



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 346**

51 Int. Cl.:
H01M 8/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06291083 .1**

96 Fecha de presentación : **30.06.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1873852**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2008**

54 Título: **Placas conductoras para elementos de célula de combustible.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2011

73 Titular/es: **L'Air Liquide, Société Anonyme pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude**
75, quai d'Orsay
75007 Paris, FR
ArcelorMittal - Stainless & Nickel Alloys

72 Inventor/es: **Claude, Eric;**
Bousquet, Richard;
Platen, Gilles y
Roussel, Claude

74 Agente: **Veiga Serrano, Mikel**

ES 2 362 346 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).

DESCRIPCION

Placas conductoras para elementos de célula de combustible

5 Sector de la técnica

La presente invención se refiere a placas conductoras para elementos de célula de combustible.

10 Durante muchos años se ha realizado investigación con vistas a desarrollar nuevos sistemas de producción de energía que contrarresten el agotamiento constante de las reservas de petróleo y que al mismo tiempo tengan en cuenta los requisitos actuales y futuros en la lucha contra la contaminación y los cambios climáticos asociados.

15 Con respecto a esto, las células de combustible constituyen una fuente de electricidad no contaminante. Son generadoras de corriente de tipo electroquímico, cuyo principio de funcionamiento consiste en hacer pasar un combustible, generalmente hidrógeno, sobre un ánodo para generar, en presencia de un catalizador (tal como platino), protones que, tras haber pasado a través de un electrolito tal como una membrana polimérica, entran en contacto con un oxidante, generalmente oxígeno, que se genera en el cátodo, con el fin de producir agua, en combinación con electrones que también proceden del ánodo. El agua se descarga del sistema, al igual que el calor generado. La circulación de los electrones del ánodo al cátodo produce electricidad.

20 El hidrógeno usado en las células de combustible constituye un elemento prácticamente inagotable en todo el planeta. Puede producirse mediante la electrolisis de agua mediante medios de energía renovable, por ejemplo energía hidroeléctrica, eólica o solar, o por medio de una fuente de energía nuclear. Alternativamente, puede producirse mediante el reformado de gas natural o mediante la gasificación y después el reformado termoquímico de biomasa.

25 Las células de combustible pueden encontrar diversas aplicaciones, en particular en el desarrollo de vehículos "limpios", es decir los que no emiten dióxido de carbono u otros contaminantes potencialmente dañinos para el medio ambiente o la salud humana, o en el desarrollo de sistemas portátiles de baja energía tales como teléfonos móviles y ordenadores portátiles.

30 En general, una célula de combustible comprende una pila de varios elementos de célula, cada uno de los cuales consiste en un electrolito, tal como una membrana de intercambio de protones o PEM, intercalada entre el ánodo y el cátodo, constituyendo el conjunto completo un núcleo activo o MEA (conjunto de membrana/electrodo) que está contenido a su vez entre dos placas conductoras. Se proporcionan colectores de corriente en los extremos de la pila de elementos de célula.

35 Las placas conductoras incluyen canales en los que fluyen los gases alimentados y de los que se descarga el agua. Pueden ser de tipo monopolar o bipolar. Se entiende que el término "monopolar" significa que cada elemento de célula comprende una placa de ánodo y una placa de cátodo en contacto directo (o en contacto mediante un separador que consiste en una placa de metal conductora corrugada) con las placas de cátodo y ánodo respectivas de los elementos de célula adyacentes. Se entiende que el término "bipolar" significa que cada placa comprende una cara de ánodo y una cara de cátodo y, en sí misma, garantiza la conexión entre dos elementos de célula adyacentes. En general, se hace circular un refrigerante en canales formados en la placa bipolar o formados entre dos placas monopolares adyacentes o bien en pasos proporcionados en la placa separadora corrugada.

40 En principio se interpone una capa de difusión de gas o GDL, que consiste en fibras conductoras, entre cada electrodo y la placa enfrentada al mismo.

Estado de la técnica

45 Las placas conductoras se fabrican convencionalmente de grafito o un material compuesto de carbono/polímero, o placas metálicas.

50 El grafito hace posible lograr un buen rendimiento debido a sus altas conductividades eléctrica y térmica y su baja resistencia de contacto. También puede mecanizarse fácilmente, ofreciendo la posibilidad de optimizar la geometría de los canales que pasan a través del mismo. Finalmente, su alta resistencia a la corrosión garantiza la longevidad del núcleo del elemento de célula. Sin embargo, mecanizar grafito es una operación larga y extensa, sea cual sea el volumen de producción, reservándose su uso para elementos de célula de laboratorio y unos pocos prototipos.

55 Un material compuesto de carbono/polímero permite obtener placas mediante moldeo, lo que reduce considerablemente los costes. Sin embargo, aunque es de 10 a 20 veces más económico que las placas de

grafito de las mismas dimensiones, las placas compuestas de carbono/polímero siguen siendo demasiado pesadas para mercados en masa, tales como el mercado del automóvil. Además, el rendimiento de este material es inferior al del grafito, debido a una menor conductividad y geometrías de canales menos favorables como resultado de las limitaciones de fabricación.

5 De hecho, el acero inoxidable constituye el material mejor adecuado para la producción en masa de células de combustible, con un coste desde 5 hasta 10 veces inferior al de materiales compuestos de carbono/polímero. Permite la producción de placas que ofrecen buena conducción eléctrica y térmica, combinado con una resistencia mecánica satisfactoria de los elementos de célula. También tiene la ventaja de ser ligero, ocupar poco espacio y poder someterse a muchas técnicas de ensamblaje demostradas.

Sin embargo, el acero inoxidable tiene determinados inconvenientes que quedan por superar, concretamente:

15 - la resistencia eléctrica de superficie de este material, inherente debido a la presencia de una capa de óxido (o película pasiva) sobre la superficie del metal, reduce el rendimiento de los elementos de célula como resultado de pérdidas óhmicas que se producen en la superficie de contacto entre la placa conductora y la capa de difusión de gas;

20 - la corrosión de los metales, en particular el cromo, en el medio reductor ácido de la célula de combustible libera cationes que, mediante contaminación de las membranas de la célula, limitan su vida útil; y

- optimización limitada de la geometría de la placa debido a la dificultad de conformar el material.

25 Ya se ha sugerido en la solicitud US 2002/0172849 usar aleaciones austeníticas de níquel-cromo para fabricar placas bipolares que tienen una alta conductividad y buena resistencia a la corrosión. Estas aleaciones contienen al menos el 50% en peso de cromo y níquel, siendo preferiblemente el níquel predominante. Las mejores propiedades de estas aleaciones, en comparación con el acero inoxidable 316 recomendado convencionalmente para este uso, se atribuyen a su alto contenido en níquel.

30 Además, se ha presentado una comparación del rendimiento de placas bipolares que tienen diversas composiciones químicas en la publicación de D.P. Davies *et al.*, "Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells", *Journal of Power Sources* 86 (2000) 237-242. Entre las placas de acero inoxidable 316, 310 y 904L sometidas a prueba, que contienen del 18 al 25% de cromo y del 12 al 25% de níquel, la realizada a partir de acero inoxidable 904L demostró proporcionar una densidad de energía próxima a la de placas de grafito y notablemente superior a la del acero inoxidable 316. Este mejor rendimiento del acero 904L se atribuye a la alta proporción de níquel y cromo que contiene, suponiéndose que su rendimiento resulta de una película de óxido más delgada, que por tanto tiene una menor resistividad.

40 Además, la solicitud FR-2 860 104 ha sugerido una configuración de célula de combustible que hace posible obtener una alta área superficial para el contacto entre una placa monopolar y la correspondiente placa de difusión, y por tanto reducir la resistencia de contacto electrónica entre esos dos elementos con vistas a mejorar tanto la eficacia como la energía de la célula para proporcionar una densidad de corriente dada. Para hacer esto, la superficie de la placa se vuelve rugosa mediante tratamiento con chorro de arena, limado o abrasión, para que sea adecuada, o incluso corresponda, con la de la capa de difusión. Este tratamiento posterior es posiblemente más caro que el tratamiento "nativo" según la invención.

50 Sin embargo, sigue existiendo la necesidad de tener placas conductoras de acero inoxidable que permitan que la fabricación de elementos de célula de combustible tenga un rendimiento y vida útil que sean comparables a los de elementos de célula que comprenden placas de grafito mecanizadas, al tiempo que sean todavía más económicos.

55 Ahora, los solicitantes han descubierto que el uso de una calidad de aleación particular, denominada A286 según la norma ASTM, permite cumplir este requisito. También se ha desarrollado un procedimiento para fabricar placas conductoras, que también permite cumplir este requisito.

60 La calidad de aleación A286 se ha descrito en la solicitud CA-518181. Es una aleación ferrosa de tipo austenítico que contiene cromo, níquel y titanio, que se describe que tiene buena ductilidad y alta resistencia mecánica a alta temperatura, propiedades que pueden aprovecharse para la fabricación de motores de aviones expuestos a altos esfuerzos, especialmente esfuerzos térmicos. Esta aleación puede someterse a un tratamiento térmico en disolución a una temperatura próxima a 980°C (1800°F) seguido por una operación de templado, y puede endurecerse por envejecimiento. Más recientemente, se ha sugerido usar aleaciones de calidad A286 para diversas aplicaciones en el campo aeronáutico, el campo del automóvil (turbocomponentes, colectores de escape), campo de la energía (turbinas) y la industria del petróleo.

Sin embargo, según el conocimiento del solicitante, nunca se ha sugerido usar esta calidad de aleación para la fabricación de células de combustible. Resulta evidente para los solicitantes que este material tiene una baja resistencia eléctrica de superficie combinada con una buena resistencia a la corrosión y un coste económicamente compatible con el uso previsto.

5

Objeto de la invención

El objeto de la invención es por tanto, según una primera realización, el uso, para la fabricación de una placa conductora monopolar o bipolar para un elemento de célula de combustible, de al menos una aleación que comprende, en porcentajes en peso:

10

15

20

25

del 24,0 al 27,0% de níquel;
del 13,5 al 16,0% de cromo;
del 1,90 al 2,35% de titanio;
del 1,0 al 1,5% de molibdeno;
del 0,10 al 0,50% de vanadio;
como máximo el 0,08% de carbono;
como máximo el 2,0% de manganeso;
como máximo el 1,0% de silicio;
como máximo el 0,35% de aluminio;
como máximo el 0,03% de azufre; y
como máximo el 0,01% de boro,
consistiendo el resto en hierro e impurezas.

La aleación mencionada anteriormente corresponde a un acero inoxidable de calidad A286, definido mediante la referencia a la norma ASTM, también se identifica mediante la referencia S66286 según la norma UNS y 1.4943 según la norma WNr.

30

Para los fines de la presente invención, se entiende que el término "impurezas" significa elementos que están inevitablemente presentes y resultan del procedimiento para fabricar la aleación. Estas son en particular nitrógeno, fósforo, selenio, cobre, circonio, cerio y/o lantano.

35

Una aleación preferida para su uso en la presente invención contiene:

40

45

del 24,0 al 25,5% de níquel;
del 14,0 al 16,0% de cromo;
del 2,00 al 2,30% de titanio;
del 1,2 al 1,5% de molibdeno;
del 0,10 al 0,50% de vanadio;
como máximo el 0,06% de carbono;
como máximo el 2,0% de manganeso;
como máximo el 0,3% de silicio;
como máximo el 0,25% de aluminio;
como máximo el 0,01% de azufre; y
como máximo el 0,01% de boro,
consistiendo el resto en hierro e impurezas.

50

Otro objeto de la invención, según una segunda realización, es una lámina que comprende al menos una aleación tal como se definió anteriormente, caracterizada porque tiene, al menos en una de sus caras, una media aritmética de la rugosidad Sa de 0,12 μm o superior, una amplitud de altura máxima St de menos de 4 μm y, preferiblemente, un área desarrollada Sdr superior al 0,2%.

55

Dentro de la presente invención se entiende que el término "lámina" significa un producto laminado en forma de lámina, con una superficie sustancialmente plana y sección transversal sustancialmente rectangular.

La lámina que tiene estas características se definirá, posteriormente en esta memoria descriptiva, como "lámina tratada en superficie".

60

Los parámetros Sa, St y Sdr son parámetros de acabado de superficie en 3D definidos con respecto a un plano medio obtenido mediante rectificación, mediante el plano de los cuadrados medios de la superficie medida, y después mediante centrado de las alturas alrededor de la media. Pueden determinarse a partir de un registro de la topografía de superficie, que puede obtenerse en particular mediante un sensor táctil. La construcción de la topografía de superficie en 3D se logra midiendo una serie de N perfiles paralelos constituidos por M puntos,

separados uniformemente, de modo que se cubra una superficie rectangular. Se obtienen un registro de la altura z como función de la posición x en el perfil, y la posición y del perfil en la superficie.

5 Se entiende que la expresión “media aritmética de la rugosidad Sa” es la media aritmética de las desviaciones desde la media:

$$Sa = \frac{1}{a} \iint z(x,y) dx dy$$

La media aritmética de la rugosidad de la lámina según la invención es preferiblemente superior a 0,12 µm y generalmente inferior a 0,36 µm.

10 Se entiende que la expresión “amplitud de altura máxima St” es la altura total de la superficie, definida por la diferencia entre la altura del pico más alto y la profundidad del valle más profundo. Este parámetro se determina mediante extrapolación con respecto al parámetro en 2D. La amplitud de altura máxima St de la lámina según la invención es preferiblemente inferior a 4 µm y generalmente superior a 1,5 µm.

15 Se entiende que la expresión “área superficial desarrollada Sdr” es la razón del incremento en la región interfacial de una superficie con respecto a la región de prueba:

$$S_{dr} = \frac{\sum_{j=1}^{N-1} \sum_{i=1}^{M-1} A_{i,j} - (M-1)(N-1) \Delta x \Delta y}{(M-1)(N-1) \Delta x \Delta y} \times 100\%$$

20 en la que M es el número de puntos por perfil, N es el número de perfiles y A_{i,j} representa la región interfacial, definida por:

$$A_{i,j} = \frac{1}{4} \left\{ \left[\Delta y^2 + (\eta(x_i, y_j) - \eta(x_i, y_{j-1}))^2 \right]^{1/2} + \left[\Delta y^2 + (\eta(x_{i-1}, y_{j-1}) - \eta(x_{i-1}, y_j))^2 \right]^{1/2} \right\} \times \left\{ \left[\Delta x^2 + (\eta(x_i, y_j) - \eta(x_{i-1}, y_j))^2 \right]^{1/2} + \left[\Delta y^2 + (\eta(x_i, y_{j-1}) - \eta(x_{i-1}, y_{j-1}))^2 \right]^{1/2} \right\}$$

25 Una superficie perfectamente plana tendrá una Sdr del 0%. El área superficial desarrollada Sdr de la lámina según la invención es preferiblemente superior al 0,2% y generalmente inferior al 1%.

Ventajosamente, la lámina tratada en superficie mencionada anteriormente puede fabricarse mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas en sucesión:

30 (a) laminar en frío un producto semiacabado elegido de una plancha fina o una lámina laminada en caliente;

(b) recocer continuamente la lámina obtenida en la etapa (a), a una temperatura de entre 900 y 1200°C durante un tiempo que oscila desde 10 segundos hasta 30 minutos, en una atmósfera oxidante; y

35 (c) decapar la lámina recocida obtenida en la etapa (b) poniéndola en contacto con al menos un ácido mineral a una temperatura de entre 40 y 100°C.

Por tanto, el objeto de la invención también es un procedimiento para tratar en superficie una lámina basada en la aleación mencionada anteriormente, tal como se describió anteriormente.

40 Se ha demostrado que este procedimiento da como resultado, sorprendentemente, una topografía de superficie y también la formación de una capa pasiva novedosa, que son diferentes de las obtenidas mediante otros medios de acabado convencionales, tales como recocido brillante en una atmósfera reductora (H₂ o H₂/N₂), y son favorables para obtener una baja resistencia de superficie del material, deseable en la aplicación considerada.

45 Las etapas de laminado, recocido y decapado mencionadas anteriormente constituyen operaciones metalúrgicas bien conocidas por los expertos en la técnica. Por ejemplo, pueden usarse hornos de combustión para llevar a cabo el recocido en una atmósfera oxidante. En particular, es preferible mantener un contenido en oxígeno próximo al 8%.

50 El laminado en frío puede llevarse a cabo con tiras de acero inoxidable que tienen por ejemplo un espesor de entre 2 y 5 mm. Puede proceder de una plancha obtenida vertiendo aleación fundida procedente de una artesa de colada, a través de una boquilla, en un molde que tiene superficies frías, en el que el producto metálico comienza a solidificarse. Las paredes del molde pueden ser paredes de aleación de cobre o de cobre

estacionarias, o rodillos que giran en sentidos opuestos uno con respecto al otro, o correas sin fin. En una variante, la tira usada en el procedimiento anterior puede resultar de laminado en caliente de la plancha mencionada anteriormente. La tira laminada en frío puede tener por ejemplo un espesor de 0,05 mm a 1,5 mm.

5 El ácido usado en la etapa de decapado puede elegirse especialmente de ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fluorhídrico y mezclas de los mismos, preferiblemente que tienden a tener una disolución cuyo pH es igual a 2 o inferior. El ácido puede ponerse en contacto con la lámina recocida en particular pulverizando o haciendo pasar la tira a través de un recipiente de una disolución de ácido o a través de una cascada de recipientes (preferiblemente tres recipientes, tales como tanques) que contienen disoluciones de ácido idénticas o diferentes.

10 El procedimiento de tratamiento en superficie descrito anteriormente puede incluir otras etapas distintas de las mencionadas anteriormente, llevadas a cabo antes o después de cualquiera de las etapas mencionadas anteriormente, y especialmente una etapa de decapado electrolítico adicional. En general, incluye además una etapa de aclarado, preferiblemente con agua, y después de secado de la lámina decapada.

15 El objeto de la invención también es el uso de la lámina tratada en superficie descrita anteriormente, preferiblemente obtenida mediante el procedimiento mencionado anteriormente, para la fabricación de una placa conductora (ya sea de tipo monopolar o bipolar) para un elemento de célula de combustible.

20 Las láminas (ya estén tratadas en superficie o no) usadas según la invención en la fabricación de placas conductoras se someten ventajosamente a un procedimiento de conformación en frío particular que hace posible obtener las geometrías de placa óptimas para los fines del uso previsto, y en particular los perfiles de canal deseados, sin afectar a las propiedades de resistencia a la corrosión y de conductividad eléctrica de las placas.

25 El objeto de la invención también es por tanto un procedimiento para fabricar una placa conductora para un elemento de célula de combustible, que comprende el tratamiento en superficie mediante el procedimiento descrito anteriormente de una lámina que contiene una aleación tal como se definió anteriormente, incluyendo además dicho procedimiento al menos las siguientes etapas:

30 -someter dicha lámina que tiene un espesor de 0,05 a 0,5 mm, en particular de 0,1 a 0,2 mm, a una primera deformación por medio de una primera herramienta con el fin de obtener una pieza en bruto corrugada; y

35 -someter dicha pieza en bruto corrugada a una segunda deformación tangencial por medio de una segunda herramienta.

Preferiblemente, la sucesión de las deformaciones primera y segunda proporciona a la lámina un elongamiento de al menos del 25% al 35% con respecto a la longitud inicial de la lámina.

40 El objeto de la invención también es la placa así obtenida.

45 Este procedimiento puede llevarse a cabo en una prensa hidráulica o mecánica usando al menos dos herramientas de diferentes formas. En una variante, puede llevarse a cabo usando lo que se denomina una herramienta "de seguimiento" que aplica al menos dos impresiones sucesivas (aplicándose las que siguen sobre las anteriores) por ejemplo a láminas que miden 10 x 20 cm.

50 El elongamiento conferido a la lámina en este procedimiento se expresa con respecto a la longitud desarrollada inicial de la lámina, medida a lo largo de su parte central. Esto es un elongamiento medio, en la medida en que determinadas regiones de la lámina estarán más deformadas que otras.

55 Este procedimiento de conformación en frío hace posible distribuir las deformaciones experimentadas por el metal en todas las direcciones, y a lo largo del área máxima de la lámina inicial, para usar mejor la elongabilidad del metal. Esto da como resultado un perfil para los canales de gas entrante que es compatible con el funcionamiento de la célula de combustible (en particular, compacidad y vida útil satisfactorias). Además, este procedimiento hace posible conformar la lámina al conjunto, medios de sellado y conexión para las entradas y salidas de gas que se fijarán posteriormente al mismo. Debe observarse que este método no afecta a la conformación de superficie de la lámina, es decir cualquier rugosidad particular que tenga, ni afecta a su baja resistencia eléctrica. Finalmente, es un método más sencillo y económico que el hidroconformado.

60 Un objeto adicional de la invención es un elemento de célula de combustible que comprende al menos una placa conductora monopolar o bipolar que comprende al menos una aleación tal como se definió anteriormente, preferiblemente una lámina tratada en superficie o una placa conductora tal como las descritas anteriormente. Un elemento de célula de este tipo comprende de manera convencional, además de dicha placa, un ánodo, un cátodo y un electrolito, ventajosamente junto con al menos una capa de difusión. Los electrodos pueden fabricarse convencionalmente de una capa de carbono, platino o polímero que tiene por ejemplo un espesor de

65

10 a 15 μm . Un electrolito preferido consiste en una membrana polimérica de intercambio de protones que puede tener por ejemplo un espesor de 20 a 50 μm . En particular, es posible usar una capa de difusión de tipo "tejido", tal como el modelo CARBEL CL vendido por W.L. Gore & Associates, o una capa de difusión del tipo "fieltro", tal como el modelo 30BC vendido por SGL. En general, es un material poroso que contiene fibras de carbono con un diámetro de 5 a 40 μm .

Otro objeto de la invención es una célula de combustible, en particular del tipo PEMFC (célula de combustible de membrana de intercambio de protones), que contiene un elemento de célula de este tipo.

Las células de combustible según la invención pueden usarse para suministrar electricidad a un vehículo, tal como un vehículo a motor, o un medio de telecomunicación, tal como una antena de relé o un teléfono móvil.

Otro objeto de la presente invención es por tanto el uso de células de combustible tal como se definió anteriormente para suministrar electricidad a un vehículo, tal como un vehículo a motor, o un medio de telecomunicación, tal como una antena de relé o un teléfono móvil.

Descripción de las figuras

La invención se describirá ahora con referencia a las figuras adjuntas 1 a 11, en las que:

- la figura 1 ilustra el principio de funcionamiento de una célula de combustible;

- la figura 2 es una representación entramada de la superficie de una lámina de acero inoxidable fabricada mediante el procedimiento según la invención;

- la figura 3 es una representación entramada de una lámina de acero inoxidable fabricada mediante un procedimiento que implica recocer en una atmósfera reductora;

- la figura 4 ilustra la topografía de superficie, presentada mediante microscopía electrónica de barrido, de una lámina de acero inoxidable fabricada mediante el procedimiento según la invención;

- la figura 5 ilustra la topología de superficie, presentada mediante microscopía electrónica de barrido, de una lámina de acero inoxidable fabricada mediante un procedimiento que implica recocer en una atmósfera reductora;

- las figuras 6 y 7 son curvas que ilustran la resistencia de contacto de placas conductoras fabricadas de acero inoxidable que tienen diversas composiciones químicas, como función de la presión ejercida sobre la región de contacto de la placa/GDL;

- la figura 8 es una curva que ilustra la resistencia de contacto de láminas de acero inoxidable obtenidas mediante diversos procedimientos, como función de la presión ejercida sobre la región de contacto de la placa/GDL;

- la figura 9 ilustra las curvas de polarización para elementos de célula de combustible que comprenden diversos tipos de placa conductora;

- la figura 10 ilustra las curvas de polarización para elementos de célula de combustible que comprenden placas fabricadas de acero inoxidable de diferentes composiciones químicas; y

- la figura 11 ilustra una prueba de durabilidad de ciclado de tipo "generador portátil" de un elemento de célula de combustible según la invención.

La figura 1 ilustra un elemento de célula de combustible convencional. El elemento 1 de célula ilustrado contiene un electrolito 2 interpuesto entre un ánodo 3 y un cátodo 4, estando cada uno en contacto con una placa 5 de ánodo y una placa 6 de cátodo, respectivamente. La célula consiste en una pila de elementos 1 de célula, tales como el ilustrado en la figura 1, que están unidos entre sí entre dos colectores de corriente, uno de los cuales, el colector 7 de corriente, se muestra en esta figura.

La invención se entenderá más claramente tras leer los siguientes ejemplos, que se facilitan a modo de indicación pero no implican ninguna limitación.

Descripción detallada de la invención**Ejemplo 1: Fabricación de una lámina de aleación tratada en superficie según la invención**

Se fabricó una lámina tratada en superficie a partir de la aleación SUPERIMPHY[®] SY286 de Imphy Alloys, cuya composición precisa era:

el 24,43% de níquel
 el 14,79% de cromo
 el 2,14% de titanio
 el 1,46% de molibdeno
 el 0,306% de vanadio
 el 0,037 % de carbono
 el 1,71% de manganeso
 el 0,085% de silicio
 el 0,168% de aluminio
 como máximo el 0,0005% de azufre
 el 0,015% de fósforo.

Para ello, se usó una lámina laminada en caliente con un espesor de 4 mm, que se laminó en frío en varios pasos con un tratamiento de recocido intermedio entre cada paso de laminado en frío, para obtener un espesor de tira de aproximadamente 0,2 mm. Tras el último paso de laminado, se recoció la tira según la invención a 1080°C en un horno continuo de combustión abierto de 27 m de longitud a una velocidad de pasada de 20 m/min, siendo el contenido en oxígeno de la atmósfera reductora de aproximadamente el 8%. Entonces se decapó la tira obtenida haciéndola pasar a través de tres baños sucesivos:

- Baño 1: decapado electrolítico mediante polarización directa en un baño de sulfato de sodio 150 g/l a una temperatura de 75°C,

- Baño 2: decapado electrolítico en un baño de ácido nítrico 70 g/l a una temperatura de 40°C; y

- Baño 3: mezcla de ácido nítrico 100 g/l y ácido fluorhídrico 20 g/l, a una temperatura de 50°C.

La lámina obtenida tenía un espesor de 0,2 mm y una media aritmética de la rugosidad Sa de 0,23 µm. Los valores de St y Sdr calculados fueron de 2,16 µm y del 0,344%, respectivamente.

Ejemplo 2: Evaluación del acabado de superficie como función del procedimiento de fabricación de la lámina

La figura 2 ilustra el acabado de superficie de una lámina fabricada en condiciones similares a las del ejemplo 1, que parece consistir en una multitud de baches. Su superficie se caracteriza por una media aritmética de la rugosidad Sa de 0,186 µm, una amplitud de altura máxima St de 2,16 µm y un área superficial desarrollada Sdr del 0,344%. La figura 3 ilustra, para su comparación, una lámina fabricada a partir de la misma aleación SUPERIMPHY[®] SY286 mediante un procedimiento que implica una etapa de recocido en una atmósfera reductora, cuya superficie tiene una sucesión de protuberancias. La superficie de esta lámina se caracteriza además por una media aritmética de la rugosidad Sa de 0,106 µm, una amplitud de altura máxima St de 1,04 µm y un área superficial desarrollada Sdr del 0,0767%.

Además, tal como resulta evidente a partir de las figuras 4 y 5, las topografías de superficie, presentadas mediante microscopía electrónica de barrido, de la lámina según la invención y la lámina recocida en una atmósfera reductora (H₂) respectivamente, son muy diferentes.

Por tanto parece que una lámina de aleación SY286 tratada en superficie mediante el procedimiento según la invención tiene una superficie rugosa característica que no puede obtenerse mediante un procedimiento convencional de recocido en una atmósfera reductora.

Ejemplo 3: Evaluación de la resistencia eléctrica de superficie como función de la naturaleza de la aleación

La resistencia de contacto eléctrica de tres láminas de aleación tratadas en superficie, que habían recibido el mismo tratamiento de superficie, que consistían en las calidades de aleación F17TNb, A286 (aleación SY286) y 316L respectivamente, se compararon como función de la presión de montaje ejercida sobre cada una de estas láminas para unir las a una capa de difusión idéntica.

Los resultados ilustrados en la figura 6 muestran que la lámina de aleación A286 usada según la invención ofrece la menor resistencia de contacto y por tanto la mejor capacidad conductora.

Se llevó a cabo una medición similar usando láminas no tratadas en superficie de aleación SY286 y de aleación 904L, que contienen cantidades similares de níquel.

5 La figura 7 muestra que, para dos tipos diferentes de capa de difusión de gas (GDL), la resistencia de contacto obtenida con la aleación SY286 es, una vez más, la menor.

A partir de estos experimentos queda claro que la aleación usada según la invención es un mejor candidato que las aleaciones de la técnica anterior para fabricar placas conductoras para células de combustible.

10 **Ejemplo 4: Evaluación de la resistencia eléctrica de superficie como función del procedimiento de fabricación de la lámina**

15 Se comparó la resistencia de contacto eléctrica de dos láminas de aleación SY286 descritas en el ejemplo 2 como función de la presión de montaje ejercida sobre cada una de esas láminas para unir las a una capa de difusión idéntica. Tal como se muestra en la figura 8, el procedimiento de tratamiento en superficie según la invención hace posible obtener una lámina que tiene una mejor conductividad que la lámina preparada según el procedimiento convencional de recocido en hidrógeno.

20 **Ejemplo 5: Comparación del rendimiento de células basadas en diversas aleaciones**

25 Se comparó el rendimiento, concretamente la tensión de la célula como función de la densidad de corriente, diferenciándose las células de combustible unas de otras por la naturaleza química del material que constituye sus placas conductoras. Los experimentos se llevaron a cabo a una presión de aire de 1,1 bares, una presión de hidrógeno de 1,25 bares y una temperatura de célula de 60°C.

30 Tal como resulta evidente a partir de la figura 9, la placa de aleación SY286 tratada en superficie según la invención, perfilada mediante un procedimiento que incluye al menos dos etapas de conformación en frío, hace posible obtener una célula de combustible que tiene un rendimiento eléctrico próximo al de una célula basada en grafito mecanizado (sin diferencia significativa) y mejor que el de una célula basada en un material compuesto de carbono/polímero.

35 Además, la figura 10 muestra que el rendimiento eléctrico de una célula de combustible según la invención, sometido a prueba en las condiciones mencionadas anteriormente, es mejor que el de una célula fabricada a partir de placas de aleación 316L, que es la referencia.

40 **Ejemplo 6: Prueba de ciclado a largo plazo**

45 Se llevó a cabo una prueba de ciclado a largo plazo a lo largo de 500 horas con el fin de simular (en las condiciones del ejemplo 6 y con una densidad de corriente de 0,6 A/cm²) una manera de someter a esfuerzo a una célula de combustible según la invención, representativa de su uso como generador portátil.

El resultado de esta prueba, ilustrada en la figura 11, muestra la estabilidad química de la placa conductora según la invención con respecto a la oxidación en el medio de la célula de combustible. Las reducciones de rendimiento por unidad de tiempo son idénticas, dentro de la precisión de la medición, a las observadas en el caso de placas de grafito o placas de material compuesto de carbono/polímero.

REIVINDICACIONES

1. Uso, para la fabricación de una placa conductora monopolar o bipolar para un elemento de célula de combustible, de al menos una aleación que comprende, en porcentajes en peso:
- 5
- del 24,0 al 27,0% de níquel;
 del 13,5 al 16,0% de cromo;
 del 1,90 al 2,35% de titanio;
 del 1,0 al 1,5% de molibdeno;
 del 0,10 al 0,50% de vanadio;
 como máximo el 0,08% de carbono;
 como máximo el 2,0% de manganeso;
 como máximo el 1,0% de silicio;
 como máximo el 0,35% de aluminio;
 como máximo el 0,03% de azufre; y
 como máximo el 0,01% de boro,
 consistiendo el resto en hierro e impurezas.
- 10
- 15
2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque la aleación contiene:
- 20
- del 24,0 al 25,5% de níquel;
 del 14,0 al 16,0% de cromo;
 del 2,00 al 2,30% de titanio;
 del 1,2 al 1,5% de molibdeno;
 del 0,10 al 0,50% de vanadio;
 como máximo el 0,06% de carbono;
 como máximo el 2,0% de manganeso;
 como máximo el 0,3% de silicio;
 como máximo el 0,25% de aluminio;
 como máximo el 0,01% de azufre; y
 como máximo el 0,01% de boro,
 consistiendo el resto en hierro e impurezas.
- 25
- 30
3. Lámina que comprende al menos una aleación según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque tiene, al menos en una de sus caras, una media aritmética de la rugosidad Sa de 0,12 μm o superior, una amplitud de altura máxima St de menos de 4 μm y, preferiblemente, un área superficial desarrollada Sdr superior al 0,2%.
- 35
4. Procedimiento para tratar en superficie una lámina basada en una aleación según la reivindicación 1 ó 2, que comprende las siguientes etapas en sucesión:
- 40
- (a) laminar en frío un producto semiacabado elegido de una plancha fina o una lámina laminada en caliente;
- (b) recocer continuamente la lámina obtenida en la etapa (a), a una temperatura de entre 900 y 1200°C durante un tiempo que oscila desde 10 segundos hasta 30 minutos, en una atmósfera oxidante;
- 45
- y
- (c) decapar la lámina recocida obtenida en la etapa (b) poniéndola en contacto con al menos un ácido mineral a una temperatura de entre 40 y 100°C.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque incluye además una etapa de decapar electrolíticamente.
- 50
6. Procedimiento según la reivindicación 4 ó 5, caracterizado porque incluye además una etapa de aclarar, preferiblemente con agua, y después de secar la lámina decapada.
- 55
7. Lámina, caracterizada porque puede fabricarse mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6.
8. Uso de la lámina según la reivindicación 7, para la fabricación de una placa conductora para un elemento de célula de combustible.
- 60
9. Procedimiento para fabricar una placa conductora para un elemento de célula de combustible, que comprende el tratamiento en superficie de una lámina que contiene una aleación según la reivindicación 1 ó 2, según el procedimiento definido en las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado porque incluye además al menos las siguientes etapas:

- someter dicha lámina que tiene un espesor de 0,05 a 0,5 mm, en particular de 0,1 a 0,2 mm, a una primera deformación por medio de una primera herramienta con el fin de obtener una pieza en bruto corrugada; y
- 5 -someter dicha pieza en bruto corrugada a una segunda deformación tangencial por medio de una segunda herramienta.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la sucesión de las deformaciones primera y segunda proporciona a la lámina un elongamiento de al menos el 25% al 35% con respecto a la longitud inicial de la lámina.
- 10 11. Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, caracterizado porque la lámina es según la reivindicación 3 ó 7.
- 15 12. Placa conductora para un elemento de célula de combustible, caracterizada porque puede obtenerse mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11.
13. Elemento de célula de combustible que comprende al menos una placa conductora monopolar o bipolar que comprende al menos una aleación según la reivindicación 1 ó 2.
- 20 14. Elemento de célula de combustible que comprende al menos una placa conductora monopolar o bipolar que comprende una lámina según cualquiera de las reivindicaciones 3 y 7.
15. Elemento de célula de combustible que comprende al menos una placa conductora monopolar o bipolar según la reivindicación 12.
- 25 16. Célula de combustible, en particular del tipo PEMFC (célula de combustible de membrana de intercambio de protones), que contiene el elemento de célula según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15.
- 30 17. Uso de una célula de combustible según la reivindicación 16 para suministrar electricidad a un vehículo, tal como un vehículo a motor, o un medio de telecomunicación, tal como una antena de relé o un teléfono móvil.

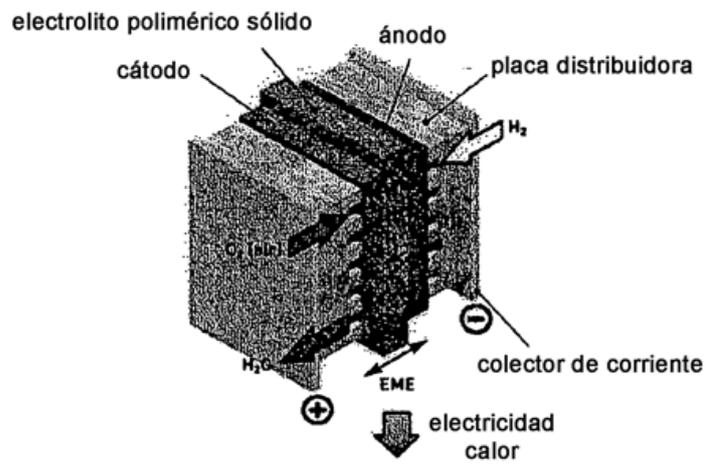


FIG. 1

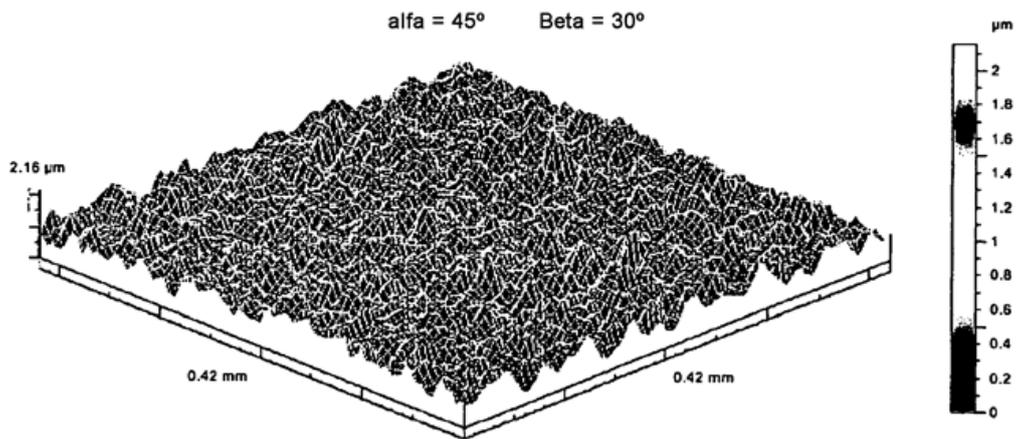


FIG. 2

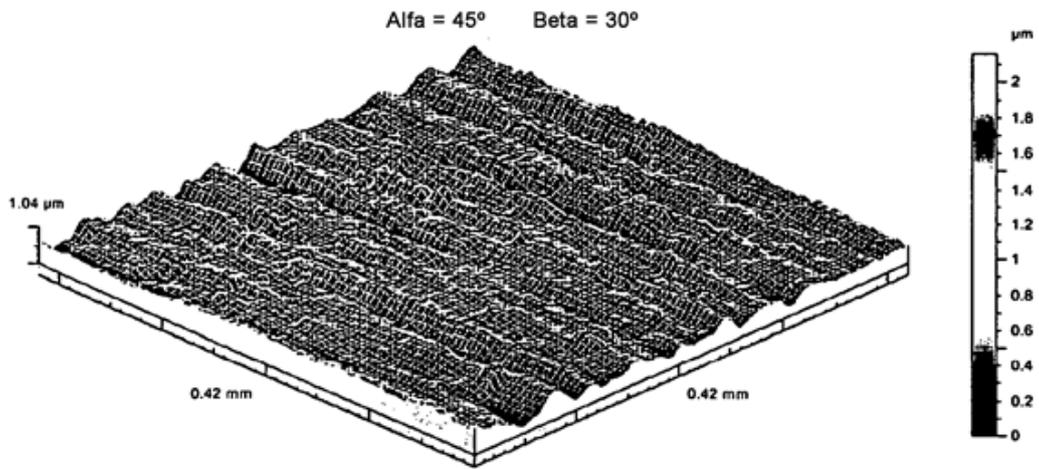


FIG. 3

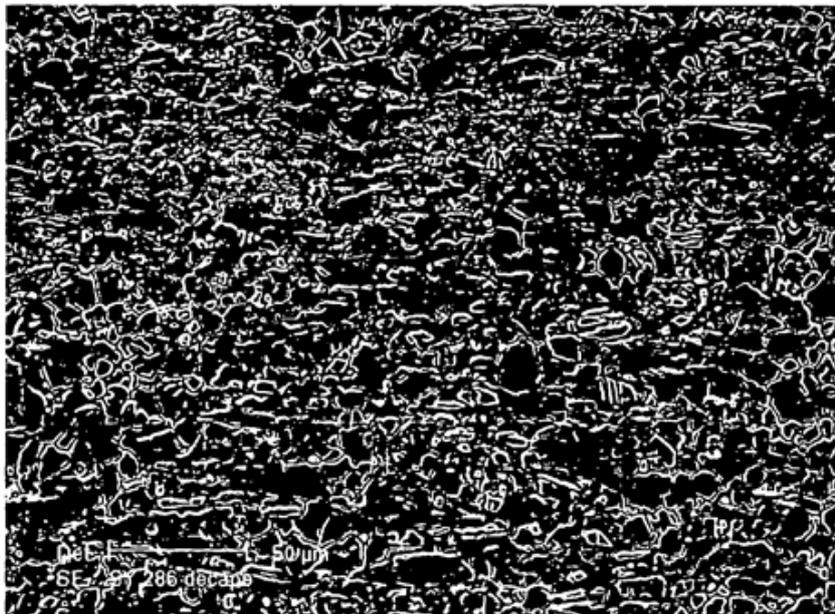


FIG. 4

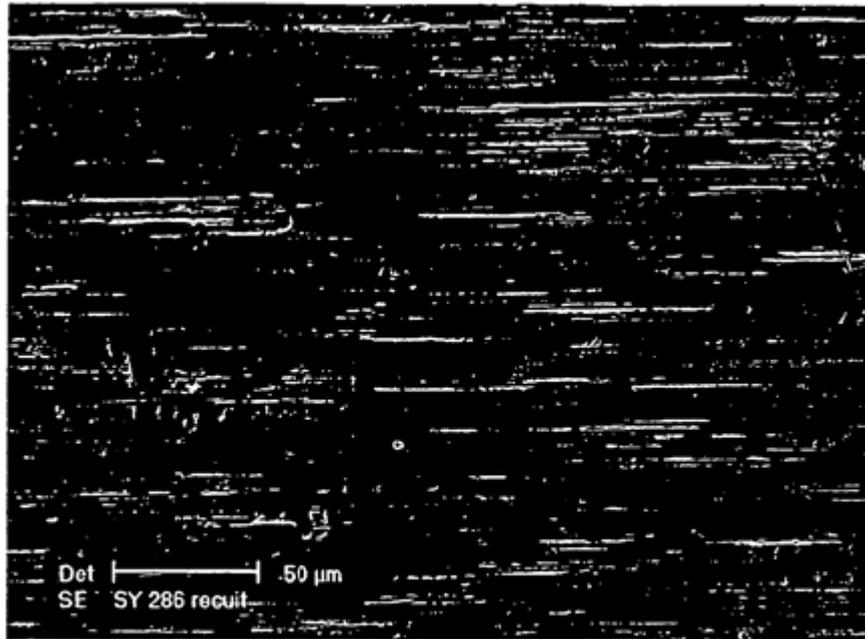


FIG. 5

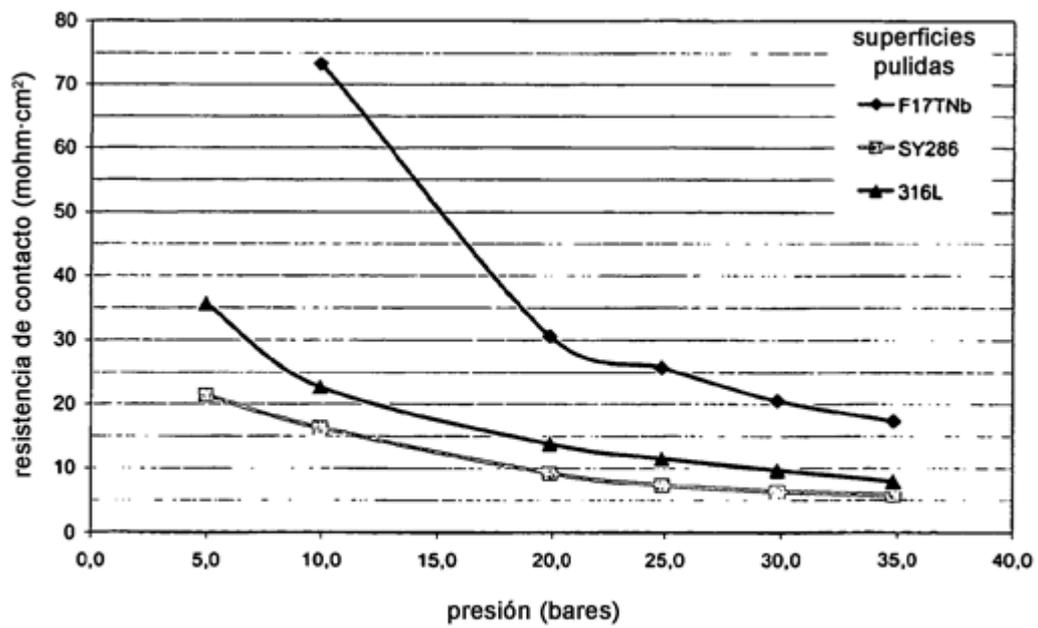


FIG. 6

Resistencia de superficie de contacto GDL/metal en función de la presión de montaje
 GDL: Carbel CL (GLD antigua)
 30 BC (GDL nueva)

Metales de superficies no tratadas (SY286 = A286)

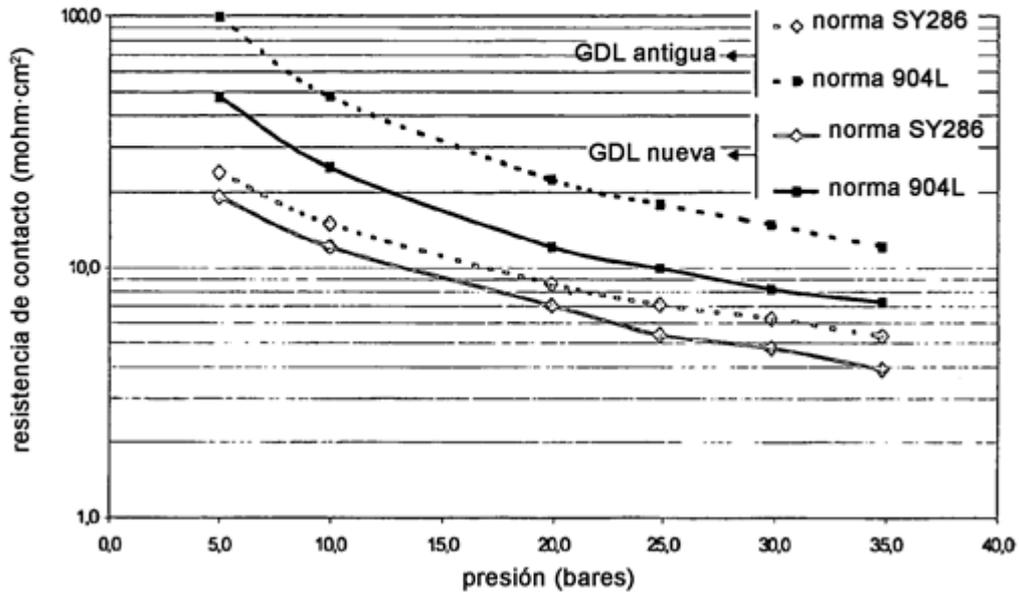


FIG. 7

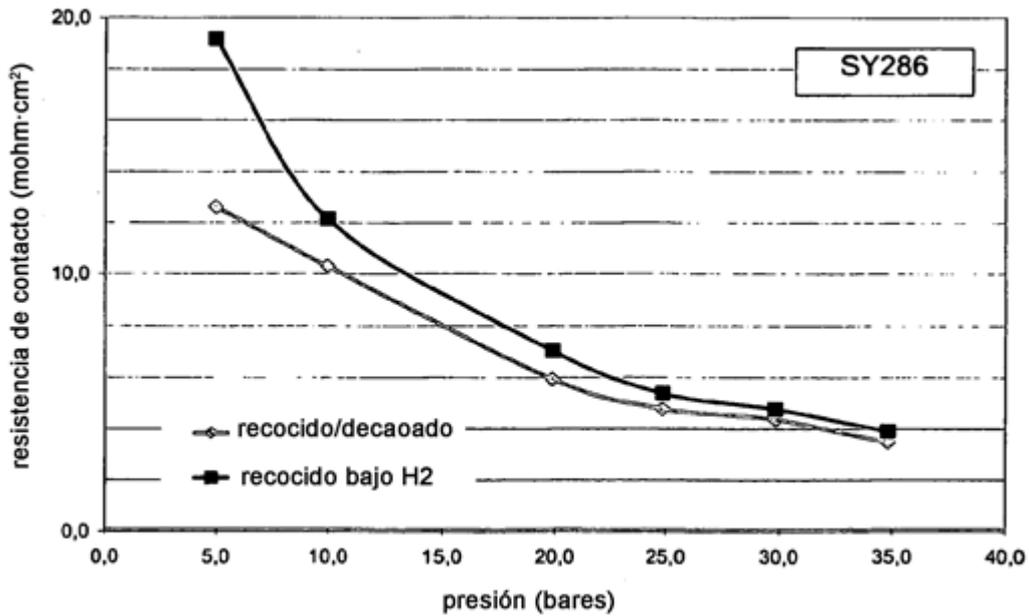


FIG. 8

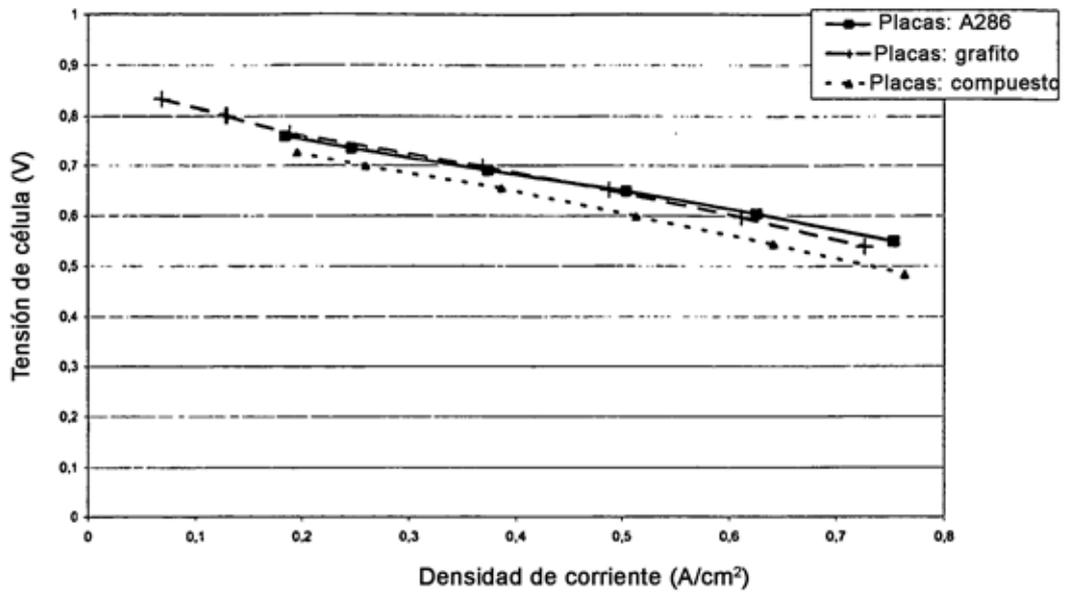


FIG. 9

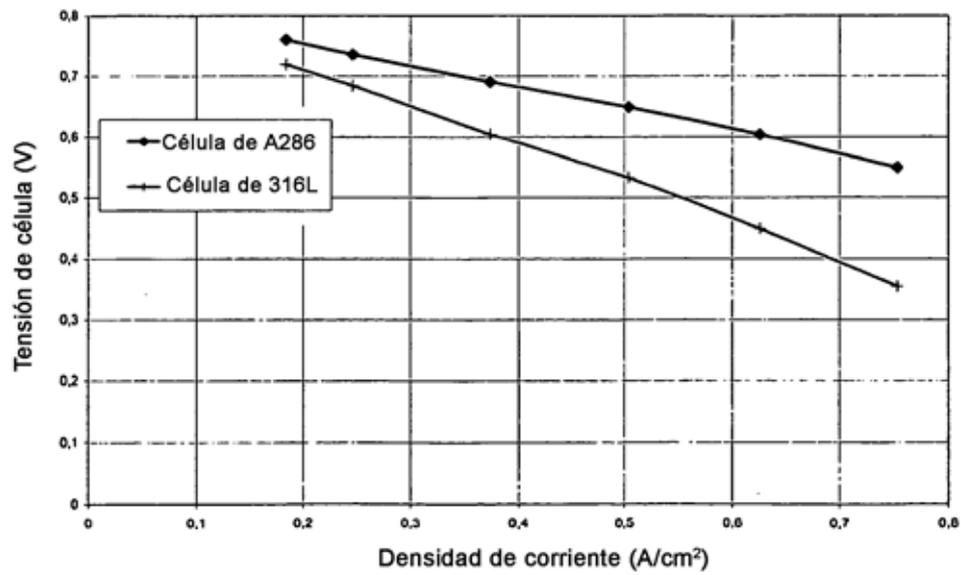


FIG. 10

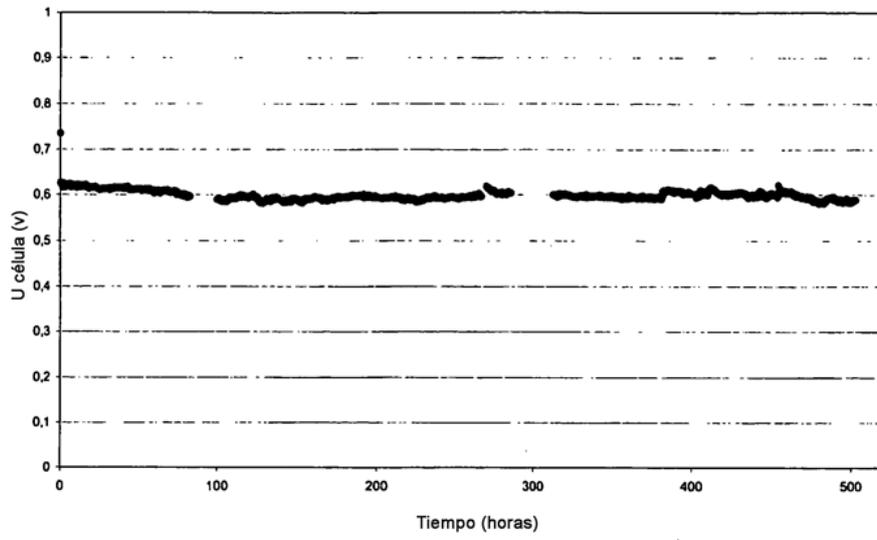


FIG. 11