



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 674**

51 Int. Cl.:

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 4/96 (2006.01)

H01B 1/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01958158 .6**

96 Fecha de presentación : **23.07.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1303886**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.04.2003**

54

Título: **Electrodo para pila combustible que utiliza un material conductor compuesto.**

30

Prioridad: **24.07.2000 FR 00 09667**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.11.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.11.2011

73

Titular/es: **Commissariat a l'Énergie Atomique et
aux Énergies Alternatives
Bâtiment D "Le Ponant"
25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72

Inventor/es: **Jousse, Franck;
Salas, Jean-Felix;
Marsacq, Didier y
Mazabraud, Philippe**

74

Agente: **De Justo Bailey, Mario**

ES 2 367 674 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

Electrodo para pila de combustible que utiliza un material conductor compuesto

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un material conductor compuesto y su procedimiento de fabricación. Se refiere también a un electrodo para una pila de combustible y un procedimiento de fabricación de un electrodo así.

10 **Estado de la técnica anterior**

Los materiales compuestos eléctricamente conductores están formados por partículas conductoras dispersas en una matriz orgánica. El umbral de conducción eléctrica, o umbral de percolación (transición del estado aislante al estado conductor), se alcanza cuando las partículas conductoras forman una red de caminos conductores conectados en todo el volumen del material compuesto.

Las partículas conductoras pueden ser metálicas, lo que presenta la ventaja de una buena conductividad eléctrica. Tienen no obstante el inconveniente de poseer una densidad elevada y de ser sensibles al entorno químico de la pila. Las partículas conductoras no metálicas son particularmente interesantes por su reducida densidad y por su resistencia química. Las cargas conductoras no metálicas más utilizadas son los productos pulverizados a base de carbono, tales como los polvos de negro de carbono o de grafito y las fibras de carbono.

Siguiendo la morfología de las partículas (relación de forma, superficie específica), el umbral de percolación se alcanza para unas proporciones de cargas de algún % en volumen para las fibras y del 20 al 30% en volumen para las esferas. Estas cargas permiten típicamente obtener unas conductividades en el volumen del material del orden de 10^{-5} a 10^{-1} S/cm. Se comprueba también que la conductividad de los materiales compuestos es muy inferior a la de las cargas utilizadas (del orden de 1000 S/cm para el grafito) aunque las proporciones de carga sean superiores al umbral de percolación. Este efecto se explica por las importantes resistencias de contacto entre partículas adyacentes. Estas resistencias están ligadas por un lado a la débil superficie de contacto entre dos partículas (resistencia de constricción) y, por otro lado, a la formación de una película aislante en la superficie de las cargas durante su dispersión en el aglomerante orgánico (resistencia túnel).

La resistencia de constricción se define por la relación $R_{cr} = \rho_i/d$ donde ρ_i representa la resistividad de la carga y d el diámetro de la superficie de contacto entre los granos. La superficie de recubrimiento de las cargas se controla por su geometría así como por sus propiedades viscoelásticas, es decir su actitud para deformarse bajo presión.

La resistencia túnel se asocia a toda película aislante que pueda recubrir la superficie de las partículas. Se puede tratar de tensio-activos adsorbidos o más simplemente de la matriz orgánica que baña las cargas una vez que están dispersas. En esta configuración, el mecanismo de conducción entre granos conductores no es óhmico sino que se efectúa por saltos electrónicos entre partículas aisladas. Debido a las débiles propiedades de transporte electrónico de los polímeros, el campo eléctrico local entre granos conductores necesario para conseguir la circulación de una corriente eléctrica en la totalidad de los cúmulos de conductores constituidos por las cargas debe ser muy importante. Prácticamente, el campo eléctrico local no es nunca suficiente para permitir un salto electrónico entre cada partícula conectada aunque aislada por una película de polímero. Solamente una reducida parte de los caminos conductores está abordado y participa realmente en la circulación de la intensidad. La conductividad macroscópica está fuertemente reducida. La resistencia túnel está definida por la relación $R_t = \rho_t/a$ donde ρ_t representa la resistividad túnel, ligada al espesor de la película y a las propiedades eléctricas de la matriz orgánica aislante y donde a cuantifica el área de contacto.

La resistencia en la interfaz entre dos partículas es la suma de las resistencias de constricción y túnel. En la gran mayoría de los casos, la resistencia túnel gobierna la conductividad macroscópica de los medios heterogéneos. En efecto, la resistencia túnel pasa de 10^{-8} a $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ cuando el espesor de la película aislante que recubre las partículas conductoras en contacto varía de 0,5 a 12 nm. Este espesor de aislamiento de algunos nanómetros corresponde básicamente a la capa de la matriz polimérica adsorbida en la superficie de las cargas durante la dispersión.

Las pilas de combustible de membrana de polímero desarrolladas actualmente hacen referencia a las placas separadoras de tipo bipolar. En un conjunto completo constituido por una sucesión de células electroquímicas, esas placas bipolares tienen como función separar los electrodos anódicos y catódicos, permitir la distribución del gas hidrógeno y oxígeno, respectivamente en el cátodo y en el ánodo, recoger la corriente eléctrica producida y en ciertos casos permitir la refrigeración de la célula.

Los materiales que constituyen esas placas separadoras bipolares deben satisfacer los siguientes criterios:

- 65 - fuertes conductividades superficiales y volumétricas, al menos superiores a 10 S/cm,
- impermeabilidad al gas hidrógeno y oxígeno,

- resistencia mecánica elevada,
- resistencia química en el entorno ácido de la célula electroquímica, una eventual degradación de los materiales de la placa bipolar no debe entrañar la contaminación de la célula electroquímica.

5 Estos materiales deben ser conformados para constituir las placas en la superficie de las que se realizan unos canales de distribución del gas. Las técnicas de aplicación y los cortes de las placas bipolares deben seguir siendo compatibles con los requerimientos de la producción automovilística.

10 Actualmente, las placas bipolares se realizan a partir de placas de grafito mecanizadas o de placas de metal embutidas y que no se puedan corroer (acero inoxidable o aluminio recubierto de titanio). Las soluciones que aplican el grafito mecanizado se han constatado costosas y difícilmente compatibles con una producción en grandes series. Las soluciones que aplican partículas metálicas conducen a unas placas relativamente pesadas.

15 Una vía de mejora es la realización de placas separadoras bipolares directamente por mezcla de composición de conductores.

Los principios generales expuestos anteriormente sugieren que la realización de materiales compuestos muy conductores necesita aplicar, mediante las técnicas clásicas de transformación de polímeros, unos materiales muy cargados de elementos conductores con el fin, por un lado, de incrementar el número de contactos entre partículas conductoras y, por otro lado, incrementar la superficie de contactos entre elementos adyacentes.

20 Estos principios han sido retomados en el marco de un desarrollo de elementos de peso reducido para pilas de combustible y han desembocado principalmente en el desarrollo de las solicitudes de patente EP-A-0 774 337, WO-A-98/12309, EP-A-0 933 825 y WO-A-98/53514.

25 La solicitud EP-A-0 774 337 describe un procedimiento de fabricación de cuerpos moldeados por extrusión de materia plástica cargada con al menos el 50% en volumen (preferiblemente entre el 65 y 90%) de elementos conductores (grafito laminar o no, fibras conductoras,...). De entrada, la mezcla de los constituyentes se realiza en un mezclador, posteriormente, después de haber sido triturado y machacado, la mezcla se extrude bajo la forma de una placa o de un tubo. Los materiales compuestos obtenidos se realizan a partir de todo tipo de cargas conductoras disponibles en el mercado.

35 El documento WO-A-98/12309 describe la realización de una apilado para pilas de combustible, que utiliza un material conductor compuesto obtenido por mezcla termocomprimida de grafito laminar y de resina fluorada (PTFE). El material compuesto obtenido por este procedimiento es no poroso y directamente moldeable por compresión. La estructura del material conductor compuesto y la naturaleza de las cargas no se optimizan para favorecer la impermeabilidad al gas así como la refrigeración de la célula. Es necesario depositar un material de barrera en la superficie para dar estanqueidad al conjunto.

40 El documento EP-A-0 933 825 describe un procedimiento de fabricación de placas separadoras para pilas de combustible a base de un aglomerante que se puede endurecer térmicamente (resina fenólica y epóxido) cargado con grafito laminar o no. La mezcla se comprime térmicamente en el molde con la geometría de las placas separadoras a realizar. La porosidad y por tanto, en primera aproximación, la impermeabilidad al gas, se optimiza favoreciendo la evacuación del agua y de los gases formados durante la reticulación. Sin embargo, una capa aislante de resina recubre la superficie de las placas y debe ser eliminada por decapado.

50 El documento WO-A-98/53514 describe un procedimiento de fabricación por termocompresión de las placas separadoras bipolares que contienen del 50 al 95% de cargas conductoras en diferentes termoplásticos. Las cargas conductoras pueden ser de grafito, de negro de carbono y de fibra de carbono. El problema de la impermeabilidad al gas se soslaya mediante la adición de un agente hidrófilo que favorece la migración del agua en los poros del material. Esta configuración favorece sobre todo la evacuación del agua producida en la pila y permite la refrigeración de la célula.

55 El documento EP-A-0 935 303 describe unos separadores bipolares que comprenden aproximadamente del 50 al 80% en volumen de grafito laminar, preferiblemente de un tamaño de partículas comprendido entre 1 y 80 μm , sin fibras conductoras, siendo el resto un aglomerante orgánico. El tamaño medio de las partículas de grafito dado en los ejemplos es de 50 μm y de 30 μm .

60 El documento EP-A-0 805 463 describe un material conductor compuesto que tiene una anisotropía planar gracias a la presencia de partículas de grafito orientadas de manera que sus planos principales son paralelos entre sí. Este material compuesto comprende entre el 40 y el 95% en volumen de partículas de grafito laminar que tienen una relación entre longitud y altura de al menos 5:1, sin fibras conductoras, siendo el resto un material termoplástico. La orientación de las partículas de grafito se realiza aplicando una presión de 1400 psi (alrededor de 96 kg/cm^2) durante el moldeo.

65 El documento WO 00/30202 describe la fabricación de placas bipolares para pilas de combustible por moldeo bajo

presión de la mezcla que comprende del 5 al 95% en peso de polvo de grafito, del 5 al 50% en peso de aglomerante orgánico y hasta el 20% en peso de fibras conductoras. El polvo de grafito presenta una granulometría comprendida entre 0,1 y 200 μm , preferiblemente entre 23 y 26 μm .

5 Descripción de la invención

La presente invención se ha concebido para solucionar los inconvenientes citados anteriormente. Permite:

- 10 - la fabricación de electrodos para pilas de combustible que comprenden unos canales de alimentación de gas sin etapas de mecanización;
- la obtención de conductividades elevadas, en particular en la superficie;
- la obtención de niveles de permeabilidad al gas hidrógeno y oxígeno muy reducidas, inferiores a las de las placas de grafito obtenidas por hidrólisis después de la mecanización;
- 15 - la obtención de propiedades mecánicas suficientes para permitir el montaje y el funcionamiento de pilas de combustible;
- la obtención de electrodos para pilas de combustible que comprenden un material conductor de peso reducido.

20 Para obtener estos resultados, los electrodos para pilas de combustible que comprenden los materiales compuestos conductores de acuerdo con la invención se realizan a partir de polvos de grafito específico, muy anisótropos e impermeables al gas hidrógeno y oxígeno, lo que asegura tanto la conductividad eléctrica como térmica paralelamente a la superficie de los productos realizados en estos materiales. Esta superficie asegura también una impermeabilidad al gas. Estos materiales compuestos comprenden unas fibras conductoras con el fin de optimizar las propiedades mecánicas y la conductividad en volumen. La formulación de estos materiales se adapta a una
25 aplicación rápida mediante una técnica de mezcla - compresión. También se pueden realizar unas placas bipolares para pilas de combustible en unos minutos.

De ese modo se puede obtener un material conductor compuesto constituido por una mezcla amasada y comprimida, comprendiendo la mezcla un polvo de grafito laminar, unas fibras conductoras y un aglomerante orgánico, comprendiendo la mezcla:

- del 40 al 90% en volumen de polvo de grafito laminar que comprende un tipo de grafito laminar formado por aglomerados de partículas de grafito ligadas y superpuestas entre sí sin presencia de aglomerante orgánico de manera que sus planos principales sean paralelos entre sí, estos aglomerados presentan
35 una anisotropía planar y tienen entre 10 μm y 1 mm de lado y entre 5 y 50 μm de espesor,
- de 0 al 25% en volumen de fibras conductoras,
- del 10 al 40% en volumen de un aglomerante orgánico.

Preferiblemente, los aglomerados del tipo de grafito laminar están formados por partículas de 5 a 20 μm de lado y de 0,1 a 5 μm de espesor.

El polvo de grafito laminar puede comprender también otro tipo de grafito laminar formado por láminas de granulometría compuesta entre 10 y 100 μm , preferiblemente, el otro tipo de grafito laminar está formado por
45 láminas de granulometría comprendida entre 20 μm y 50 μm .

Aún más preferiblemente, las fibras conductoras son unas fibras elegidas entre fibras de carbono, fibras de acero inoxidable y fibras de carbono niquelado, su longitud puede estar comprendida entre 1 y 4 mm.

El aglomerante orgánico puede ser un material termoplástico, preferiblemente del tipo fluorado como el PVDF.

50 Ventajosamente, la mezcla comprende del 70 al 85% en volumen de polvo de grafito, del 0 al 10% de fibras conductoras y del 10 al 25% de PVDF.

El procedimiento de fabricación de este material conductor compuesto comprende:

- 55 - la obtención de una mezcla que comprende del 10 al 40% en volumen de un aglomerante orgánico bajo la forma de polvo o de gránulos, del 40 al 90% en volumen de un polvo de grafito laminar que comprende un tipo de grafito laminar formado por aglomerados de partículas de grafito ligadas y superpuestas entre sí sin presencia de aglomerantes orgánicos de manera que sus planos principales sean paralelos entre sí, estos aglomerados presentan una anisotropía planar y tienen entre 10 μm y 1 mm de lado y entre 5 y 50 μm de espesor, y hasta un 25% en volumen de fibras conductoras de una longitud comprendida entre 0,5 y 10 mm,
- 60 - el amasado o la extrusión de la mezcla obtenida a una temperatura superior a la temperatura de fusión del aglomerante orgánico y que permite obtener una pasta a partir de dicha mezcla,
- 65 - la transferencia de la pasta en un molde llevado a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del

- aglomerante orgánico,
- la compresión de la pasta contenida en el moldeo para obtener el dicho material conductor compuesto.

5 En el caso en el que se proceda a la extrusión de la mezcla, la temperatura en la zona de alimentación debe estar optimizada para evitar todo riesgo de colmatado.

La transferencia de la pasta en el molde se efectúa preferiblemente por extrusión.

10 La compresión de la pasta contenida en el molde se puede efectuar por un método elegido entre la compresión uniaxial, la extrusión/transferencia, la extrusión/compresión, la inyección y la inyección/compresión. La extrusión/transferencia es un método de moldeo del tipo de compresión uniaxial, siendo transferida la materia durante el moldeo por extrusión. El molde puede estar frío o a una temperatura situada por encima de la temperatura de fusión del aglomerante orgánico para conseguir el ritmo de producción y las propiedades deseadas. Para la extrusión/compresión, se trata de mezclar los polvos en una extrusora y de transferir la materia fundida al molde, siempre por extrusión. El molde está encerrado y el material se comprime a razón de 1 a 4 toneladas/cm² como para la presión uniaxial. Para la inyección/compresión, se trata, después de la extrusión de la mezcla, de inyectar la materia fundida en el molde semiabierto. El molde se vuelve a cerrar enseguida, lo que comprime la materia. Esta técnica es preferible a la inyección clásica porque al no estar cerrado el molde inicialmente, la presión necesaria para la inyección es menor, sobre todo para las mezclas muy cargadas.

20 El tipo de grafito laminar se puede obtener por trituración, en fase sólida o en fase disuelta, seguido de un tamizado, de las hojas de grafito, estando formada una de dichas hojas de grafito por partículas de grafito cuyos planos principales son paralelos al plano de la dicha hoja. Esta trituración de las hojas de grafito puede consistir en una trituración de las hojas de grafito fabricadas por calandrado y/o laminado de grafito natural o expandido.

25 El tipo de grafito laminar se puede haber obtenido también por trituración, en fase sólida o líquida, de una masa de grafito obtenida por compresión, siendo seguida la trituración por un tamizado.

30 El tipo de grafito laminar se puede haber obtenido asimismo por medio de las etapas siguientes:

- dispersión de plaquetas de grafito exfoliadas u obtenidas por trituración de hojas de grafito en un disolvente orgánico hasta obtener una pasta homogénea,
- secado de la pasta homogénea obtenida,
- machacado de la pasta seca para obtener los aglomerados de partículas de grafito,
- 35 - tamizado de los aglomerados de partículas de grafito.

La etapa de secado se puede realizar por filtrado del disolvente seguida de una desgasificación en un recinto bajo vacío.

40 El polvo de grafito laminar puede incluir también otro tipo de grafito laminar formado por láminas de granulometría comprendida entre 10 y 100 µm.

La mezcla se puede realizar en una extrusora o en un amansador de mezcla interna del tipo Bambury.

45 Preferiblemente, la mezcla o la extrusión de la mezcla se efectúan a una temperatura comprendida entre la temperatura de fusión del aglomerante orgánico y una temperatura superior en 100°C a la citada temperatura de fusión.

50 En el caso de la extrusión de una mezcla de polvos conductores (grafito, fibras) y termoplástico, el perfil de temperatura del tornillo y de la funda se optimiza a fin de evitar el colmatado del polvo termoplástico a la entrada de la zona de alimentación de la extrusora.

55 La transferencia de la pasta se realiza en un molde que se lleva a una temperatura comprendida entre 20°C y 70°C. Esta transferencia se efectúa preferiblemente por extrusión.

La compresión de la pasta se efectúa a una presión de 0,5 a 5 toneladas/cm². La duración de la compresión está comprendida entre 1 minuto y 10 minutos. Este tipo de moldeo es similar a la extrusión/transferencia.

60 Un objeto de la invención está formado por un electrodo para una pila de combustible, que comprende unos medios que permiten la circulación de un fluido gaseoso en la superficie de al menos una de las caras principales, caracterizado porque está hecho de un material conductor compuesto constituido por una mezcla amasada y comprimida, comprendiendo la mezcla:

- del 40 al 90% en volumen de un polvo de grafito que comprende un tipo de grafito laminar formado por aglomerados de partículas de grafito ligadas y superpuestas entre ellas sin presencia de aglomerante orgánico de manera que sus planos principales sean paralelos entre sí, estos aglomerados presentan una

anisotropía planar y tienen entre 10 μm y 1 mm de lado, con una mayoría de los aglomerados entre 100 y 300 μm de lado, y entre 5 y 50 μm de espesor,

- de 0 al 25% en volumen de fibras conductoras,

- del 10 al 40% en volumen de un aglomerante orgánico,

5 habiendo seguido a los aglomerantes una compresión uniaxial de la mezcla amasada bajo una presión comprendida entre 0,5 - 5 toneladas/cm² durante un tiempo de entre 1 y 10 minutos y a una temperatura del molde de entre 20 °C y 70 °C, siendo sus planos principales paralelos entre sí y paralelos a las caras principales del electrodo.

10 Otro objeto de la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un electrodo para una pila de combustible que comprende unos medios que permiten la circulación de un fluido gaseoso por la superficie de al menos una de las caras principales, caracterizado porque comprende:

15 - la obtención de una mezcla que comprende del 10 al 40% en volumen de un aglomerante orgánico bajo la forma de polvo o de gránulos, del 40 al 90% en volumen de grafito laminar que comprende un tipo de grafito laminar formado por aglomerados de partículas de grafito ligadas y superpuestas entre sí sin presencia de aglomerante orgánico, de manera que sus planos principales sean paralelos entre sí, presentando estos aglomerados una anisotropía planar y teniendo entre 10 μm y 1 mm de lado y entre 5 y 50 μm de espesor, y hasta un 25% en volumen de fibras conductoras de una longitud comprendida entre 0,5 y 10 mm,

20 - el amasado o la extrusión de la mezcla obtenida a una temperatura superior a la temperatura de fusión del aglomerante orgánico y que permite obtener una pasta a partir de dicha mezcla,

- la transferencia de la pasta a un molde concebido para reproducir los dichos medios que permiten la circulación de un fluido gaseoso, habiendo sido llevado el molde a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del aglomerante orgánico,

25 - la compresión de la pasta contenida en el molde para obtener el dicho electrodo, provocando la compresión la orientación de los aglomerados de manera que sus planos principales sean paralelos entre sí y paralelos a las caras principales del electrodo.

30 La compresión de la pasta contenida en el molde se puede efectuar por un método elegido entre la compresión uniaxial, la extrusión/transferencia, la extrusión/compresión, la inyección y la inyección/compresión.

Breve descripción del dibujo

35 La invención se comprenderá mejor y aparecerán otras ventajas y particularidades tras la lectura de la descripción a continuación, dada a modo de ejemplo no limitativo, acompañada de la figura anexa que representa una vista parcial de una de las caras principales de un electrodo para pila de combustible de acuerdo con la presente invención.

Descripción detallada del modo de realización de la invención

40 A continuación la descripción se dirigirá a la realización de un electrodo para pila de combustible a partir de una mezcla que comprende un primer tipo de grafito laminar y un segundo tipo de grafito laminar.

45 El primer tipo de grafito posee una granulometría comprendida entre 10 y 100 μm . Preferiblemente, la granulometría media es de 23 μm . Su superficie específica está comprendida entre 6 y 25 m²/g y su conductividad es del orden de 1000 S/cm. Se puede obtener este tipo de grafito en el mercado.

50 El segundo tipo de grafito puede estar constituido por partículas que provienen de hojas de grafito previamente realizadas por calandrado de grafito expandido. La densidad de las hojas es de 1,1. La permeabilidad al helio de tales hojas es de 10⁵ cm²/s/atm. Las hojas de grafito se trituran en un disolvente para obtener los aglomerados de láminas de grafito, teniendo estos aglomerados entre 10 μm y 1 mm de lado, con una mayoría de los aglomerados entre 100 y 300 μm de lado, y entre 5 y 50 μm de espesor.

55 El segundo tipo de grafito se puede haber obtenido también a partir de plaquetas de grafito exfoliadas dispersas en un disolvente orgánico. La tasa de grafito en el disolvente está comprendida entre 10 y 50% en volumen dependiendo de las características dimensionales del grafito (reducida tasa de dilución para grafitos de gran superficie específica, alta tasa para las plaquetas de algunos m²/g de superficie específica) con el fin de obtener una pasta de reducida viscosidad. Esta mezcla se agita hasta la obtención de una dispersión homogénea. La pasta se seca a continuación por filtrado del disolvente y después por desgasificación en un recinto bajo vacío. Estas operaciones pueden ventajosamente permitir recuperar el disolvente. La pasta seca obtenida está formada por gruesos aglomerados de plaquetas de grafito, estando las plaquetas en su mayoría superpuestas, pegadas y sus planos principales están en su mayoría paralelos. Esta pasta se machaca y tamiza a continuación con el fin de obtener unos aglomerados de grafito de granulometría comprendida entre 100 μm y 1 mm.

65 El segundo tipo de grafito se puede obtener aún triturando unos materiales sólidos de grafito. La trituración se efectúa en fase sólida o líquida. El polvo obtenido se tamiza a la granulometría especificada para el segundo tipo de

grafito. Es preferible utilizar como materia prima unas masas de grafito realizadas por compresión con el fin de disponer de una estructura de partida anisótropa.

Con el fin de incrementar significativamente las propiedades mecánicas y de conductividad en volumen, puede ser necesario incorporar unas fibras conductoras en el material del electrodo. Estas fibras conductoras pueden ser unas fibras de carbono, unas fibras de acero inoxidable o unas fibras de carbono niqueladas. La longitud de las fibras conductoras puede estar comprendida entre 0,5 y 10 mm. Se utilizan preferiblemente unas fibras de una longitud comprendida entre 1 y 4 mm. Se puede asimismo unir los rendimientos en conductividad de materiales cargados con fibras conductoras y los cargados con polvo de grafito.

Los materiales compuestos cargados únicamente con fibras conductoras pueden alcanzar unos niveles de conductividad en volumen suficiente pero la resistencia de la superficie continúa elevada. Esta será incluso incrementada por la formación de una capa aislante de polímero en la superficie del material, inducida por la débil tasa de fibras incorporable en el material compuesto. Por el contrario, unos materiales fuertemente cargados con grafito laminar, obtenidos por termocompresión, presentan una resistencia en la superficie muy reducida pero una conductividad en volumen limitada. La conductividad es en este caso muy anisótropa, incluso demasiado anisótropa. De acuerdo con la invención, la mezcla de fibras conductoras y de grafito laminar permite optimizar los niveles de conductividad. Sin embargo, las mezclas sin fibras se pueden revelar interesantes para disminuir los costes.

Los aglomerantes orgánicos utilizados para asegurar la cohesión del material compuesto son principalmente del tipo termoplástico. Con el fin de satisfacer las obligaciones medioambientales en una pila de combustible del tipo PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) o DMFC (Direct Methanol Fuel Cell), se prefieren los termoplásticos del tipo fluorado, por ejemplo del PVDF o poli(fluoruro de vinilideno). Sin embargo, en función de las propiedades mecánicas y de las precauciones químicas exigidas, así como del coste aceptado, es posible utilizar todo tipo de termoplásticos o de termoendurecibles bajo la forma de gránulos, de polvo o de líquido viscoso, cuyos niveles de viscosidad en caliente en el estado "reblandecido" y su vida útil (en el caso de los termoendurecibles) permiten una realización mediante la técnica de "amasado-compresión".

Con el fin de optimizar los rendimientos en conductividad en tanto se garantiza una realización aceptable, los intervalos de tasa de carga preferenciales son los siguientes:

- Del 40 al 90% en volumen de polvo de grafito. Este polvo está formado por una mezcla de polvo G1 (primer tipo de grafito) y de polvo G2 (segundo tipo de grafito). La relación G2/G1 es tanto más elevada cuanto más se desee mejorar la impermeabilidad al gas hidrógeno y oxígeno.
- Hasta el 25% en volumen de fibras conductoras. La tasa de fibras es tanto más elevada cuanto mayor se desee alcanzar unos niveles de conductividad importantes en volumen. El coste de las fibras así como la dificultad para incorporar más del 30% en volumen de fibras limitan esta tasa de carga.
- Del 10 al 40% en volumen de resina termoplástica.

Preferiblemente, se pueden utilizar unas formulaciones en volumen en el intervalo siguiente: 70 a 85% de grafito, 0 a 10% de fibras y 10 a 25% de PVDF.

El amasado se puede realizar en una extrusora de tornillo doble o simple o en una amasadora de mezcla interna del tipo Bambury. La utilización de una estructura se adapta mejor para una producción continuada. La temperatura del amasado está comprendida entre la temperatura de fusión del aglomerante seleccionado y una temperatura superior en 100°C a esa temperatura de fusión. Esto permite por una parte reducir la viscosidad del polímero fundido y de ese modo facilitar la introducción de las cargas y, por otro lado, conservar una temperatura de mezcla superior a la temperatura de fusión para iniciar la segunda parte del procedimiento, es decir la compresión. En el caso de una amasadora por extrusión, las temperaturas a lo largo del tornillo se optimizan con el fin de evitar el colmatado de la zona de alimentación por el polvo termoplástico fundido. Al final de la fase de amasado, la mezcla es una pasta cuyo aglomerante polímero está en un estado fundido, precisando una fase de compresión con el fin, por un lado, de moldearlo bajo la forma de una placa bipolar por ejemplo y, por otro lado, de conferirle las propiedades de conductividad eléctrica y térmica anisótropas buscadas.

La mezcla cargada, todavía en el estado fundido, se transfiere del amasado hacia un molde frío para sufrir allí una compresión uniaxial. Es ventajoso efectuar la transferencia de la materia fundida hacia el molde por extrusión. Se reducen así las pérdidas caloríficas debidas a la transferencia. Esta operación puede estar unida ventajosamente a la operación precedente de amasado por extrusión. Se habla entonces de extrusión/transferencia. El molde está formado por una base y un pistón en la superficie de los que se mecanizan en negativo los canales de alimentación del gas. La temperatura del molde está comprendida entre 20°C y la temperatura de fusión del polímero. Cuanto más baja sea la temperatura más rápido y fácil será el desmoldeo, lo que permite acelerar el ritmo de producción. Por el contrario, un molde caliente favorece una resistencia de la superficie reducida. En el caso de un electrodo para una pila de combustible la temperatura del molde está comprendida entre 20°C y 70°C, es decir netamente inferior a la temperatura de fusión del polímero.

La compresión de la mezcla se efectúa bajo una presión comprendida entre 0,5 y 5 toneladas/cm² y durante un

tiempo comprendido entre 1 y 10 minutos, de acuerdo con las propiedades mecánicas y la porosidad deseadas.

Esta etapa de mezcla por compresión se puede efectuar ventajosamente tanto por inyección clásica (operación difícil a causa de la viscosidad de la materia fundida), como preferiblemente por inyección/compresión en el molde denominado semiabierto. En este caso, la materia se inyecta en el molde abierto, por lo que no necesita de una presión tan elevada como en un molde cerrado, siendo a continuación cerrado el molde por la prensa.

La figura anexa muestra, de manera parcial, una de las caras principales de un electrodo para una pila de combustible de acuerdo con la presente invención. La cara principal 2 del electrodo (o placa bipolar) 1 lleva unos acanalados 3, 4, 5 y 6 relacionados entre sí de manera que se permite la circulación de un fluido gaseoso sobre la cara 2 del electrodo.

Los materiales de acuerdo con la invención, a base de grafito G1 (primer tipo de grafito laminar), de grafito G2 (segundo tipo de grafito laminar) y de fibras conductoras, obtenidos por la técnica rápida de "amasado-compresión" se distinguen de los materiales del estado actual de la técnica por una estructura estratificada muy anisótropa. Esta estructura presenta las ventajas siguientes.

En el caso de una placa bipolar, la conductividad paralelamente a las caras principales de la placa es muy superior a la conductividad perpendicularmente a la placa. Esta propiedad es una consecuencia de la estructura en estratos del material de la placa. Por ejemplo, para unos materiales cargados con el 40 al 70% en volumen de grafito G1 y/o G2 y del 5 al 25% en volumen de fibras conductoras, la conductividad transversal obtenida varía entre 1 y 30 S/cm mientras que la conductividad longitudinal obtenida varía entre 50 y 200 S/cm.

Esta característica permite disponer de una resistencia de contacto en la superficie muy reducida para las placas bipolares. La placa bipolar obtenida directamente por moldeo, de acuerdo con la invención, puede asegurar el contacto eléctrico entre los diferentes compuestos adyacentes de una pila de combustible sin tratamiento suplementario de la superficie. Además, la importante conductividad térmica en las direcciones paralelas a la superficie de las placas permite la evacuación de las calorías hacia el exterior de la célula. Esta propiedad permite optimizar la refrigeración de la célula electroquímica.

En una estructura de PEMFC o DMFC, las placas colectoras de corriente tienen también por función separar el gas hidrógeno y oxígeno (o el aire) que circula en los canales de alimentación realizados sobre cada una de las superficies de la placa en la opción de una placa bipolar. En el caso de la presente invención, la estanqueidad de la placa a estos dos gases se asegura por la naturaleza química de los compuestos (grafito y aglomerante termoplástico principalmente) así como por la estructura estratificada del material, sin tratamiento suplementario ni inserción de material de barrera. La utilización del grafito G2 permite también alcanzar unos niveles de permeabilidad al hidrógeno 40 veces más reducidos que los de las placas de grafito fenólico pirolizado mecanizadas. Las formulaciones a base únicamente de grafito comercial G1 presentan unas permeabilidades al menos treinta veces superiores.

Entre las ventajas proporcionadas por la presente invención en comparación con la técnica anterior, se puede citar la porosidad y las propiedades mecánicas. El amasado del polímero y su compresión en el estado fundido facilitan el relleno de las porosidades en la mezcla. Esta propiedad permite por un lado mejorar la impermeabilidad al gas y, por otro lado, reforzar las propiedades mecánicas debido a una mejor cohesión entre las cargas y el aglomerante. La presencia de fibras conductoras en las formulaciones permite también optimizar las propiedades mecánicas así como la conductividad en volumen.

El aglomerante orgánico se mezcla con las cargas de grafito y fibrilares en el estado fundido. La pasta obtenida posee una densidad superior a 1,5 g/cm³ y está exenta de polvos de aglomerante de grafito. Este condicionante facilita las operaciones de transferencia en el molde.

El molde se puede utilizar en frío, lo que favorece el desmoldeo y evita las operaciones de calefacción y refrigeración del molde. La duración del moldeo es muy corta: de 1 a 10 minutos.

Con relación a los procedimientos clásicos de extrusión o de inyección, el procedimiento de la invención presenta las ventajas siguientes. La posibilidad de moldear por compresión (es decir sea por moldeo/compresión, sea por extrusión/transferencia o extrusión/compresión, sea por inyección/compresión) permite formular unos materiales con unas tasas de carga superiores al 50% en volumen de material conductor (grafito y fibras) y en particular hasta cerca del 85% en volumen. Tales mezclas no serían transformables por inyección a causa de su demasiado elevada viscosidad.

El procedimiento de acuerdo con la invención no genera tensión en la mezcla durante su transferencia al molde. En el caso de la inyección clásica, la resina se difunde inicialmente sobre las paredes del molde al comienzo de la inyección por un defecto de centrifugado parcial de las cargas debido a las importantes tensiones necesarias para transferir la mezcla muy viscosa en el molde. Esta fina capa de resina induce una resistencia de contacto en la superficie de las placas inyectadas. La técnica de "amasado-compresión" (por extrusión/transferencia,

extrusión/compresión o inyección/compresión), adaptada a unas formulaciones muy cargadas, evita la formación de una película aislante en la superficie de las placas y permite su utilización en el estado bruto tras el desmoldeo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Electrodo (1) para una pila de combustible, que comprende unos medios (3, 4, 5, 6) que permiten la circulación de un fluido gaseoso en la superficie de al menos la una (2) de sus caras principales, siendo el electrodo de un material conductor compuesto formado por una mezcla amasada y comprimida, comprendiendo la mezcla amasada:
- 10 - del 40 al 90% en volumen de polvo de grafito que comprende un tipo de grafito laminar formado por aglomerados de partículas de grafito ligadas y superpuestas entre sí sin presencia de aglomerante orgánico de manera que sus planos principales sean paralelos entre sí, estos aglomerados presentan una anisotropía planar y tienen entre 10 μm y 1 mm de lado, con una mayoría de los aglomerados entre 100 y 300 μm de lado, y entre 5 y 50 μm de espesor,
 - 15 - de 0 al 25% en volumen de fibras conductoras,
 - del 10 al 40% en volumen de un aglomerante orgánico,
- habiendo seguido los aglomerantes a la compresión uniaxial de la mezcla amasada bajo una presión comprendida entre 0,5 y 5 toneladas/cm², durante un tiempo comprendido entre 1 y 10 minutos y a una temperatura del molde de entre 20 °C y 70 °C, sus planos principales paralelos entre sí y paralelos a las caras principales del electrodo.
- 20 2. Electrodo (1) para una pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el polvo de grafito comprende igualmente otro tipo de grafito laminar formado por láminas de granulometría comprendida entre 10 y 100 μm .
- 25 3. Electrodo (1) para una pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el otro tipo de grafito laminar está formado por láminas de granulometría comprendida entre 20 y 50 μm .
- 30 4. Electrodo (1) para una pila de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los aglomerados del tipo de grafito laminar están formados por partículas de 5 a 20 μm de lado y de 0,1 a 5 μm de espesor.
- 35 5. Electrodo (1) para una pila de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las fibras conductoras son unas fibras elegidas entre las fibras de carbono, las fibras de acero inoxidable y las fibras de carbono niqueladas.
6. Electrodo (1) para una pila de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las fibras conductoras tienen una longitud comprendida entre 1 y 4 mm.
7. Electrodo (1) para una pila de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el aglomerante orgánico es una materia termoplástica.
- 40 8. Electrodo (1) para una pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque el aglomerante orgánico es una materia termoplástica de tipo fluorado.
- 45 9. Electrodo (1) para una pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque el aglomerante orgánico es de PVDF.
- 50 10. Electrodo (1) para una pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque la mezcla comprende del 70 al 85% en volumen de polvo de grafito, del 0 al 10% en volumen de fibras conductoras y del 10 al 25% en volumen de PVDF.
- 55 11. Procedimiento de fabricación de un electrodo (1) para pila de combustible que comprende unos medios (3, 4, 5, 6) que permiten la circulación de un fluido gaseoso en la superficie de al menos la una (2) de sus caras principales, que comprende:
- 60 - la obtención de una mezcla que comprende del 10 al 40% en volumen de un aglomerante orgánico bajo la forma de polvo o de gránulos, del 40 al 90% en volumen de grafito laminar que comprende un tipo de grafito laminar formado por aglomerados de partículas de grafito ligadas y superpuestas entre sí sin presencia de un aglomerante orgánico, de manera que, en los aglomerados, los planos principales sean paralelos entre sí, presentando estos aglomerados una anisotropía planar y teniendo entre 10 μm y 1 mm de lado, con una mayoría de los aglomerados entre 100 y 300 μm de lado, y entre 5 y 50 μm de espesor, y hasta un 25% en volumen de fibras conductoras de una longitud comprendida entre 0,5 y 10 mm,
 - el amasado o la extrusión de la mezcla obtenida a una temperatura superior a la temperatura de fusión del aglomerante orgánico y que permite obtener una pasta a partir de dicha mezcla,
 - la transferencia de la pasta a un molde concebido para reproducir los dichos medios que permiten la circulación de un fluido gaseoso, habiendo sido llevado el molde a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del aglomerante orgánico,
- 65

- 5 - la compresión uniaxial de la pasta contenida en el molde para obtener el dicho electrodo, bajo una presión comprendida entre 0,5 y 5 toneladas/cm², durante un tiempo comprendido entre 1 y 10 minutos y a una temperatura del molde comprendida entre 20°C y 70°C, provocando la compresión la orientación de los aglomerados de manera que sus planos principales sean paralelos entre sí y paralelos a las caras principales del electrodo.
- 10 12. Procedimiento de fabricación de un electrodo (1) para una pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque el grafito comprende igualmente otro tipo de grafito laminar formado por láminas de granulometría comprendida entre 10 y 100 µm.
- 15 13. Procedimiento de fabricación de un electrodo (1) para una pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque la compresión de la pasta contenida en el molde se efectúa por un método elegido entre la compresión uniaxial, la extrusión/transferencia, la extrusión/compresión, la inyección y la inyección/compresión.
- 20 14. Procedimiento de fabricación de un electrodo (1) para una pila de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque el tipo de grafito laminar formado por aglomerantes se obtiene por triturado, en fase sólida o en fase disuelta, seguido por un tamizado, de hojas de grafito, estando formada una dicha hoja de grafito por partículas de grafito cuyos planos principales son paralelos al plano de la dicha hoja.
- 25 15. Procedimiento de fabricación de un electrodo (1) para una pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado porque el triturado de las hojas de grafito consiste en un triturado de las hojas de grafito fabricadas por calandrado y/o laminado de grafito natural o expandido.
- 30 16. Procedimiento de fabricación de un electrodo (1) para una pila de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque el tipo de grafito laminar formado por aglomerantes se obtiene por triturado, en fase sólida o líquida, de una masa de grafito obtenida por compresión, siendo seguido el triturado por un tamizado.
- 35 17. Procedimiento de fabricación de un electrodo (1) para una pila de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque el tipo de grafito laminar formado por aglomerantes se obtiene por medio de las etapas siguientes:
- dispersión de plaquetas de grafito exfoliadas u obtenidas por trituración de hojas de grafito en un disolvente orgánico hasta obtener una pasta homogénea,
 - secado de la pasta homogénea obtenida,
 - machacado de la pasta seca para obtener unos aglomerados de partículas de grafito,
 - tamizado de los aglomerados de partículas de grafito.
- 40 18. Procedimiento de fabricación de un electrodo (1) para una pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque la etapa de secado se realiza por filtrado del disolvente seguido por una desgasificación en un recinto bajo vacío.
- 45 19. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 18, caracterizado porque el amasado se realiza en una extrusora.
- 50 20. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 18, caracterizado porque el amasado se realiza en una amasadora de mezcla interna del tipo Bambury.
21. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 20, caracterizado porque el amasado o la extrusión de la mezcla se efectúa a una temperatura comprendida entre la temperatura de fusión del aglomerante orgánico y una temperatura superior en 100°C a la dicha temperatura de fusión.

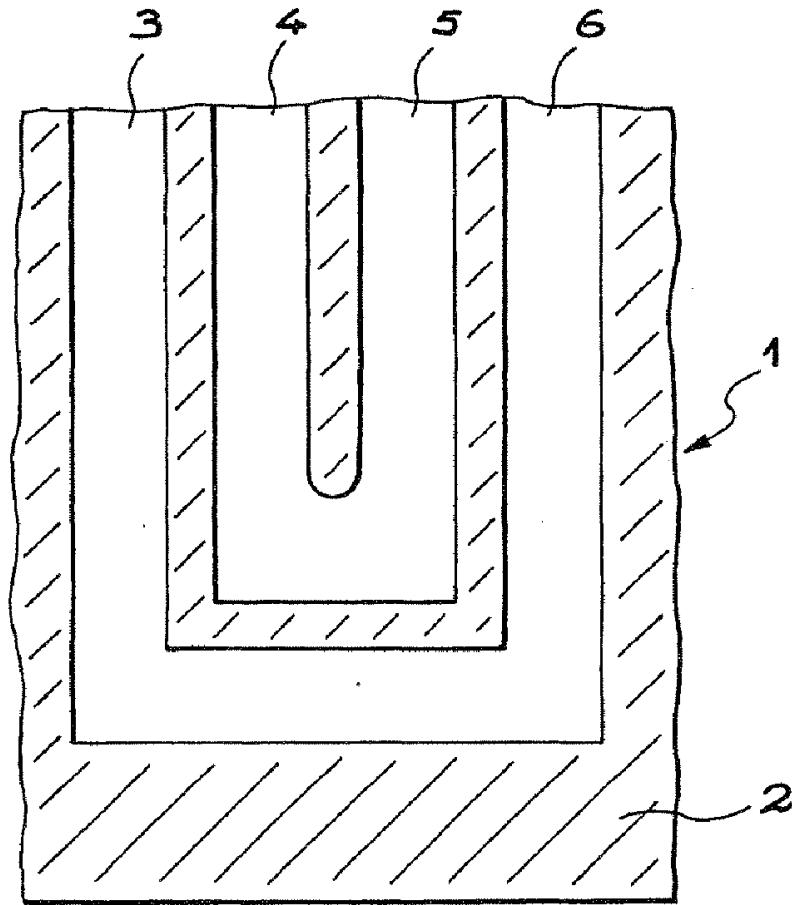


Fig. 1