(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional

(43) Fecha de publicación internacional
6 de octubre de 2016 (06.10.2016)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2016/156650 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
H01M 8/06 (2016.01) *H01M 8/04186* (2016.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2016/070221

(22) Fecha de presentación internacional:
30 de marzo de 2016 (30.03.2016)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P 201530435 31 de marzo de 2015 (31.03.2015) ES

(71) Solicitantes: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, 28006 Madrid (ES). **UNIVERSITY OF WASHINGTON THROUGH ITS CENTER FOR COMMERCIALIZATION** [ES/US]; 4311 11th Ave NE, Suite 500, Seattle, WA WA 98115 (US).

(72) Inventores: **ESQUIVEL BOJORQUEZ, Juan Pablo**; Instituto De Microelectronica De Barcelona (IMB-CNM), Campus Universidad Autónoma de Barcelona (Bellaterra), 08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES). **SABATÉ VIZCARRA, María Neus**; Instituto De Microelectronica De Barcelona (IMB-CNM), Campus Universidad Autónoma de Barcelona (Bellaterra), 08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES). **DEL CAMPO GARCÍA, Francisco Javier**; Instituto De Microelectronica De Barcelona (IMB-CNM), Campus Universidad Autónoma de Barcelona (Bellaterra), 08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES). **BUSER, Joshua**; University Of Washington Through Its Center For Commercialization, 4311 11th Ave NE, Suite 500, Seattle, WA WA 98115 (US).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Rubén Darío, 4, 28010 Madrid (ES).

(81) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible)*:

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: ELECTRICAL GENERATOR DEVICE INCLUDING A FUEL CELL

(54) Título : DISPOSITIVO GENERADOR ELÉCTRICO QUE INCORPORA UNA PILA DE COMBUSTIBLE

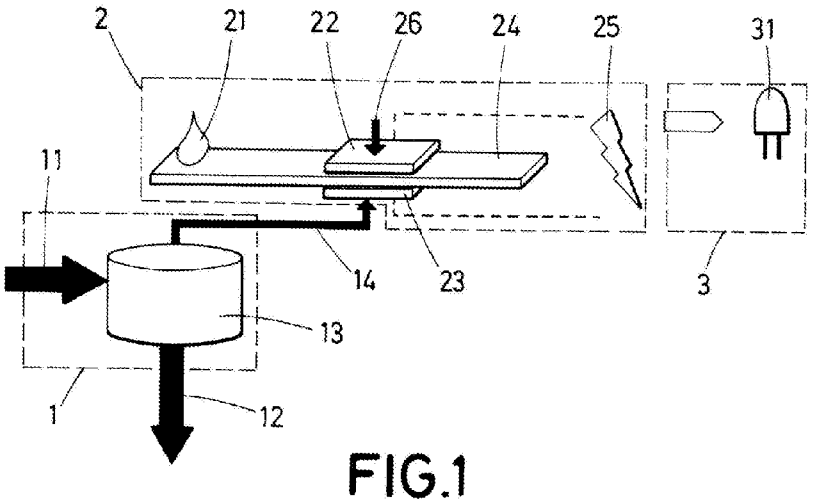


FIG.1

(57) Abstract: The invention relates to a fuel cell (1) in which the electrolyte flow channel (24) is made from a porous material, and to a device incorporating said fuel cell (1) and a hydrogen-producing apparatus (2) that supplies hydrogen to the fuel cell (1). In a preferred embodiment, the hydrogen-producing apparatus (2) is integrated with the fuel cell (1) and is designed to generate hydrogen that is directed towards the fuel cell (1).

(57) Resumen: Se describe una pila de combustible (1) en la que el canal de circulación del electrolito (24) es de material poroso,y un dispositivo que incorpora dicha pila de combustible (1) y un aparato (2) productor de hidrógeno que alimenta de hidrógeno a la pila de combustible (1). En una realización preferente el aparato (2) productor de hidrógeno está integrado con la pila de combustible (1) y está concebido para generar hidrógeno que es dirigido a la pila de combustible (1).

WO 2016/156650 A1

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

DISPOSITIVO GENERADOR ELÉCTRICO QUE INCORPORA UNA PILA DE COMBUSTIBLE

DESCRIPCIÓN

OBJETO DE LA INVENCIÓN

La presente invención da a conocer un dispositivo generador que incorpora una pila de combustible.

El dispositivo incluye un aparato productor de hidrógeno y la propia pila de combustible, de tal modo conectados, que en el aparato se producen reacciones que producen hidrógeno y este hidrógeno alimenta a la pila de combustible para generar energía eléctrica.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Son conocidos diversos dispositivos que utilizan reacciones químicas para llevar a cabo procesos como, por ejemplo, los calentadores químicos utilizados en los procesos de amplificación de ADN son calentadores que, generalmente, no requieren energía eléctrica alguna y que, como desventaja, carecen de medios de alimentación de instrumentación asociada al proceso de calentamiento tales como, detectores de presencia de hidrógeno, indicadores de funcionamiento, entre otros.

Un ejemplo de calentador de este tipo se aplica, entre otros, al amplificador de ácido nucleico que se da a conocer en el artículo "A simple, inexpensive device for nucleic acid amplification without electricity—toward instrument-free molecular diagnostics in low-resource settings," de LaBarre, P., Hawkins, K., Gerlach, J., Wilmouth, J., Beddoe, A., Singleton, J., Boyle, D., and Weigl, B., publicado en PLoS One, 6(5), e19738 (2011).

Además, son conocidas en el mercado diversas pilas de combustible que utilizan hidrógeno como material combustible para generar energía eléctrica.

Por ejemplo, el documento DE3814160 da a conocer una pila de combustible que

comprende, por una parte, un electrolito que se dispone estanco entre dos electrodos, igualmente estancos, en los que el ánodo se alimenta de un contenedor de hidrógeno y el cátodo se alimenta de un contenedor de oxígeno.

Una estructura de pila de combustible similar se da a conocer en el documento JPH09283155. Sin embargo, ambos documentos dan a conocer dispositivos que requieren fuentes específicas de hidrógeno y oxígeno y no se orientan al reaprovechamiento de hidrógeno procedente de reacciones químicas dentro de un dispositivo.

Las pilas de combustible de estos dos documentos son pilas de combustible de electrolito estático, en particular, la pila del documento DE3814160 es una pila cuyo electrolito es NaOH estancado en un filtro y la pila del documento JPH09283155 es una pila con una membrana de electrolito polimérico (Nafion) que, de igual manera, no dispone de flujo de electrolito alguno.

Disponer de un electrolito estanco tiene, entre otros, el problema de que los productos químicos generados en la reacción como, por ejemplo, carbonatos pueden quedar depositados sobre el electrolito modificando sus propiedades físico-químicas, además, existe el problema de la gestión del agua que se pueda generar en los electrodos que puede llegar a bloquear los sitios de reacción en los electrodos o, incluso, limitar la reacción necesaria para la generación de la energía eléctrica.

La modificación de este tipo de pilas de combustible para disponer un electrolito que fluya de manera que pueda evitar los problemas anteriormente mencionados presentaría el inconveniente de que necesitaría, por una parte, disponer de bombas de fluido de electrolitos y, por otra, tener fuentes de hidrógeno y oxígeno dedicadas a las celdas de combustible que requieren recargas habituales.

En ciertas aplicaciones en las que se utilizan las pilas de combustible como fuente de generación eléctrica principal, se puede disponer de bombas para hacer fluir electrolito y de fuentes de hidrógeno dedicadas que mantengan unos niveles aceptables de hidrógeno así como los sistemas de monitorización de los niveles y de la calidad necesarios para que la energía eléctrica generada sea lo más uniforme

posible. Sin embargo, en aplicaciones en las que la generación de energía es un procedimiento secundario para reaprovechar gases de desecho de otros procesos químicos, resulta inaceptable el consumo eléctrico que tienen dichas bombas además de sus sistemas de control asociados.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Con el fin de solucionar los problemas que presentan los dispositivos de la técnica anterior, la presente invención da a conocer un dispositivo generador eléctrico que incorpora una pila de combustible y un aparato productor de hidrógeno, en el que la pila de combustible es del tipo que comprende un cátodo con una entrada de oxígeno, un ánodo con una entrada de hidrógeno y un canal de circulación de electrolito, donde el ánodo y el cátodo se encuentran conectados al canal de circulación de electrolito, en el que el canal de circulación de electrolito es un material poroso, preferentemente un material con base de papel, donde el flujo del electrolito se realiza por capilaridad.

Complementariamente se ha previsto que la pila de combustible incorpore un material absorbente conectado a un extremo del canal que mantendría el flujo capilar después de que el canal se haya llenado. El material absorbente realizaría la fuerza de succión que mantendría al electrolito fluyendo a través de dicho canal evitando la necesidad de emplear una bomba como sucede en otras aplicaciones.

Por otra parte la fuente de oxígeno que entra en contacto con el cátodo puede ser una entrada de aire atmosférico o alternativamente se puede utilizar un contendor de oxígeno o cualquier sustancia oxidante.

El aparato productor de hidrógeno conectado a la pila de combustible dispone de una entrada de materia prima con capacidad de generar hidrógeno, una cámara de tratamiento o reacción conectada a la entrada de materia prima y una salida de hidrógeno conectada a la cámara de reacción, donde la salida de hidrógeno se encuentra a su vez conectada a la entrada de hidrogeno de la pila de combustible, de tal modo que el aparato alimenta de hidrógeno a la pila de combustible para que ésta genere energía eléctrica.

En una posible realización el aparato puede ser por ejemplo un calentador químico o un amplificador de ácido nucleico que generan hidrógeno como subproducto que es dirigido a la pila de combustible.

El aparato productor de hidrógeno puede tener una utilidad concreta, como es el caso de los referidos en el párrafo anterior, y desprender hidrógeno, el cual es conducido a la pila de combustible. En otra realización el aparato productor de hidrógeno es un aparato concebido ex profeso para generar hidrógeno que es dirigido a la pila de combustible. Preferentemente se contempla que el dispositivo disponga del aparato productor de hidrógeno integrado con la pila de combustible, preferentemente formando un conjunto compacto.

El dispositivo puede concebirse de modo que tenga una vida limitada para la aplicación pretendida, por lo que se puede decir que en este caso es desechable o de un solo uso.

En una posible realización el aparato productor de hidrógeno es un aparato calentador en el que se produce una reacción exotérmica en la cámara de reacción generando calor e hidrógeno.

Se ha previsto que la entrada de materia prima esté constituida por un material poroso, preferentemente de base de papel, y que el canal de la pila de combustible comprenda igualmente un material poroso, preferentemente de base de papel, cada una de ellas impregnadas con materiales que al mojarse con un líquido, por ejemplo agua, van a determinar por un lado la generación de hidrógeno en el aparato y a continuación el flujo del electrolito en el canal de la pila que va a generar energía eléctrica.

En un posible ejemplo de realización la entrada de materia prima del aparato está constituida por una base de papel en la que se encuentra una primera sal, tal como NaCl, y la cámara de reacción incorpora un material capaz de producir hidrógeno, tal como por ejemplo Mg, MgFe, Al,$NaBH_4$, H_3NBH_3 o NaSi, y el canal de la pila de combustible comprende igualmente una base de papel en la que se encuentra una

segunda sal, por ejemplo KOH.

Al añadir una muestra líquida, por ejemplo agua, sobre la entrada de materia prima se produce una solución salina (por ejemplo de NaCl) que fluye por capilaridad hacia la cámara de reacción en donde entra en contacto con la aleación de MgFe produciendo hidrógeno; este gas se dirige por la salida de hidrógeno hacia el ánodo de la pila de combustible. Por otra parte la aplicación de la muestra líquida sobre el canal de la pila de combustible produce una solución electrolítica por ejemplo de KOH, que fluye por capilaridad por el canal de la pila de combustible, permitiendo el funcionamiento de la pila y por tanto la generación de energía eléctrica a partir del hidrógeno suministrado por el aparato.

Se ha previsto la posibilidad de que la cámara de reacción de producto incorpore en su salida una membrana hidrofóbica porosa que separa los fluidos para permitir únicamente al hidrógeno, en forma de gas, acceder a la salida de hidrógeno que conecta con el ánodo de la pila.

La cámara de reacción puede incorporar en su entrada al menos una válvula para bloquear el retorno del hidrógeno hacia la entrada de materia prima, obligando así al hidrógeno a salir por la membrana hidrofóbica porosa. Alternativamente, en lugar de la válvula, se contempla la posibilidad de que la entrada de materia prima se conciba en un material poroso expandible en contacto con líquido que determina que la resistencia fluídica con la que se encuentra el hidrógeno al intentar salir por la entrada sea mayor que la que se encuentra al salir a través de la membrana hidrofóbica porosa.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Éstas y otras características y ventajas de la invención, se pondrán más claramente de manifiesto a partir de la descripción detallada que sigue de las formas preferidas de realización, dadas únicamente a título de ejemplo ilustrativo y no limitativo, con referencia a las figuras que se acompañan.

La figura 1 muestra una vista esquemática de un dispositivo según la presente

invención.

La figura 2 es una vista esquemática de una pila de combustible del tipo aplicable al dispositivo de la figura 1.

La figura 3 muestra, de forma esquemática, un ejemplo de dispositivo según la presente invención en la que el aparato es un amplificador de ácido nucleico.

La figura 4 muestra una vista en perspectiva de una sección de un segundo ejemplo de realización de la presente invención.

La figura 5 muestra una vista en perspectiva de una sección de un tercer ejemplo de realización de la presente invención.

La figura 6 muestra una vista en perspectiva de una sección de un cuarto ejemplo de realización de la presente invención.

La figura 7 muestra un ejemplo de realización de una pila de combustible según la presente invención junto con sus respectivas mediciones de voltaje, corriente y potencia.

La figura 8 muestra un quinto ejemplo de realización del dispositivo que integra el aparato, específicamente concebido para generar hidrógeno, con la pila de combustible.

La figura 9 muestra una realización alternativa a la prevista en la figura 8 en la que asimismo el dispositivo integra el aparato y la pila.

La figura 10 muestra los mismos elementos que incorpora la realización de la figura 9 de forma más compacta y ocupando menos espacio.

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCIÓN

La figura 1 muestra una vista esquemática de un dispositivo de acuerdo con la

presente invención en la que se observa que el dispositivo está formado por un aparato (1) productor de hidrógeno y una pila de combustible (2) conectada a un elemento eléctrico (3), o elemento consumidor de energía eléctrica.

De manera el aparato (1) presenta una entrada de materia prima (11), una cámara de reacción (13) y una salida de hidrógeno (14), y opcionalmente según aplicación una salida de producto terminado (12).

Por otra parte en esta misma figura 1 se observa que la pila de combustible (2) es una pila del tipo que comprende un primer electrodo dispuesto como cátodo (22) un segundo electrodo dispuesto como ánodo (23) y un canal (24) dispuesto entre dichos cátodo (22) y ánodo (23). Para poder generar energía eléctrica, esta realización dispone de una estructura en la que un electrolito (21) fluye por capilaridad a través de dicho canal (24). Este flujo por capilaridad permite, por una parte prescindir de elementos tales como bombas para impulsar el fluido a través del canal que consumirían energía eléctrica haciendo que el dispositivo no sea adecuado para su utilización en zonas carentes de medios de suministro externo de energía eléctrica..

En cuanto a posibles materiales que se puedan utilizar como material poroso del canal (24) destaca de modo general un material base de papel, o nitrocelulosa, papel de celulosa, polímero poroso, tela o fibra de vidrio.

En cuanto al elemento eléctrico (3), existen diversas aplicaciones para utilizar la energía eléctrica generada por la pila de combustible (2).

El elemento eléctrico (3) puede comprender electrónica de instrumentación como, por ejemplo sensores, indicadores de todo tipo (LED, LCD, etc.) o sistemas adicionales de medición, control y actuación sobre el aparato (1) o aparatos externos al dispositivo.

En realizaciones particulares de la presente invención, se dispone un LED (31), representado en la figura 1, para consumir dicha energía eléctrica. De esta manera, el conjunto pila de combustible – LED serviría como un sensor de hidrógeno. Cabe destacar que este consumo de la energía eléctrica generada serviría, de forma

colateral, como un elemento para evitar fugas de hidrógeno al ambiente ya que el hidrógeno se utiliza para generar energía eléctrica y como residuo quedaría agua que, a diferencia de liberar hidrógeno al ambiente, no representa peligro alguno.

La figura 2 muestra una realización preferente de una pila de combustible (2) adecuada para su utilización en un dispositivo según la presente invención. En esta figura se observa en más detalle el funcionamiento de la pila de combustible (2).

En particular, la pila de combustible (2) de la figura 2 muestra un contenedor (210) en el que se dispone un electrolito (21), un ánodo (23), un cátodo (22) y un material absorbente (242). Dicho contenedor (210) puede ser, de manera particular, una acanaladura o un material poroso de tipo similar al canal (24) de transferencia de electrolito.

Entre dicho contenedor (210) y dicho material absorbente (242) se dispone un canal (24) a través del cual circularía el electrolito (21) por capilaridad dada la fuerza de succión ejercida por el material absorbente (242). Además dicho canal (24) se encuentra en contacto con el ánodo (23) y el cátodo (22).

En cuanto a posibles sustancias que se puedan utilizar como electrolito (21), destacan los electrolitos fuertes en general así como los electrolitos débiles con capacidad tamponadora del pH. Se entiende como electrolito fuerte a aquella sustancia iónica cuyos iones constituyentes se disocian completamente al entrar en disolución dando lugar a una solución conductora con pH básico, ácido o neutro.. Asimismo, también podrían usarse líquidos iónicos y polímeros conductores para mantener una conductividad adecuada en el medio. En una realización preferente de la presente invención dichos electrolitos pueden ser: ácido sulfúrico, sulfato de sodio, tampón fosfato, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, entre otros.

En cuanto a posibles materiales que se puedan utilizar como material absorbente (242), destacan nitrocelulosa, papel de celulosa, polímero poroso, tela, fibra de vidrio, espuma, gel, entre otros. Cabe destacar que como materiales absorbentes pueden utilizarse materiales que han sido modificados con sustancias higroscópicas como el cloruro de calcio y el óxido de calcio.

Un ejemplo de realización de la presente invención se observa en la figura 3. En esta figura se observa un ejemplo de aplicación de un dispositivo de la presente invención mediante la modificación de un aparato (1) existente que comprende una salida de hidrógeno (14) añadiendo una pila de combustible (2) que se conecta a la salida de hidrógeno (14) del aparato de manera que su ánodo (23) entra en contacto, por una parte a dicha salida de hidrógeno (14) y, por otra, al canal (24) de electrolito. Adicionalmente, esta realización contempla la disposición de una entrada de aire atmosférico (26) como fuente de oxígeno para suministrar al cátodo (22).

En esta y las figuras posteriores se ha eliminado la referencia al contenedor de electrolito y el material absorbente para facilitar la comprensión de la presente invención.

Un segundo ejemplo de realización de la presente invención se describe haciendo referencia a la figura 4. En esta realización el dispositivo es un calentador químico que comprende una carcasa (101) y una cámara (100) en la que ocurre una reacción química que desprende calor. Como resultado de dicha reacción química se desprende hidrógeno (140) que se mantiene almacenado en una cámara estanca (141). Posteriormente, este hidrógeno se suministra mediante la salida (14) al ánodo (23) de la pila de combustible. Por otra parte, el cátodo (22) se alimenta de oxígeno (26) atmosférico y la energía generada se utiliza para encender un LED (31).

De esta manera, dicho LED se dispone como un indicador de la presencia de hidrógeno en la cámara (141).

En la figura 5 se observa un tercer ejemplo de realización de la presente invención. En particular en esta figura se observa que la energía eléctrica generada se utiliza en otro tipo de elementos, en concreto, se utiliza como fuente de alimentación para un módulo de electrónica (32) que dispone de medios de control de una pantalla LCD así como medios de control de instrumentación (320) del aparato. Adicionalmente, dicha energía eléctrica generada se puede aplicar a diversas aplicaciones como, por ejemplo, en instrumentos de análisis químico, actuadores, controladores, etc.

La figura 6 muestra un cuarto ejemplo de realización de la presente invención. En este caso, la pila de combustible se conecta a un aparato (1), concretamente un calentador que tiene como subproducto la generación de hidrógeno.

En este dispositivo se adhiere al canal (24) un electrolito sólido (240) soluble en agua (o en cualquier otro líquido). Dicho electrolito sólido (240) se puede disponer de manera alternativa en parte del canal, de manera uniforme a lo largo del mismo o en un contenedor externo en contacto con dicho canal.

Adicionalmente, en esta realización se dispone el canal (24) en un recipiente (241) del aparato (1) que contiene agua (241) o, alternativamente, dicho agua (241) se produce como resultado de los procesos internos del aparato.

Posteriormente, por acción del material absorbente (242), el agua (241) fluye a través del canal (24) solubilizando el electrolito.

La figura 7 muestra un ejemplo de realización de una pila de combustible en la que se construye un conjunto de dos pilas de combustible en una tira de papel a modo de canal (24) del tipo conocido comercialmente por el nombre de Fusion 5 (de la marca Whatman) de 5 mm de ancho. Tanto el ánodo (23) como el cátodo (22) se fabrican sobre papel de carbón del tipo fabricado por Toray Industries, Inc (con referencia EC-TP1-060T) depositando una carga de catalizador de platino/carbón. El área de cada electrodo es de 2.5 mm por 5 mm. Los cátodos (22) se colocan sobre el canal (24) y reciben oxigeno del aire, mientras que los ánodos (23) están dispuestos en la parte inferior del canal (24) expuestos a un flujo de hidrogeno. El electrolito que fluye por el canal (24) de la pila de combustible es una solución de 1M KOH. La entrada de hidrógeno a la pila de combustible proviene de la reacción de un aparato (1) que, en este caso particular, es un calentador químico que produce hidrogeno al poner en contacto 0.1 g de partículas de MgFe con 600 µL de solución salina de NaCl al 2.5%. Este hidrógeno producido como subproducto es el hidrógeno al que se encuentra expuesto cada uno de los ánodos (23).

En particular, haciendo referencia a la figura 7, se dispone una primera pila de combustible (2011, 2021, 2031) y una segunda pila de combustible (2012, 2022,

2032) sobre un canal (24) de transferencia de electrolito. En una solución alternativa, no representada, se contempla la opción de que cada pila disponga de su propio canal y se conecten externamente, lo que redunda en el beneficio de reducir las corrientes de fuga o pérdidas entre pilas que comparten un mismo electrolito.

Las curvas de polarización de las pilas de combustible que se observan en la figura se obtienen a partir de mediciones realizadas con un bipotenciostato/galvanostato que se dispone en tres configuraciones distintas; Una primera configuración (201) para medir el voltaje (V201) correspondiente a la primera pila de combustible (2011, 2021, 2031); una segunda configuración (202) para medir el voltaje (V202) de la segunda pila de combustible (2012, 2022, 2032); y una tercera configuración (203) en la que se mide el voltaje (V201+202) de las dos pilas conectadas en serie.

El voltaje de circuito abierto, de las pilas individuales se registra en torno a 0.9V, la potencia (P201) máxima de la primera pila (2011, 2021, 2031) es 5.5 mW a 15 mA, la potencia (P202) máxima de la segunda pila (2012, 2022, 2032) es 5.5 mW a 15 mA, Cuando las pilas se conectan en serie, el voltaje (V201+202) del conjunto de las dos pilas conectadas en serie alcanza 1.7V y la potencia (P201+202) combinada de ambas pilas llega a 9.5 mW a una corriente de 10 mA. El voltaje de salida del conjunto se utiliza para encender un LED rojo de referencia HLMP-D155 y de esta forma indicar la presencia de hidrogeno proveniente del calentador químico.

Aunque en las realizaciones descritas de la presente invención se hace mención a que el efecto para la transferencia de fluidos es mediante la capilaridad debido a un material absorbente (242) conectado a uno de los extremos del canal (24) de transferencia de electrolito, también se puede utilizar cualquier otro tipo de técnica conocida de bombeo pasivo conocida en el campo de la microfluídica de canales.

En una quinta realización representada en la figura 8 se observa de modo esquemático un dispositivo que integra el aparato (1) específicamente concebido para generar hidrógeno con la pila de combustible (2) que es alimentada por el hidrógeno del aparato. Se aprecia que el aparato (1) dispone de una entrada de materia prima (11) constituida por un material poroso, preferentemente de base de papel, una cámara de reacción (13) que incorpora un material capaz de producir

hidrógeno (44) y una salida de hidrógeno (14) por la que sale el hidrógeno generado en la cámara de reacción (13) que se dirige hacia el ánodo (23) para alimentar la pila de combustible (2). En dicha pila de combustible (2) se observa asimismo el cátodo (22) y el canal (24) constituido por un material poroso, preferentemente de base de papel.

La cámara de reacción (13) incorpora en su salida una membrana hidrofóbica porosa (40) que separa los fluidos para permitir únicamente el paso al hidrógeno, y la cámara de reacción (13) comprende en su entrada al menos una válvula (41) para bloquear el retorno del hidrógeno hacia la entrada de materia prima (11).

En la figura 8 se observa asimismo que el aparato (1) incorpora una primera entrada de líquido (42) para introducir una disolución salina (46) que impregnaría la entrada de materia prima (11), así como la pila de combustible (2) incorpora una segunda entrada de líquido (43) para introducir una solución electrolítica (45) que impregnaría el electrolito del canal (24).

En la figura 9 se muestra una realización alternativa a la de la figura 8, en la que asimismo el dispositivo integra aparato productor de hidrógeno y la pila de combustible, se contempla que en contacto con la entrada de materia prima (11) incorpore un primer electrolito sólido de una primera sal (47), y que en contacto con el canal (24) incorpore un segundo electrolito de una segunda sal (48), y que complementariamente disponga de un material absorbente (49), que está en comunicación con la entrada de materia prima (11) y con el canal (24), y que es alimentado por un líquido acuoso (50) que se transfiere a:

la entrada de materia prima (11) para contactar con el primer electrolito sólido (47) para dar lugar a la primera disolución salina que circula por la entrada de materia prima (11), y

al canal (24) para contactar con el segundo electrolito (48) para dar lugar a la segunda solución electrolítica que circula por el canal (24).

La figura 10 muestra la misma combinación de elementos que componen el dispositivo de la figura 9, pero de forma más compacta e integrada, preferentemente con una geometría a modo de tira en la que el material absorbente (49) aparece

integrado sin sobresalir del aparato (1).

REIVINDICACIONES

1.- Dispositivo generador eléctrico que incorpora una pila de combustible que comprende:

un cátodo (22) con una entrada de oxígeno;

un ánodo (23) con una entrada de hidrógeno; y

un canal (24) de circulación de electrolito formado por un material poroso donde el flujo del electrolito se realiza por capilaridad,

en el que tanto el ánodo (23) como el cátodo (22) se encuentran conectados al canal (24) de transferencia de electrolito,

caracterizado por que el dispositivo generador eléctrico comprende adicionalmente un aparato productor de hidrógeno (1) que dispone:

una entrada de materia prima (11),

una cámara de reacción (13) conectada a la entrada de materia prima (11), y

una salida de hidrógeno (14) conectada a la cámara de reacción (13),

donde la salida de hidrógeno (14) se encuentra conectada a la entrada de hidrogeno de la pila de combustible.

2.- Dispositivo generador eléctrico que incorpora una pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque comprende adicionalmente un material absorbente (242) conectado al canal (24).

3.- Dispositivo generador eléctrico que incorpora una pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 2 caracterizado porque el material absorbente (242) está fabricado de un material tratado con sustancias higroscópicas.

4.- Dispositivo generador eléctrico que incorpora una pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque el material poroso del canal (24) de transferencia de electrolito es un material seleccionado entre un material base de papel, o nitrocelulosa, papel de celulosa, polímero poroso, tela o fibra de vidrio.

5.- Dispositivo generador eléctrico que incorpora una pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque la entrada de materia prima (11) está constituida por un material poroso de base de papel.

6.- Dispositivo generador eléctrico que incorpora una pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque el aparato productor de hidrógeno (1) es un calentador químico.

7.- Dispositivo generador eléctrico que incorpora una pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque el aparato productor de hidrógeno (1) es un amplificador de ácido nucleico.

8.- Dispositivo generador eléctrico que incorpora una pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque la materia prima es una solución salina.

9.- Dispositivo generador eléctrico que incorpora una pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 8 caracterizado porque la cámara de reacción (13) incorpora un material capaz de producir hidrógeno con el que reacciona una solución de la sal procedente de la entrada de materia prima (11) para generar hidrógeno.

10.- Dispositivo generador eléctrico que incorpora una pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque la cámara de reacción (13) comprende en su salida una membrana hidrofóbica porosa (40) que separa los fluidos para permitir únicamente al hidrogeno, en forma de gas, acceder a la salida de hidrogeno (14).

11.- Dispositivo generador eléctrico que incorpora una pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque la cámara de reacción (13) comprende en su entrada al menos una válvula (41) para bloquear el retorno del hidrógeno a la entrada de materia prima (11).

12.-Dispositivo generador eléctrico que incorpora una pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque la entrada de materia prima se concibe en un material poroso expandible en contacto con líquido que bloquea el retorno del hidrógeno hacia la entrada de materia prima (11).

13.- Dispositivo generador eléctrico que incorpora una pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque el aparato (1) incorpora una primera

entrada de líquido (42) para introducir una disolución salina (46) que impregnaría la entrada de materia prima (11), y la pila de combustible (2) incorpora una segunda entrada de líquido (43) para introducir una solución electrolítica (45) que impregnaría el canal de circulación de electrolito (24).

14.- Dispositivo generador eléctrico que incorpora una pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque adicionalmente comprende:

un primer electrolito sólido (47) en contacto con la entrada de materia prima (11),

un segundo electrolito sólido (48) en contacto con el canal (24), y

un material absorbente (49), que está en comunicación con la entrada de materia prima (11) y con el canal (24), y que es alimentado por un líquido acuoso (50) para transferirse a:

la entrada de materia prima (11) para contactar con el primer electrolito (47) para dar lugar a la primera disolución salina que circula por la entrada de materia prima (11), y

el canal (24) para contactar el segundo electrolito (48) para dar lugar a la segunda disolución salina que circula por el canal (24).

15.- Dispositivo generador eléctrico que incorpora una pila de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el aparato productor de hidrógeno (1) está integrado con la pila de combustible (2) formando un conjunto compacto.

16.- Dispositivo generador eléctrico que incorpora una pila de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque comprende al menos una pila de combustible adicional, dotada de otro ánodo y otro cátodo conectados a otro canal de circulación de electrolito, en el que la pila de combustible adicional está conectada en serie a la pila de combustible.

17.- Dispositivo generador eléctrico que incorpora una pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 16 caracterizado porque el otro canal de circulación de electrolito de la otra pila de combustible es coincidente con el canal (24) de circulación de electrolito de la pila de combustible.

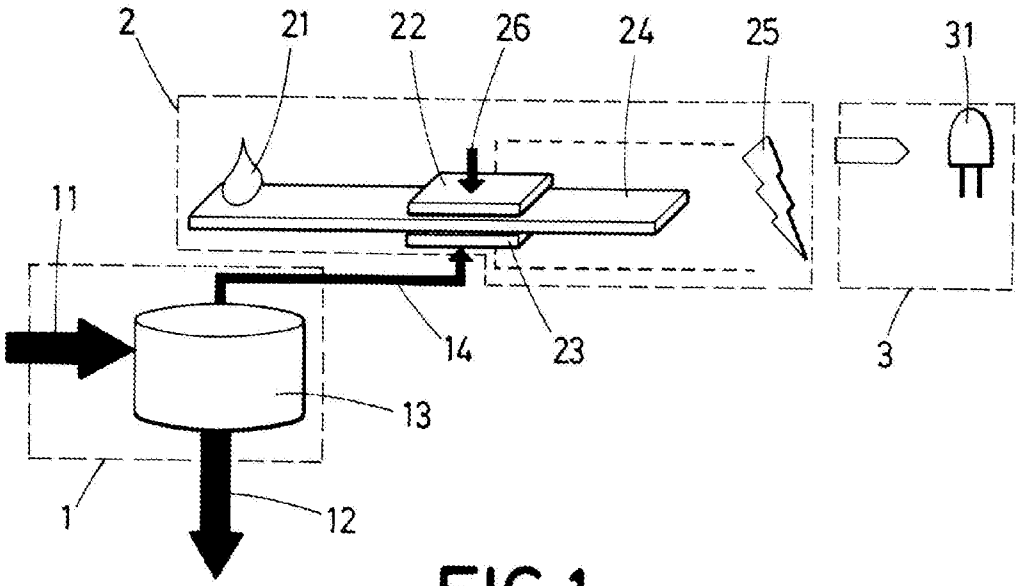


FIG.1

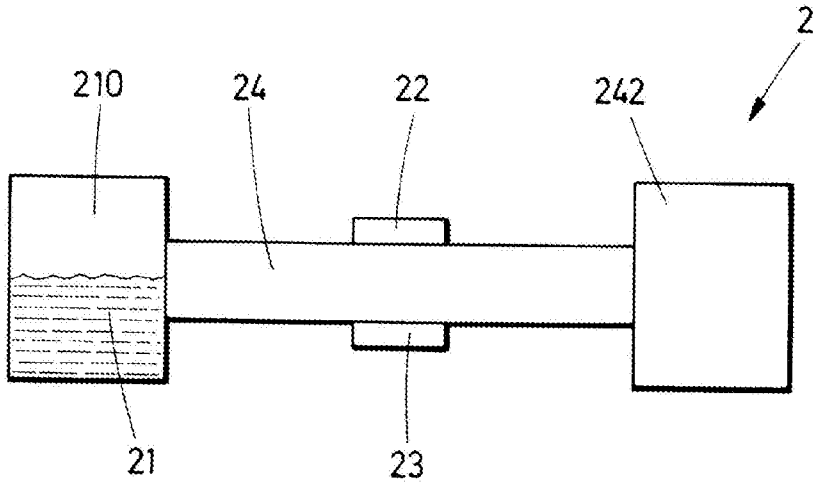


FIG.2

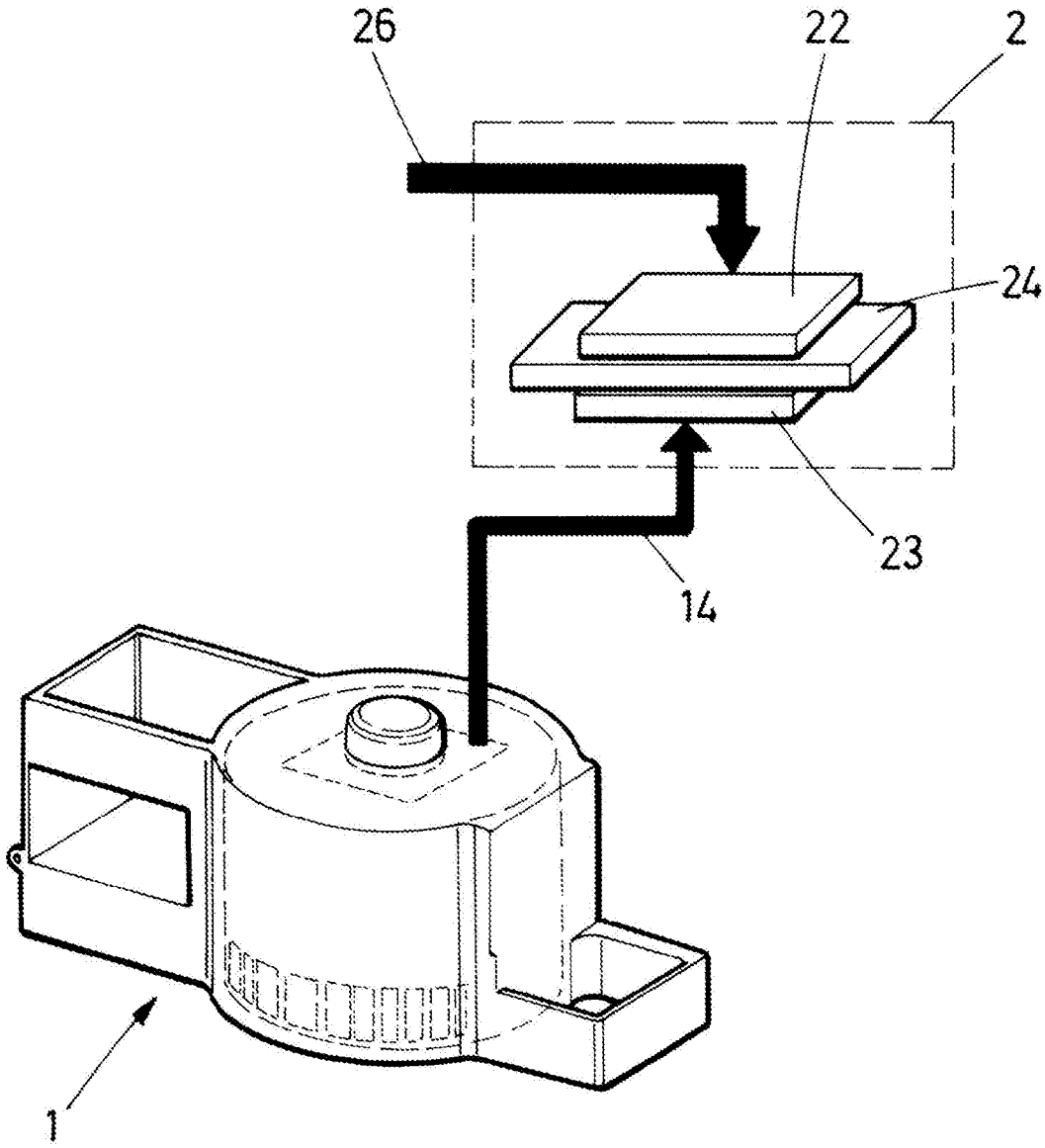


FIG.3

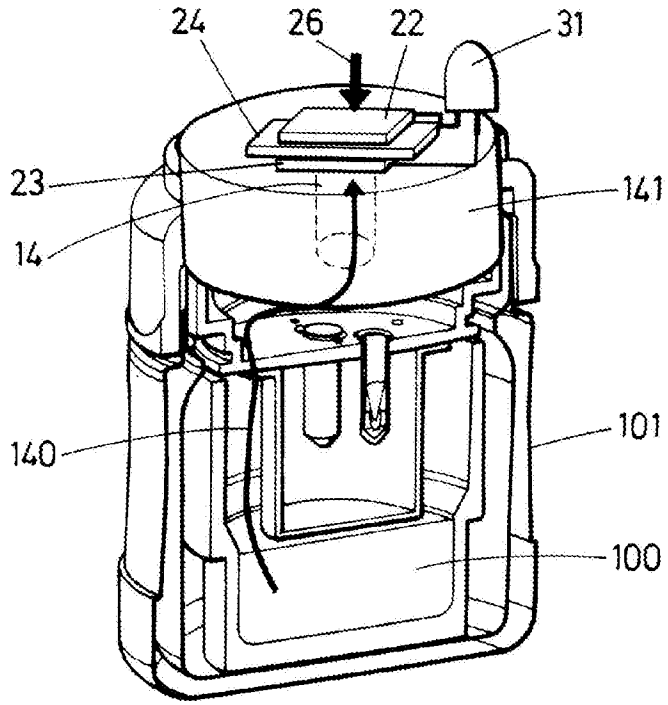

24
26
22
31
23
141
14
140
101
100

FIG.4

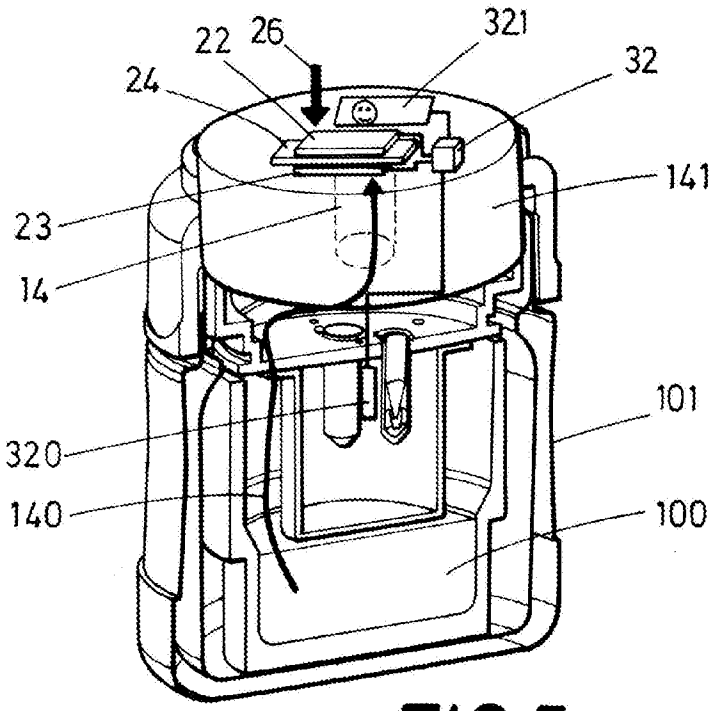

22
26
321
24
32
141
23
14
101
320
140
100

FIG.5

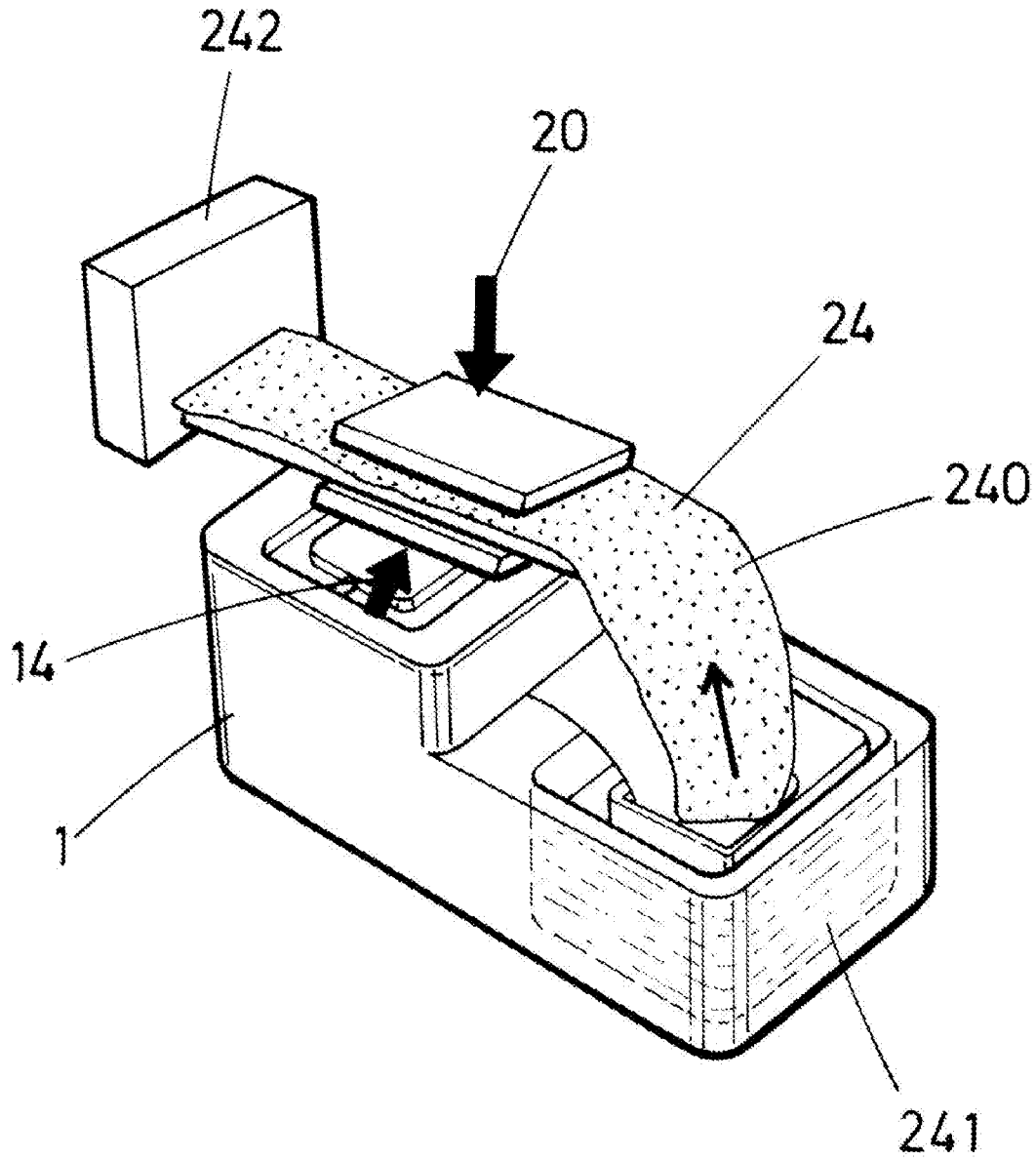
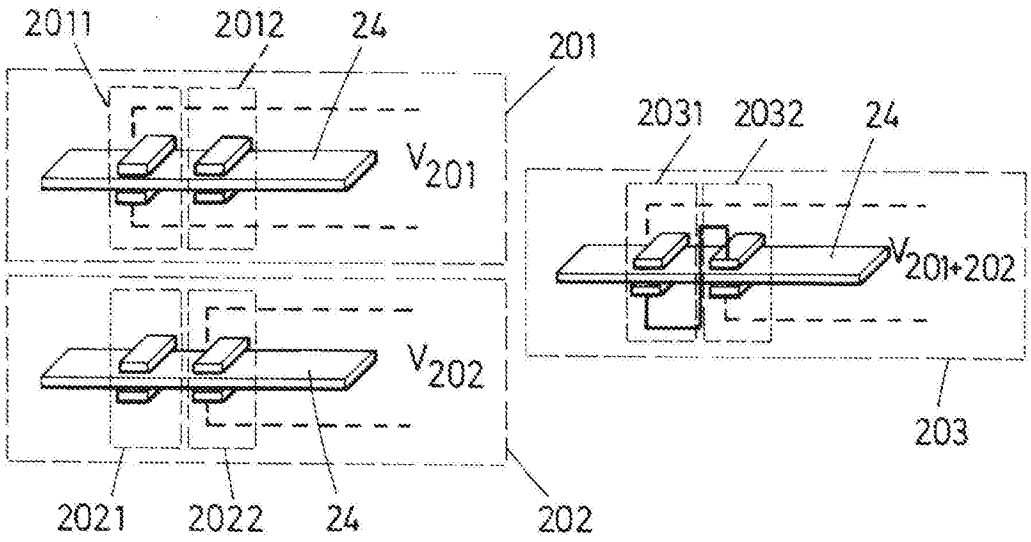


FIG.6


2011
2012
24
201
V_{201}
2031
2032
24
$V_{201+202}$
203
V_{202}
2021
2022
24
202

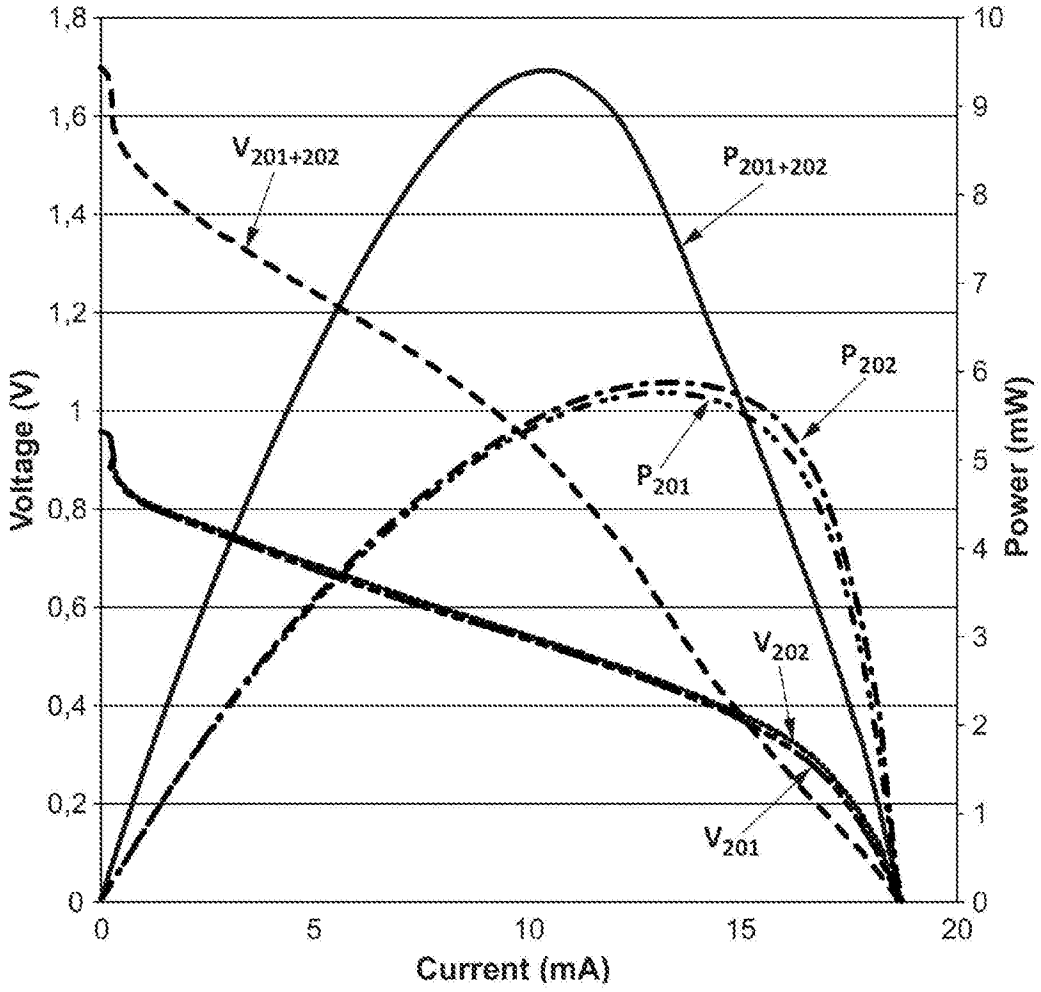

Voltage (V)
Power (mW)
Current (mA)
$V_{201+202}$
$P_{201+202}$
P_{202}
P_{201}
V_{202}
V_{201}
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
1,4
1,6
1,8
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
0
5
10
15
20

FIG.7

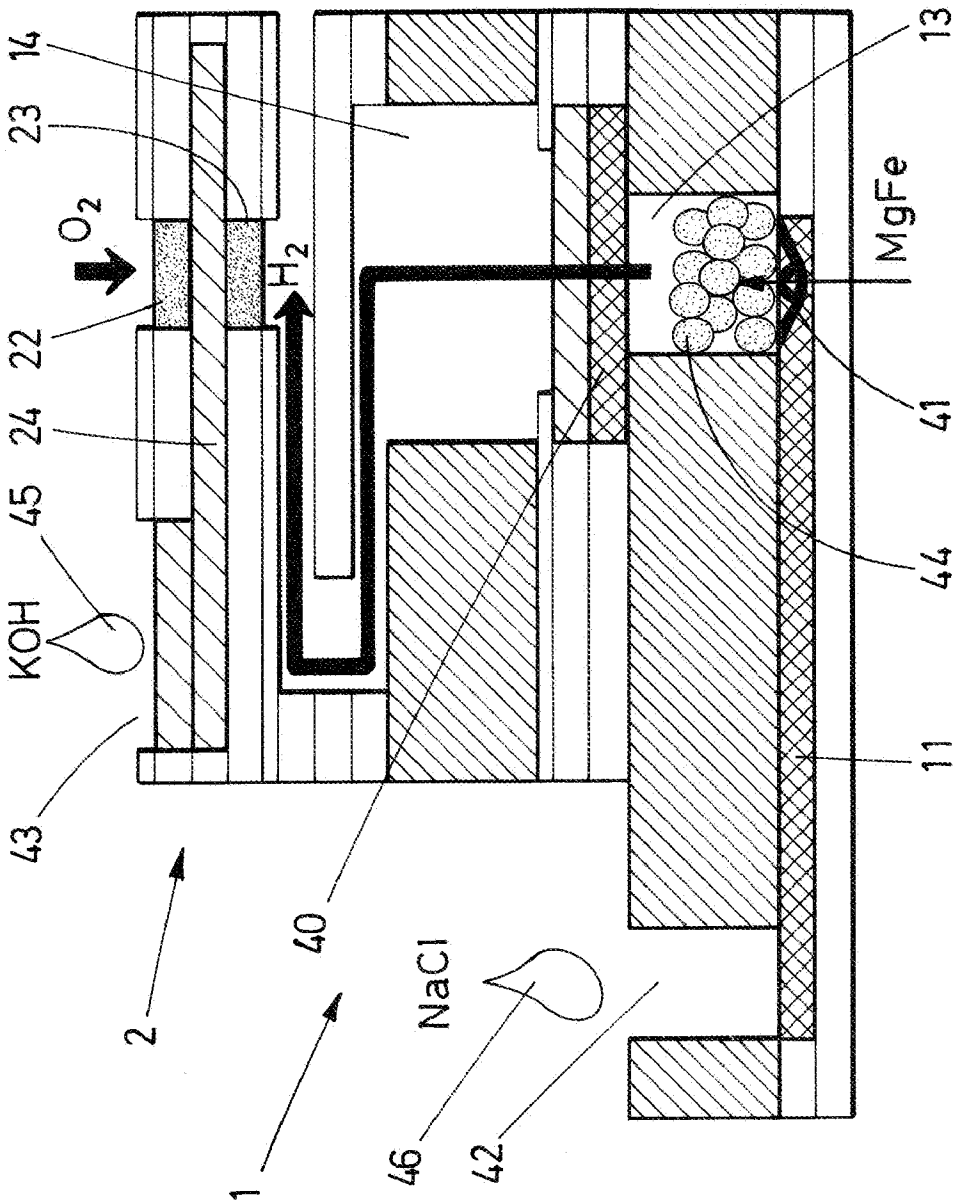


FIG.8

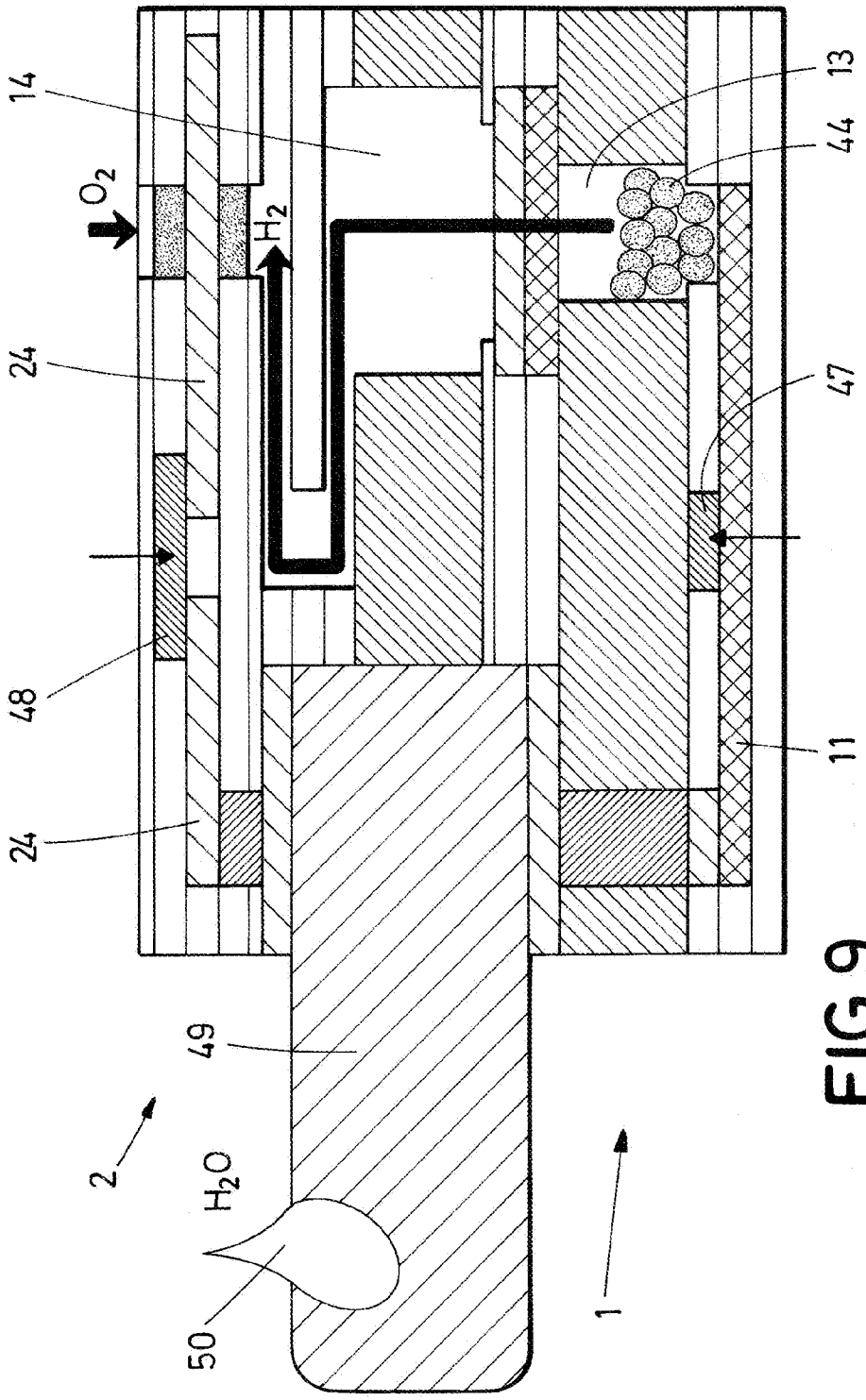


FIG.9

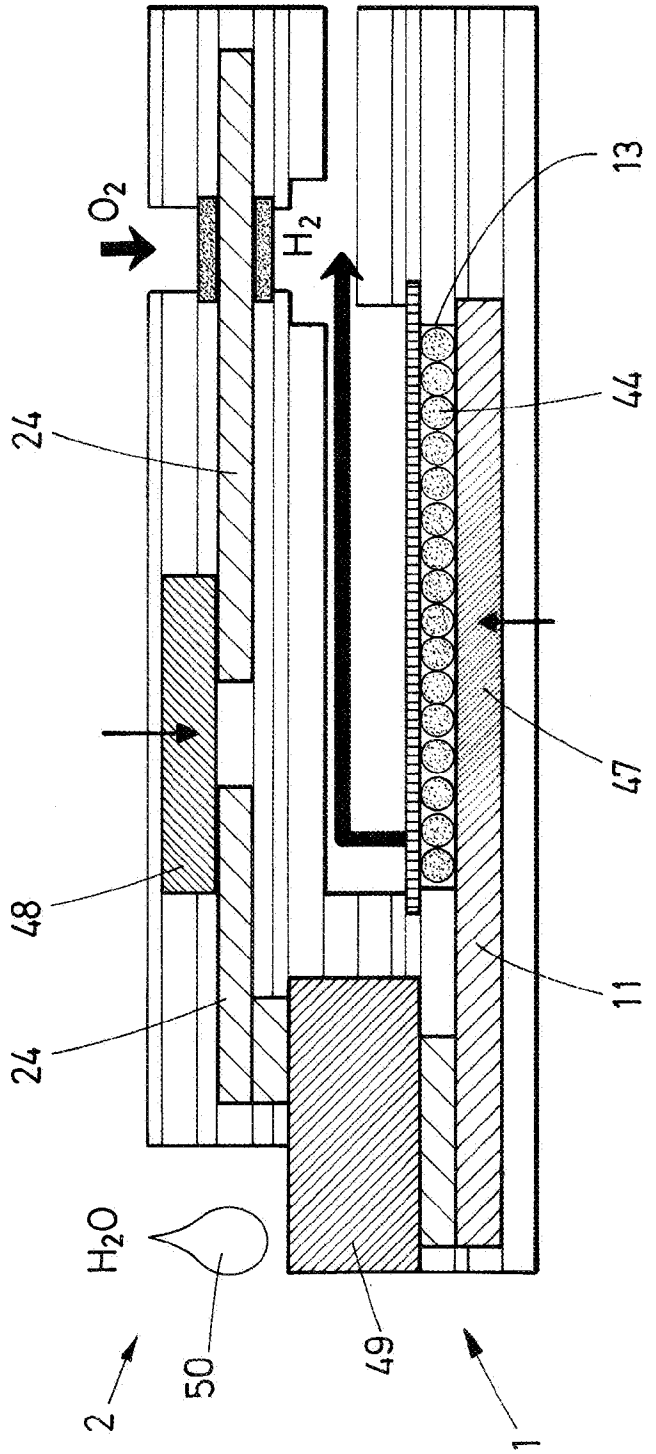


FIG.10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2016/070221

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/06 (2016.01)
H01M8/04186 (2016.01)
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012163226 A1 (UNIV CHINA GEOSCIENCES WUHAN ET AL.) 06.12.2012, Abstract	1
Y		2-13,15-17
A		14
Y	WO 2013189973 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION) 27.12.2013, Figures 1a-1d Page 3, lines 28-35 Page 4, line 7-13 Page 5 lines 18-25 Page 7 ,lines 7-23	2,3,4,5,8
A		1,6,7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06/07/2016	**(12.07.2016)**
Name and mailing address of the ISA/ OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Facsimile No.: 91 349 53 04	Authorized officer L. García Aparicio Telephone No. 91 3493057

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2016/070221

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	16.07.2014, Retrieved from EPOQUE, DataBase EPODOC; PN CN 103923998 & CN 103923998 A (UNIV ZHEJIANG) 16.07.2014.Abstract	6,7
Y	US 2011159384 A1 (ST MICROELECTRONICS SRL) 30.06.2011, Paragraphs [0003][0032][0089][0137]	9-13
A		1-8,15-17
Y	US 2008268298 A1 (EICKHOFF STEVEN J ET AL) 30.10.2008, (.) Paragraphs [0012][0022]	15-17
A	02.07.2014, Retrieved from EPOQUE, DataBase EPODOC; PN CN 203691286 U & CN 203691286 U (LONG SHIDONG) 02.07.2014.Abstract.	15-17
A	WO 2014178744 A1 (OBSCHESTVO S OGRANICHENNOI OTVETSTVENNOSTYU LUKOIL NIZHEGORODSKY NI I PINST PERERABOTKE NEFTI) 06.11.2014, claims 1-5	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/ES2016/070221

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2012163226 A1	06.12.2012	CN102797970 A	28.11.2012
WO2013189973 A1	27.12.2013	US2015202621 A1	23.07.2015
		CN104508889 A	08.04.2015
		US2013341188 A1	26.12.2013
		EP2865037 A1	29.04.2015
CN103923998 A	16.07.2014	NONE	
US2011159384 A1	30.06.2011	IT1397223 B1	30.06.2011
		ITMI20092333 A1	30.06.2011
US2008268298 A1	30.10.2008	JP2009054570 A	12.03.2009
		CN101359757 A	04.02.2009
		US2008268299 A1	30.10.2008
		WO2008134400 A1	06.11.2008
		EP2003726 A1	17.12.2008
CN203691286U U	02.07.2014	NONE	
WO2014178744 A1	06.11.2014	NONE	

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2016/070221

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD
H01M8/06 (2016.01)
H01M8/04186 (2016.01)
De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
H01M

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)
EPODOC, INVENES

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	WO 2012163226 A1 (UNIV CHINA GEOSCIENCES WUHAN ET AL.) 06.12.2012, Resumen	1
Y		2-13,15-17
A		14
Y	WO 2013189973 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION) 27.12.2013, Figuras 1a-1d Página 3, líneas 28-35 Página 4, línea 7-13 Página 5 líneas 18-25 Página 7 ,líneas 7-23	2,3,4,5,8
A		1,6,7

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.
"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
06/07/2016	**12 Julio 2016 (12.07.2016)**
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Nº de fax: 91 349 53 04	Funcionario autorizado L. García Aparicio Nº de teléfono 91 3493057

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2016/070221

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
Y	16.07.2014, Recuperado de EPOQUE, base de datos EPODOC; PN CN 103923998 & CN 103923998 A (UNIV ZHEJIANG) 16.07.2014.Resumen	6,7
Y	US 2011159384 A1 (ST MICROELECTRONICS SRL) 30.06.2011, Párrafos [0003][0032][0089][0137]	9-13
A		1-8,15-17
Y	US 2008268298 A1 (EICKHOFF STEVEN J ET AL) 30.10.2008, (.) Párrafos [0012][0022]	15-17
A	02.07.2014, Recuperado de EPOQUE, base de datos EPODOC; PN CN 203691286 U & CN 203691286 U (LONG SHIDONG) 02.07.2014.Resumen.	15-17
A	WO 2014178744 A1 (OBSCHESTVO S OGRANICHENNOI OTVETSTVENNOSTYU LUKOIL NIZHEGORODSKY NI I PINST PERERABOTKE NEFTI) 06.11.2014, Reivindicaciones 1-5	1-17

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2016/070221

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO2012163226 A1	06.12.2012	CN102797970 A	28.11.2012
WO2013189973 A1	27.12.2013	US2015202621 A1	23.07.2015
		CN104508889 A	08.04.2015
		US2013341188 A1	26.12.2013
		EP2865037 A1	29.04.2015
CN103923998 A	16.07.2014	NINGUNO	
US2011159384 A1	30.06.2011	IT1397223 B1	30.06.2011
		ITMI20092333 A1	30.06.2011
US2008268298 A1	30.10.2008	JP2009054570 A	12.03.2009
		CN101359757 A	04.02.2009
		US2008268299 A1	30.10.2008
		WO2008134400 A1	06.11.2008
		EP2003726 A1	17.12.2008
CN203691286U U	02.07.2014	NINGUNO	
WO2014178744 A1	06.11.2014	NINGUNO	