup> y regulando la temperatura a 75°C. Bajo estas condiciones, el voltaje de las celdas individuales permaneció estable, comprendido entre 620 y 640 mV.

### Ejemplo 2

45 Se fabricó una pila con 30 celdas de combustible de acuerdo con el esquema de la figura 3, y equipada con los siguientes componentes:

- Membranas de intercambio iónico (2) Nafion<sup>®</sup> 115, comercializadas por Dupont de Nemours.
- 50 - Electrodos (3) comercializados por E-Tek, Inc., bajo la marca comercial ELAT<sup>®</sup>, con una superficie activa de 200 cm<sup>2</sup>, activados con una capa catalítica (4) elaborada con partículas de platino soportadas sobre carbón activado.
- 55 - Elementos reticulados (5) elaborados con espuma de níquel como se muestra en la figura 5, con un tamaño de poro comprendido entre 1 y 3 mm.
- Empaques (6) de acuerdo con la configuración de la figura 4.
- 60 - Placas bipolares (7) elaboradas de una lámina de acero inoxidable de 2 mm de espesor.
- Dos dispositivos de humectación (11), cada uno conectado con la entrada de uno de los dos reactivos, que incluyen una placa metálica (7') y un elemento reticulado (5'), elaborado con espuma de níquel - cromo, como se muestra en la figura 5, que tiene un tamaño de poro comprendido entre 1 y 3 mm.
- 65 - Placas finales de aluminio (10), cada una conectada eléctricamente a placas bipolares (7) de las celdas externas, dotadas con enchufes recolectores de corriente conectados a una carga resistiva variable.

## ES 2 311 458 T3

Se conectó la pila a través de los adaptadores apropiados sobre una placa del extremo (10), a las líneas para suministro de los reactivos gaseosos, cuya presión fue parcialmente aprovechada para que emergiera un flujo de agua de un tanque externo, en una cantidad en exceso con respecto a la cantidad necesaria para saturación; el flujo de reactivos gaseosos, mezclado así con agua, atravesó el dispositivo de humectación relativa (11) donde se llevó a cabo la saturación. Los dos flujos de reactivos gaseosos saturados, junto con el exceso de agua, fueron alimentados al compartimiento relevante de las celdas individuales. Con tal configuración, se alimentó la pila con hidrógeno puro presurizado a 3 bares absolutos en el polo negativo (ánodo), y con aire proveniente de un compresor a 3 bares absolutos y a 160°C en el polo positivo (cátodo), ambos a través de los colectores inferiores (9), obtenido por la yuxtaposición en la configuración de filtro prensa de agujeros inferiores (13) y de los correspondientes agujeros en las placas bipolares (7). El flujo de agua inyectada en el aire comprimido liberó el enfriamiento de este último por debajo de 75°C. La pila no contaba con enfriamiento auxiliar, excepto por el enfriamiento efectuado por la evaporación del exceso de agua suministrado a las celdas individuales junto con los reactivos gaseosos saturados.

Se operó la pila durante 12 horas con una densidad de corriente de 700 mA/cm<sup>2</sup>, programando la temperatura de la celda a 75°C, y monitoreando los voltajes de celda individuales. La velocidad de flujo del agua fue regulada manualmente hasta maximizar el voltaje de las celdas individuales. Después de esta regulación manual, se detectó en todas las celdas de la pila un voltaje comprendido entre 690 y 700 mV, estable con el tiempo.

Se repitió el mismo ensayo con los reactivos presurizados a 300 milibares relativos, con una sobrepresión aún suficiente para retirar el agua del tanque externo. Bajo estas condiciones, mantenidas durante 8 horas, todos los voltajes de celda estaban comprendidos entre 660 y 675 mV con una densidad de corriente de 700 mA/cm<sup>2</sup>.

### Ejemplo 3

Se fabricó una pila con 20 celdas de combustible de acuerdo con el esquema de la figura 3, y equipada con los siguientes componentes:

- Membranas de intercambio iónico (2) Nafion® 115, comercializadas por Dupont de Nemours.
- Electrodo (3) comercializado por E-Tek, Inc., bajo la marca comercial ELAT®, con una superficie activa de 200 cm<sup>2</sup>, activados con una capa catalítica (4) elaborada con partículas de platino soportadas sobre carbón activado.
- Elementos reticulados (5) elaborados con espuma de níquel como se muestra en la figura 5, con un tamaño de poro comprendido entre 1 y 3 mm.
- Empaques (6) dotados con agujeros para alimentación de los reactivos y descarga del agua producida y los escapes.
- Placas bipolares de fundición (7) elaboradas de una aleación de aluminio, que tiene un espesor de 5 mm y alberga un serpentín de acero inoxidable para permitir la circulación de fluido de termostatación.
- Un dispositivo de humectación (11), conectado con el punto de alimentación de aire, que incluyen una placa metálica (7') y un elemento reticulado (5'), elaborado con espuma de níquel - cromo, como se muestra en la figura 5, con tamaños de poro comprendidos entre 1 y 3 mm.
- Placas finales de aluminio (10), en conexión eléctrica con las placas bipolares (7) de una de las celdas externas, la otra conectada a la placa (7') del dispositivo de humectación, dotadas con enchufes recolectores de corriente conectados a una carga resistiva variable.

Se conectó la pila a través de los adaptadores apropiados suministrados sobre una de las placas del extremo (10), a los suministros de los reactivos gaseosos; sobre el lado del aire, la presión del flujo de entrada fue parcialmente aprovechada para que emergiera la cantidad de agua necesaria para la humectación desde un tanque externo; el flujo de aire, mezclado así con agua, pasó a través del dispositivo de humectación (11) donde ocurrió la saturación, antes de entrar a las celdas de combustible. No se suministró un sistema de humectación en el compartimiento del combustible. Se conectó también la pila a un circuito de enfriamiento dotado con un intercambiador de calor en donde circuló el agua desmineralizada y fue alimentada a los serpentines alojados en las placas bipolares (7), mutuamente conectados en serie a través de un colector apropiado.

Por medio de dicha configuración, se alimentó la pila con hidrógeno puro presurizado a 300 milibares con relación al polo negativo (ánodo) y con aire a la misma presión en el polo positivo (cátodo) a través de los colectores superiores (8). El flujo de agua alimentado a los serpentines permitió regular la temperatura de las placas bipolares (7) a 70°C.

Se operó la pila con una densidad de corriente de 700 mA/cm<sup>2</sup> durante 12 horas, durante las cuales todas las celdas mostraron voltajes estables comprendidos entre 630 y 650 mV.

Aunque la invención ha sido descrita con referencia a modalidades específicas, estas no pretenden limitar la invención, cuya extensión está definida en las reivindicaciones anexas.

## ES 2 311 458 T3

A través de la descripción y de las reivindicaciones de la memoria, la palabra “comprende” y las variaciones de dicha palabra, tales como “que comprende” e “incluye” no pretenden excluir a otros aditivos, componentes, enteros o etapas.

5

### **Referencias citadas en la descripción**

Este listado de referencias citado por el solicitante es únicamente para conveniencia del lector. No forma parte del documento europeo de la patente. Aunque se ha tenido gran cuidado en la recopilación, no se pueden excluir los errores o las omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad en este sentido.

10

### **Documentos de patente citados en la descripción**

15

- US 3012086 A [0007]
- EP 316626 A [0015]
- WO 9828809 A [0011]
- IT MI990829 A [0017] [0020]

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 311 458 T3

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un dispositivo (11) para la humectación de reactivos en pilas de celdas de combustible de membrana polimérica alimentadas al menos con un reactivo gaseoso, que comprende
- al menos una primera pared externa (7') y una segunda pared externa (7') que delimitan una cámara que contiene un material reticulado (5') que tiene una porosidad de al menos el 50%
- 10 al menos una entrada (13, 15) para alimentar al menos un reactivo gaseoso y agua,
- al menos una salida (12) para descargar reactivos humidificados.
2. El dispositivo de la reivindicación 1, en donde dicho material reticulado (5') es térmicamente conductor.
- 15 3. El dispositivo de cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en donde dicho material reticulado (5') es una espuma metálica.
4. El dispositivo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde una cantidad en exceso de dicha agua es alimentada dentro de dicha cámara con respecto a la cantidad requerida para la saturación de dicho al menos un reactivo gaseoso, y dicha cantidad en exceso de agua se evapora al menos parcialmente en las celdas de combustible de membrana polimérica removiendo así al menos parte del calor generado allí dentro.
- 20 5. El dispositivo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicha agua es suministrada desde un tanque presurizado por dicho al menos un reactivo gaseoso.
- 25 6. El dispositivo de cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde dicho al menos un reactivo gaseoso es aire.
7. El dispositivo de la reivindicación 6 en donde dicho aire es alimentado en dicha cámara a una temperatura por encima de 100°C, y es enfriado por contacto de dicha agua en dicha cámara hasta una temperatura menor de 100°C antes de entrar a las celdas de combustible.
- 30 8. El dispositivo de cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde dicho al menos un reactivo gaseoso y dicha agua tienen generalmente flujo vertical.
- 35 9. El dispositivo de la reivindicación 8 en donde dicho flujo vertical de dicho reactivo gaseoso y agua está dirigido hacia arriba.
10. Una pila de elementos configurada en una configuración de filtro prensa, en donde los elementos contienen al menos una celda de combustible de membrana polimérica (1) y al menos un dispositivo de humectación (11) que comprende
- 40 al menos una primera pared externa (7') y una segunda pared externa (7') que delimitan una cámara que contiene un material reticulado (5')
- 45 al menos una entrada (13, 15) para alimentar al menos un reactivo gaseoso y agua,
- al menos una salida (12) para descargar reactivos humidificados.
11. La pila de la reivindicación 10, en donde dicho material reticulado tiene una porosidad de al menos el 50%.
- 50 12. La pila de la reivindicación 10 que comprende un dispositivo de humectación como se define en una de las reivindicaciones 2 a 9.
13. La pila de cualquiera de las reivindicaciones 10 - 12, en donde dicho al menos un dispositivo de humectación es calentado a una temperatura comprendida entre 50°C y la temperatura de dicha al menos una celda de combustible.
- 55 14. Una pila de celdas de combustible de membrana polimérica configurada en una configuración de filtro prensa, dotada con una pluralidad de paredes externas, que comprende al menos un dispositivo de humectación (11) de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 dispuesto externamente a la pila.
- 60 15. La pila de la reivindicación 14 en donde dicha primera pared externa (7') de dicho dispositivo de humectación (11) está en contacto con una pared externa de la pila.
16. La pila de la reivindicación 15 en donde dicho material reticulado (5') de dicho dispositivo de humectación (11) es calentado a una temperatura comprendida entre 50°C y la temperatura de las celdas de combustible por medio de la transferencia de al menos parte del calor generado dentro de dichas celdas de combustible.
- 65 17. La pila de la reivindicación 16 en donde dicha transferencia ocurre por medio de conducción de calor.



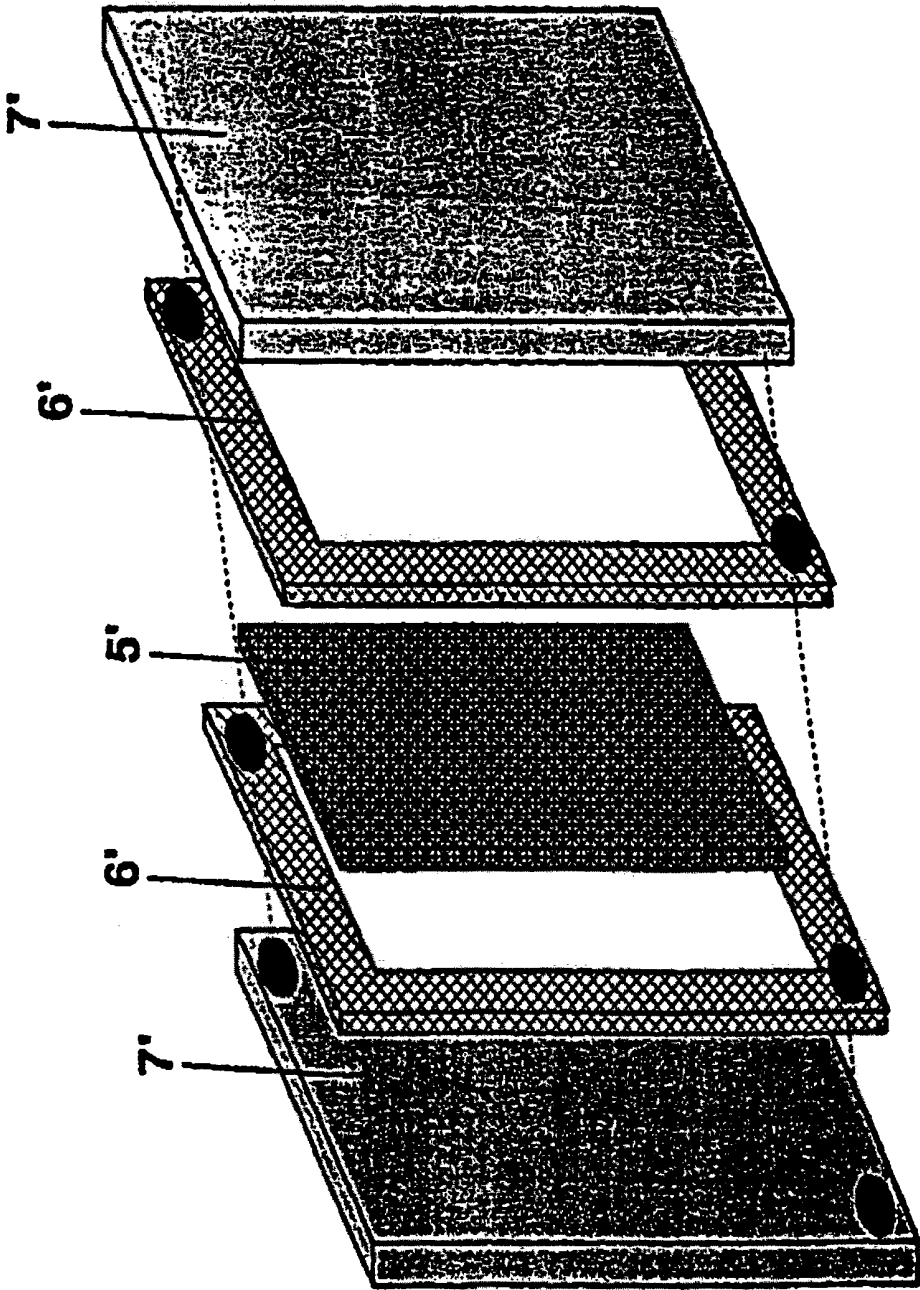


FIGURA 2 -



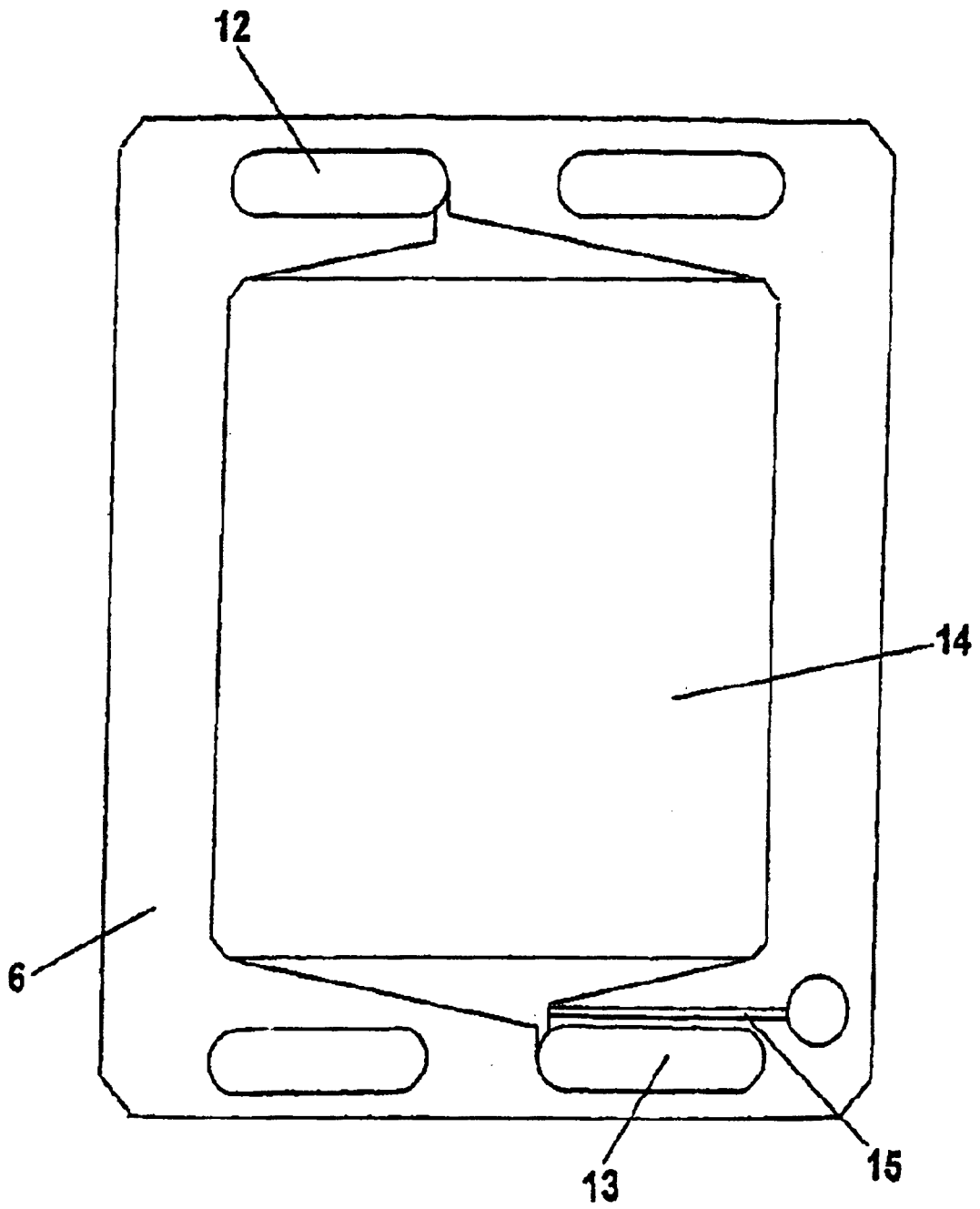


FIGURA 4

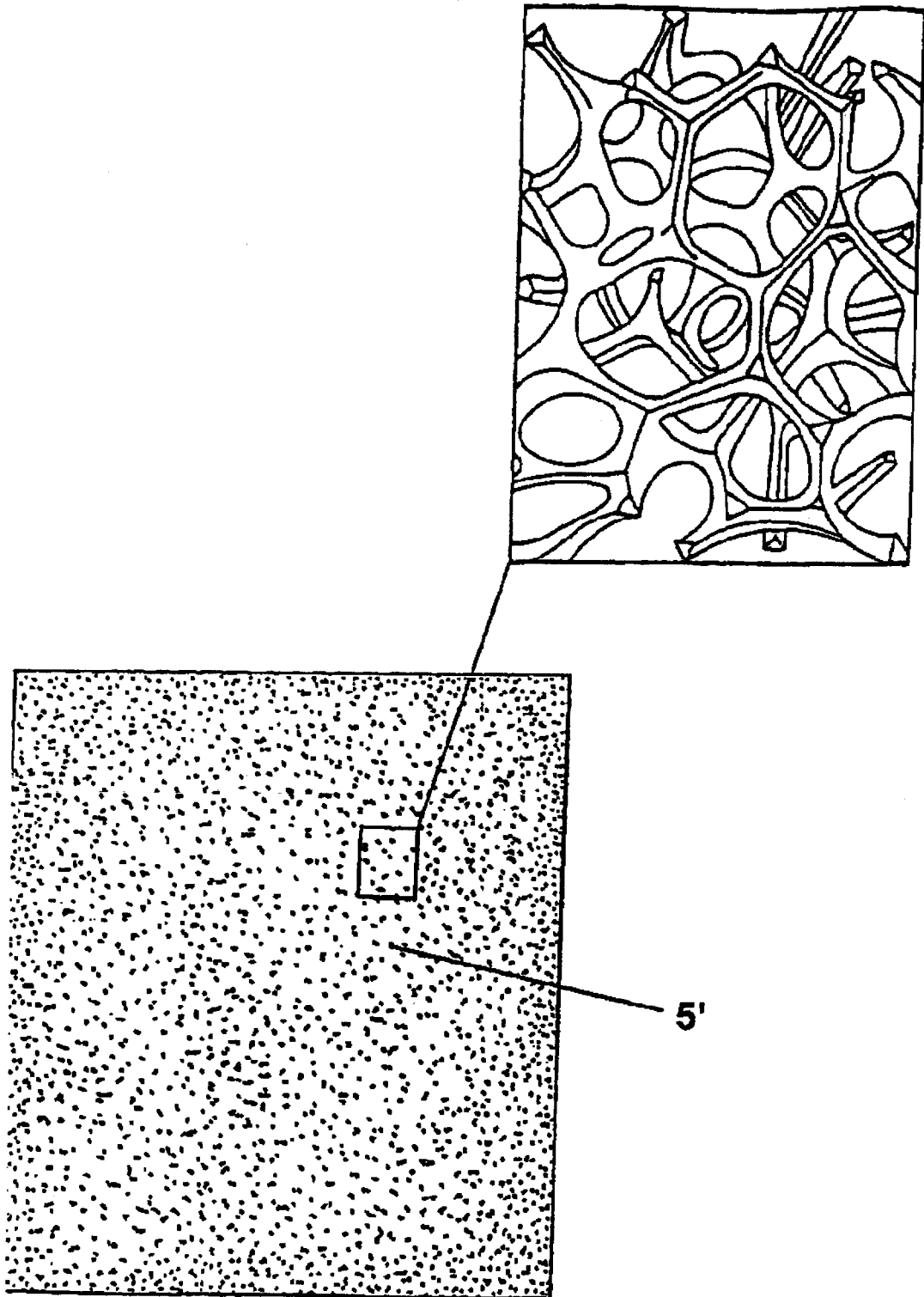


FIGURA 5