

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 191**

51 Int. Cl.:
H01M 8/10 (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **00930113 .6**
96 Fecha de presentación: **14.04.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1273064**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.01.2003**

54 Título: **Artículo de grafito útil como electrodo para una pila de combustible electroquímica**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.05.2012

73 Titular/es:
GrafTech International Holdings Inc.
12900 Snow Road
Parma, OH - OHIO 44130

72 Inventor/es:
MERCURI, Robert, Angelo;
WEBER, Thomas, William y
WARDDRIP, Michael, Lee

74 Agente/Representante:
Ponti Sales, Adelaida

ES 2 381 191 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

Artículo de grafito útil como electrodo para una pila de combustible electroquímica

5 Campo técnico

[0001] La presente invención se refiere a un artículo formado por una lámina de grafito flexible con surcos que es permeable a fluidos en la dirección transversal y posee una isotropía mejorada con respecto a la conductividad térmica y eléctrica. El artículo de la presente invención resulta útil como un electrodo difusor de gas en una pila de combustible electroquímica.

Antecedentes de la invención

[0002] Los grafitos se componen de planos de capas de estructuras o redes hexagonales de átomos de carbono. Estos planos de capas de átomos de carbono dispuestos hexagonalmente son sustancialmente planos, están orientados u ordenados de forma sustancialmente paralela y son equidistantes entre sí. Las láminas o capas de átomos de carbono sustancialmente equidistantes, paralelas y planas, que normalmente se denominan planos basales, están ligadas o unidas y grupos de las mismas se configuran en cristalitas. Los grafitos altamente ordenados consisten en cristalitas de tamaño considerable: los cristalitas están altamente alineados u orientados entre sí y poseen capas de carbono bien ordenadas. En otras palabras, los grafitos altamente ordenados poseen un alto grado de orientación preferida de cristalito. Los grafitos exhiben una anisotropía debido a sus estructuras inherentes y, por consiguiente, exhiben o poseen muchas propiedades altamente direccionales, por ejemplo una conductividad térmica y eléctrica y una difusión de fluidos. En síntesis, se pueden caracterizar los grafitos como estructuras laminadas de carbono, es decir, estructuras que se componen de capas superpuestas o láminas de átomos de carbono unidas mediante fuerzas débiles de Van der Waals. A la hora de describir la estructura del grafito, normalmente se indican dos ejes o direcciones, a saber, el eje o dirección "c" y los ejes o direcciones "a". Simplificando, se puede considerar el eje o dirección "c" como la dirección perpendicular a las capas de carbono. Se pueden considerar los ejes o direcciones "a" como las direcciones paralelas a las capas de carbono o las direcciones perpendiculares a la dirección "c". Los grafitos naturales más apropiados para la fabricación de grafito flexible poseen un grado muy alto de orientación.

[0003] Como se ha indicado anteriormente, las fuerzas de unión que mantienen juntas a las capas paralelas de átomos de carbono son únicamente fuerzas débiles de Van der Waals. Se pueden tratar los grafitos de tal manera que sea posible ampliar de forma apreciable el espacio entre las capas o láminas de carbono superpuestas para proporcionar una marcada expansión en la dirección perpendicular a las capas, es decir, en la dirección "c", formando así una estructura de grafito expandida o entumecida que retiene sustancialmente el carácter laminar de las capas de carbono.

[0004] Una escama de grafito natural que se ha expandido y, más concretamente, que se ha expandido hasta alcanzar un grosor final o una dimensión de dirección "c" que es al menos aproximadamente 80 veces o más la dimensión de dirección "c" original, puede formarse sin el uso de un aglutinante en láminas cohesivas o integradas flexibles de grafito expandido, por ejemplo tejidos, papeles, tiras, cintas o similares. Se estima que es posible formar, a partir de partículas de grafito que han sido expandidas hasta alcanzar un grosor final o dimensión de dirección "c" de al menos aproximadamente 80 veces o más la dimensión de dirección "c" original, láminas flexibles integradas por compresión sin utilizar ningún material aglutinante, gracias al excelente acoplamiento o cohesión mecánicos que se consiguen entre las partículas de grafito expandidas voluminosamente.

[0005] Se ha llegado a la conclusión de que, además de flexibilidad, el material de láminas, como se ha indicado anteriormente, también posee un alto grado de anisotropía con respecto a la conductividad térmica y eléctrica y a la difusión de fluidos, comparable al material de partida de grafito natural, debido a la orientación de las partículas y capas de grafito expandidas, sustancialmente paralela a las caras opuestas de la lámina y que son el resultado de una compresión muy elevada, por ejemplo, causada por un prensado de rodillos. El material de lámina que se produce de esta manera posee una flexibilidad excelente, una buena resistencia y un grado de orientación muy elevado.

[0006] En resumen, el proceso de producir material de lámina de grafito anisotrópico sin aglutinante y flexible (por ejemplo, tejidos, papel, tiras, cintas, láminas, esteras o similares) comprende la compresión o compactación, bajo una carga predeterminada y en ausencia de un aglutinante, de las partículas de grafito expandidas que poseen una dimensión de dirección "c" equivalente a por lo menos aproximadamente 80 veces o más la de las partículas originales, con el fin de formar una lámina de grafito sustancialmente integrada, flexible y plana. Las partículas de grafito expandidas generalmente son de apariencia vermiforme o en forma de gusanos, y una vez comprimidas mantienen las propiedades de compresión y la alineación con las superficies principales opuestas de la lámina. Es posible variar la densidad y el grosor del material de lámina controlando el grado de compresión. La densidad del material de lámina puede encontrarse dentro del rango comprendido entre aproximadamente 0,08 g/cm³ y aproximadamente 2,0 g/cm³ (aproximadamente 5 libras por pie cúbico y 125 libras por pie cúbico). El material de lámina de grafito flexible exhibe un grado apreciable de anisotropía debido al alineamiento de

partículas de grafito de manera paralela a las principales superficies paralelas y opuestas de la lámina, y el grado de anisotropía aumenta cuando se prensa a rodillo el material de lámina para incrementar la densidad. En el material de lámina anisotrópico prensado a rodillo, el grosor, es decir, la dirección perpendicular a las superficies de láminas paralelas y opuestas, comprende la dirección "c", mientras que las direcciones a lo largo de la longitud y el ancho, es decir, a lo largo o paralelas a las superficies principales opuestas, comprenden las direcciones "a". Las propiedades térmicas, eléctricas y de difusión de fluidos de la lámina son muy diferentes, por varios órdenes de magnitud, para las direcciones "c" y "a".

[0007] Esta diferencia tan considerable de propiedades, que depende de la dirección, puede resultar desventajosa en algunas aplicaciones. Por ejemplo, en aplicaciones de juntas en las que se utilizan láminas de grafito flexible como material de junta y en las que, durante su uso, se mantienen firmemente sujetas entre superficies de metal, la difusión de fluidos, por ejemplo de gases o líquidos, se produce más fácilmente entre las superficies principales de la lámina de grafito flexible y de forma paralela a dichas superficies. En la mayoría de los casos, se proporcionaría un mejor rendimiento de la junta si se incrementara la resistencia al flujo del fluido paralelo a las superficies principales de la lámina de grafito (dirección "a"), incluso a costa de una resistencia reducida contra el flujo de difusión de fluido transversal a las caras principales de la lámina de grafito (dirección "c"). Por lo que respecta a las propiedades eléctricas, la resistividad de la lámina de grafito flexible anisotrópica es alta en la dirección transversal a las superficies principales (dirección "c") de la lámina de grafito flexible, y sustancialmente mucho menor en la dirección paralela a las caras principales de la lámina de grafito flexible y en la dirección entre dichas caras (dirección "a"). En aplicaciones como pilas de combustible, resultaría ventajoso reducir la resistencia eléctrica transversal a las superficies principales de la lámina de grafito flexible (dirección "c"), incluso a costa de un incremento de la resistividad eléctrica en la dirección paralela a las caras principales de la lámina de grafito flexible (dirección "a").

[0008] La presente invención está adaptada a las situaciones mencionadas anteriormente.

[0009] En la patente estadounidense nº 5.521.018 se describe una placa de campo de flujo de fluido repujada para pilas electroquímicas que comprende dos láminas de material compresible y conductor de electricidad, en el que las láminas pueden comprender hoja de grafito flexible. En WO 01/78179 A1 se describe un artículo de grafito flexible que resulta útil para la producción de un ensamblaje de electrodo de membrana que comprende un par de electrodos y una membrana de intercambio de iones ubicada entre los electrodos. Al menos uno de los electrodos está formado por una lámina de masa comprimida de partículas de grafito expandidas que poseen canales que atraviesan la lámina.

Resumen de la invención

[0010] De acuerdo con la presente invención, se suministra un artículo de grafito que comprende una masa comprimida de partículas expandidas de grafito en forma de una lámina que posee una primera y una segunda superficies principales opuestas, así como con canales transversales de fluidos que atraviesan dicha lámina entre la primera y la segunda superficies. Al menos una de las superficies cuenta con un surco abierto en su parte superior que sirve de conexión con una pluralidad de canales transversales de fluidos. Los canales transversales de fluidos que atraviesan la lámina entre la primera y la segunda superficies opuestas se forman, de manera ventajosa, al impactar mecánicamente una superficie de la lámina con el fin de desplazar grafito dentro de la lámina en una pluralidad de ubicaciones predeterminadas para proporcionar a los canales aperturas en la primera y segunda superficies opuestas. En una realización específica, las aperturas de canal transversal en una de las superficies opuestas paralelas son más pequeñas que sus aperturas respectivas en la otra superficie opuesta, por lo que el fluido a presión en contacto con la superficie opuesta que posee aperturas de canales más pequeñas se introduce en los canales respectivos a una velocidad inicial que es mayor que la velocidad del fluido que sale de sus canales respectivos, es decir, se reduce la velocidad de salida del gas. De la misma manera, el fluido a presión en contacto con la superficie opuesta que posee las aperturas de canal de mayor tamaño tiene una velocidad superior de salida del gas. La lámina con canales transversales también es impactada mecánicamente en una de sus superficies opuestas con el fin de desplazar grafito dentro de la lámina y proporcionar en la superficie del artículo un surco abierto en su parte superior, preferentemente continuo, que se conecta con una pluralidad de los canales de fluido transversales. Puede llevarse a cabo apropiadamente este impacto mecánico mediante procesos de moldeo, prensado y repujado. También se puede proporcionar un surco abierto en su parte superior mediante técnicas de grabado o grabado químico (en inglés, engraving y etching).

[0011] El artículo de la presente invención resulta útil como un electrodo permeable a fluidos, por ejemplo un electrodo difusor de gas que posee un elemento integral de difusión de gas. De acuerdo con la presente invención, se proporciona un elemento de cubierta para la superficie con surcos que adopta la forma de láminas de grafito flexible anisotrópicas prensadas con rollos y calandradas que mejoran el rendimiento de transferencia de calor del electrodo difusor de gas en las pilas de combustible electroquímicas, tal y como se describe más adelante.

Breve descripción de los dibujos

[0012]

La Figura 1 es una vista de planta de una lámina de grafito flexible permeable transversalmente que posee canales transversales de conformidad con la presente invención;

5 En la Figura 1(A) se muestra un elemento protuberante con un extremo plano utilizado en la fabricación de los canales en la lámina perforada de la Figura 1;

La Figura 2 es una vista lateral en alzado en sección de la lámina de la Figura 1;

En las Figuras 2(A), 2(B) y 2(C) se muestran diferentes configuraciones con extremos planos apropiadas para canales transversales, de conformidad con la presente invención;

10 En las Figuras 3 y 3(A) se muestra un mecanismo para la fabricación del artículo de la Figura 1;

En la Figura 4 se muestra un esbozo ampliado de una vista en alzado de partículas de grafito orientadas expandidas de material de lámina de grafito flexible;

La Figura 5 es un esbozo de una vista en alzado ampliada de un artículo formado por una lámina de grafito flexible que posee canales transversales para su uso con la presente invención;

15 La Figura 6 es una vista en planta superior de un artículo formado por el material de lámina de la Figura 1 con un surco continuo abierto en su parte superior y formado en su superficie superior de conformidad con la presente invención;

La Figura 6(A) es una vista seccional lateral en alzado del material de la Figura 6;

20 La Figura 6(B) es una vista seccional lateral en alzado del material de la Figura 1 con un surco continuo abierto en su parte superior formado en su superficie inferior de conformidad con la presente invención;

La Figura 6(C) es una vista en planta superior de una posición de la Figura 6 en la que se muestra generalmente la ubicación de las vistas seccionales de las fotografías de las Figuras 11 y 12;

La Figura 7 muestra el material de lámina de la Figura 6 con un elemento de cubierta de canales;

La Figura 8 es una vista en perspectiva parcialmente fragmentada del material de la Figura 7;

25 Las Figuras 9, 10 y 10(A) muestran un ensamblaje de electrodos permeables a fluidos que incluye el artículo de la Figura 6 de conformidad con la presente invención;

La Figura 11 es una fotografía con una ampliación de 50X (ampliación original) en la que se muestra una sección transversal de un surco abierto en su parte superior formado en un material de lámina de grafito flexible del tipo mostrado en la Figura 6; y

30 La Figura 12 es una fotografía con una ampliación de 50X (ampliación original) en la que se muestra una sección transversal en alzado lateral de un canal transversal en un surco de material de lámina flexible del tipo mostrado en la Figura 6;

Descripción detallada de la invención

35 [0013] El grafito es una forma cristalina del carbono que comprende átomos que forman enlaces covalentes en planos de capas planas con enlaces más débiles entre los planos. Al tratar las partículas de grafito, por ejemplo escamas de grafito natural, con un agente intercalante de, por ejemplo, una solución de ácido sulfúrico y nítrico, la estructura de cristal del grafito reacciona para formar un compuesto de grafito y el agente intercalante. Las partículas tratadas de grafito se denominarán en lo sucesivo "partículas de grafito intercalado". Al exponerse a altas temperaturas, las partículas de grafito intercalado incrementan sus dimensiones aproximadamente 80 o
40 más veces su volumen original, como si se tratara de un acordeón, en la dirección "c", es decir, en la dirección perpendicular a los planos cristalinos del grafito. Las partículas de grafito exfoliado son de apariencia vermiforme, y por tanto se las conoce comúnmente por el nombre de "gusanos". Estos gusanos pueden estar comprimidos conjuntamente en láminas flexibles a las que, a diferencia de las escamas de grafito originales, se puede dar forma y cortar para que adopten diferentes figuras, y que pueden contar con pequeñas aperturas transversales
45 mediante la deformación causada por un impacto mecánico.

[0014] Shane et ál., en la patente estadounidense nº 3.404.061, describen un método común para la fabricación de láminas de grafito, por ejemplo hojas de grafito flexible, cuya divulgación se incorpora al presente como referencia. En la práctica típica del método de Shane et ál. se intercalan las escamas de grafito natural mediante la dispersión de las escamas en una solución que contiene un agente oxidante, como por ejemplo, una mezcla
50 de ácido nítrico y ácido sulfúrico. La solución de intercalación contiene agentes oxidantes y otros agentes

intercalantes conocidos en el estado de la técnica. Entre los ejemplos figuran aquellos que contienen agentes oxidantes y mezclas oxidantes, como por ejemplo soluciones que contienen ácido nítrico, clorato de potasio, ácido crómico, permanganato de potasio, cromato de potasio, dicromato de potasio, ácido perclórico y similares o mezclas, como por ejemplo ácido nítrico y clorato concentrados, ácido crómico y ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido nítrico, o mezclas de un ácido orgánico fuerte (por ejemplo, ácido trifluoroacético) y un agente oxidante fuerte soluble en el ácido orgánico.

[0015] En una realización preferida, el agente intercalante es una solución de una mezcla de ácido sulfúrico, o ácido sulfúrico y ácido fosfórico, y un agente oxidante, a saber, ácido nítrico, ácido perclórico, ácido crómico, permanganato potásico, peróxido de hidrógeno, ácidos yódico o periódicos o similares. Aunque no se prefiere tanto, la solución de intercalación puede contener haluros de metal, como por ejemplo cloruro férrico y cloruro férrico mezclado con ácido sulfúrico, o un haluro, como por ejemplo bromo como una solución de bromo y ácido sulfúrico o bromo en un solvente orgánico.

[0016] Después de que se intercalan las escamas, se drena el exceso de solución de las escamas y se lavan las mismas con agua. La cantidad de solución de intercalación retenida en las escamas después del drenaje puede oscilar entre 20 y 150 partes de solución por peso por 100 partes por peso de escamas de grafito (partes por cien), y más normalmente entre aproximadamente 50 y 120 partes por cien. Alternativamente, la cantidad de la solución de intercalación puede estar limitada a entre aproximadamente 10 y aproximadamente 50 partes de solución por cien partes de grafito por peso (partes por cien), lo que permite eliminar la fase de lavado, tal y como se revela y describe en la patente estadounidense nº 4.895.713, cuya divulgación también se incorpora al presente como referencia. Al exponerse a temperaturas elevadas, por ejemplo entre aproximadamente 700 °C y 1000 °C y superiores, las partículas de grafito intercalado se expanden entre aproximadamente 80 y 1000 o más veces con respecto a su volumen original, de manera similar a un acordeón, en la dirección "c", es decir, en la dirección perpendicular a los planos cristalinos de las partículas constituyentes de grafito. Los gusanos resultantes pueden estar comprimidos conjuntamente en láminas flexibles y pueden contar con pequeñas aperturas transversales mediante la deformación causada por un impacto mecánico, como se describe más adelante.

[0017] Las láminas y hojas de grafito flexible son coherentes, dotadas de una buena fuerza de manipulación, y están adecuadamente comprimidas, por ejemplo mediante el prensado de rodillos, con un grosor de 0,0076 cm a 0,38 cm (0,003 a 0,15 pulgadas) y una densidad de 0,1 a 1,5 g/cm³. Se pueden mezclar aproximadamente desde entre 1,5% y 30% por peso de aditivos cerámicos con las escamas de grafito intercalado, tal y como se describe en la patente estadounidense nº 5.902.762 (que se incorpora al presente como referencia) para proporcionar una impregnación mejorada de resina en el producto final de grafito flexible. Entre los aditivos figuran partículas de fibra cerámica que poseen una longitud de entre 0,15 mm y 1,5 mm. El ancho de las partículas debe oscilar entre 0,04 mm y 0,004 mm. Las partículas de fibra cerámica no son reactivas ni adherentes al grafito y son estables a temperaturas de hasta 1093 °C (2000 °F), y preferentemente hasta 1371 °C (2500 °F). Las partículas adecuadas de fibra cerámica están compuestas de fibras de vidrio de sílice maceradas, fibras de grafito y carbono, fibras de circona, nitruro de boro, carburo de silicio y magnesita, fibras minerales naturales como fibras de metasilicato de calcio, fibras de silicato de aluminio y calcio, fibras de óxido de aluminio y similares.

[0018] Por lo que respecta a la Figura 1 y a la Figura 2, se muestra en 10 una masa comprimida de partículas de grafito expandido que adoptan la forma de una lámina de grafito flexible. Se proporcionan canales 20 para la lámina de grafito flexible 10, los cuales preferentemente poseen laterales lisos, tal y como se indica en 67 en las Figuras 5 y 8, y que pasan entre las superficies opuestas y paralelas 30 y 40 de la lámina de grafito flexible 10. Los canales 20 preferentemente tienen aperturas 50 en una de las superficies opuestas 30 que son más grandes que las aperturas 60 en la otra superficie opuesta 40. Los canales 20 pueden tener diferentes configuraciones, tal y como se muestra en 20' - 20''' en las Figuras 2(A), 2(B) y 2(C), las cuales se forman utilizando elementos protuberantes con extremos planos de diferentes formas, como se muestra en 75, 175, 275 y 375 en las Figuras 1(A) y 2(A), 2(B) y 2(C), apropiadamente formados de metal, por ejemplo acero, y formando parte integral y extendiéndose desde el rodillo de prensado 70 del dispositivo de impacto mostrado en la Figura 3. Los extremos planos lisos de los elementos protuberantes, mostrados en 77, 177, 277 y 377, la superficie lisa de contacto 73 del rodillo 70, y la superficie lisa de contacto 78 del rodillo 72 (o alternativamente una placa de metal plano 79), garantizan la deformación y el desplazamiento del grafito dentro de la lámina de grafito flexible, es decir, preferentemente no existen bordes ásperos o irregulares ni se generan desechos como consecuencia del impacto que da forma a los canales. Los elementos protuberantes preferidos poseen una sección transversal decreciente en la dirección opuesta a la del rodillo de prensado 70 con el fin de proporcionar aperturas de canal más grandes en el lateral de la lámina que recibe el impacto inicial. El desarrollo de superficies lisas y sin obstrucciones 63 alrededor de las aperturas de canales 60 permite el libre flujo de fluido hacia el interior y a través de canales 20 con laterales lisos en 67.

[0019] En un modo de realización preferido, las aperturas [en] una de las superficies opuestas son más grandes que las aperturas de canal en la otra superficie opuesta, por ejemplo, desde 1 a 200 veces más grande en área, y son consecuencia del uso de elementos protuberantes con laterales que convergen, como se muestra en 76, 276 y 376. Los canales 20 se forman en la lámina de grafito flexible 10 en una pluralidad de ubicaciones

predeterminadas mediante el impacto mecánico en las ubicaciones predeterminadas de la lámina 10 utilizando un mecanismo como el que se muestra en la Figura 3, el cual comprende un par de rodillos de acero 70 y 72. Uno de los rodillos posee protuberancias en forma de pirámide truncada, es decir con forma de prisma y con extremos planos 75, que impactan en la superficie 30 de la lámina de grafito flexible 10 para desplazar el grafito y penetrar en la lámina 10 con el fin de formar canales abiertos 20. En la práctica, se pueden proporcionar ambos rodillos 70 y 72 con protuberancias "desalineadas", y se puede utilizar una placa de metal plana 79 en lugar del rodillo con superficie lisa 72. La Figura 4 es un boceto ampliado de una lámina de grafito flexible 110 en el que se muestra una orientación típica de partículas de grafito expandidas y comprimidas 80 que se encuentran en una posición sustancialmente paralela a las superficies opuestas 130 y 140. Esta orientación de las partículas de grafito expandidas 80 tiene como resultado propiedades anisotrópicas en las láminas de grafito flexible; es decir, la conductividad eléctrica y la conductividad térmica de la lámina son sustancialmente más bajas en la dirección transversal a las superficies opuestas 130 y 140 (dirección "c") que en la dirección (dirección "a") paralela a las superficies opuestas 130 y 140. Cuando se impacta en la lámina de grafito flexible 10 con el fin de formar canales 20, como se ilustra en la Figura 3, el grafito es desplazado dentro de la lámina de grafito flexible 10 por protuberancias 75 con extremos planos en 77 para apartar el grafito a medida que este se desplaza y ubica contra la superficie lisa 73 del rodillo 70 con el fin de perturbar y deformar la orientación paralela de partículas de grafito expandidas 80, tal y como se muestra en 800 en la Figura 5. Esta zona de 800, adyacente a los canales 20, muestra la perturbación de la orientación paralela en una orientación oblicua y no paralela, y es observable ópticamente en ampliaciones de 100X y en ampliaciones superiores. De hecho, el grafito desplazado es moldeado a troquel por los laterales 76 de las protuberancias adyacentes 75 y la superficie lisa 73 del rodillo 70, tal y como se ilustra en la Figura 5. De esta forma se reduce la anisotropía en la lámina de grafito flexible 10, incrementando así la conductividad eléctrica y térmica de la lámina 10 en la dirección transversal a las superficies opuestas 30 y 40. Se obtiene un efecto similar con protuberancias frusto-cónicas, de laterales paralelos, en forma de espigas y con extremos planos 275 y 175.

[0020] En la práctica de la presente invención, y haciendo referencia a las Figuras 6 y 6(A), se proporcionan a una lámina de grafito flexible permeable al gas 10 que posee canales transversales 20, como se muestra en la Figura 1, un surco abierto y continuo 300, una entrada de fluidos 303 y una salida de fluidos 305 en su superficie superior 30 con el fin de constituir un electrodo difusor de gas 610. En la Figura 6(B) se muestra una configuración alternativa en la que se proporciona el surco abierto 300 en la superficie opuesta 40. El surco 300 de la presente invención se forma adecuadamente al presionar un troquel de metal duro sobre un material de lámina de grafito flexible del tipo mostrado en la Figura 2, es decir, una lámina de grafito flexible con canales transversales 20 que la atraviesan entre la superficie 30 y la superficie 40. El troquel forma un surco abierto continuo 300 en la superficie que entra en contacto con el troquel y, para una lámina de grafito flexible con un grosor comprendido entre 0,015 cm y 0,318 cm (0,006 pulgadas y 0,125 pulgadas), tiene apropiadamente una profundidad comprendida entre 0,0076 cm y 0,292 cm (0,003 pulgadas y 0,115 pulgadas) y una anchura comprendida entre 0,051 cm y 0,635 cm (0,020 pulgadas y 0,250 pulgadas), separadas por partes alzadas con una anchura comprendida entre 0,025 cm y 0,152 cm (0,010 pulgadas y 0,060 pulgadas).

[0021] El dispositivo mostrado en las Figuras 7 y 8 es un electrodo 630 que adopta la forma de una combinación de un cuerpo de grafito flexible con surcos y permeable al gas 610 dotado de un elemento de cubierta de grafito flexible 310.

[0022] El elemento de cubierta 310 mostrado en las Figuras 7 y 8 es una lámina de grafito flexible delgada con un grosor comprendido entre 0,0076 cm y 0,025 cm (0,003 pulgadas y 0,010 pulgadas) que ha sido prensada a rodillo y calandrada hasta alcanzar una densidad relativamente alta, por ejemplo comprendida entre 0,9 y 1,5 g/cm³. La lámina prensada a rodillo y calandrada 310 posee un muy alto grado de anisotropía con respecto a la conductividad térmica. La conductividad térmica en direcciones en el plano de la lámina de grafito flexible (dirección "a") es normalmente de 30 a 70 veces mayor que la conductividad térmica en la dirección a través de la lámina de grafito flexible (dirección "c"). Por consiguiente, el calor generado en la pila de combustible 500 mostrada en las Figuras 9, 10, 10(A), por ejemplo en el catalizador 603, debido al flujo de corriente eléctrica, es conducido a través del electrodo difusor de gas 610 al elemento de cubierta de la lámina de grafito flexible contigua y lindante 310 y después es conducido rápidamente, de forma paralela a las superficies opuestas 311 y 314 de la lámina de grafito 310, debido a la alta conductividad térmica en esta dirección ("a"), a los bordes 312 del elemento de cubierta de la lámina de grafito flexible 310, donde el calor puede disiparse fácilmente por convección. Por consiguiente, de esta forma se reduce al mínimo la necesidad de incorporar pilas o elementos más fríos a una pila de pilas de combustible.

[0023] Con el fin de lograr una unión óptima entre el elemento de cubierta de la lámina de grafito flexible 310 y el electrodo difusor de gas 610, se impregna el elemento de cubierta de la lámina de grafito 310 con una resina termoendurecible (por ejemplo, mediante la inmersión en una solución de resina fenólica modificada en alcohol) y se coloca la resina que contiene la lámina de grafito flexible 30 en contacto con la parte alzada 400 de la superficie con surcos 30 o 40 del electrodo difusor de gas 610, calentándose a continuación para curar la resina y formar una unión 410 en las zonas 400 de la superficie con surcos. Esta acción se realiza fácilmente al colocar el elemento de cubierta impregnado con resina 310 en una superficie plana de metal y presionando ligeramente el electrodo difusor de gas 610 contra el elemento de cubierta impregnado con resina 310, mientras que se calienta a la vez el elemento de cubierta 310 a una temperatura suficiente para curar la resina y llevar a cabo la

unión, normalmente a una temperatura comprendida entre 170 °C y 400 °C. Alternativamente, la unión se puede lograr mediante el recubrimiento de las partes alzadas 400 de la superficie con surcos formada por troquel de la capa de difusión de gas con una resina similar y uniendo y curando el elemento de cubierta en su lugar, tal y como se ha descrito anteriormente.

5 [0024] La Figura 9, la Figura 10 y la Figura 10(A) muestran, de manera esquemática, los elementos básicos de una pila de combustible electroquímica 500. En las patentes estadounidenses n° 4.988.583 y n° 5.300.370 y en PCT WO 95/16287 (15 de junio de 1995), incorporadas al presente como referencia, se divulga información más exhaustiva al respecto.

10 [0025] Por lo que respecta a la Figura 9, la Figura 10 y la Figura 10(A), la pila de combustible (indicada generalmente por el numeral 500 comprende un electrolito en forma de un plástico, por ejemplo un catalizador de membrana de intercambio de iones de polímero sólido 550 revestido en las superficies 601 y 603, por ejemplo revestido con platino 600, tal y como se muestra en la Figura 10(A), y una lámina de grafito flexible con superficie con surcos y perforada 610 en combinación con el elemento de cubierta 310. Se hace circular el combustible a presión a través de los surcos 300 del electrodo difusor de gas 610 y se hace circular el oxidante a presión a
15 través de los surcos 1300 del electrodo difusor de gas 1610. Durante su funcionamiento, el electrodo difusor de gas 610 se convierte en un ánodo y el electrodo difusor de gas 1610 se convierte en un cátodo, con el resultado de que se genera un potencial eléctrico, es decir, un voltaje, entre el ánodo 610 y el cátodo 1610. La pila de combustible electroquímica descrita anteriormente se combina con otras en una pila de pilas de combustible para generar corriente eléctrica y proporcionar el nivel deseado de energía eléctrica, tal y como se describe en la
20 patente estadounidense n° 5.300.370 anteriormente mencionada.

[0026] Durante el funcionamiento de la pila de combustible 500, los electrodos 610 y 1610 son porosos a los fluidos de combustible y oxidantes, por ejemplo hidrógeno y oxígeno, adyacentes a la membrana de intercambio de iones con el fin de permitir que estos componentes pasen fácilmente desde los surcos 300 y canales 20 de superficie y entren en contacto con el catalizador 600, como se muestra en la Figura 10(A), permitiendo a los
25 protones derivados del hidrógeno migrar a través de la membrana de intercambio de iones 550. En los electrodos permeables al gas 610 y 1610 de la presente invención se colocan los canales transversales 20 adyacentes a los surcos de superficie 300 y 1300 del electrodo 610 y 1610, de manera que el gas a presión procedente de los surcos de superficie 300 y 1300 pasa a través, sale por los canales 20 y entra en contacto con el catalizador 600.

[0027] La Figura 11 es una fotografía (ampliación original de 50X) en la que se muestra la sección transversal de un surco 300 en la lámina de grafito flexible 10. Los canales transversales 20, mostrados en la sección transversal de la fotografía 50X de la Figura 12, no aparecen en la Figura 11, ya que la sección transversal de la
30 Figura 11 fue tomada entre los canales 20. De manera similar, el surco 300 no aparece en la Figura 12. La Figura 12 muestra en 800 la interrupción de la orientación original en paralelo de las partículas de grafito expandido comprimidas. En la Figura 6(C) se ilustra la ubicación general de las secciones transversales en las muestras de prueba de las Figuras 11 y 12. Las partes alzadas 400' en la Figura 11 son más estrechas que las partes alzadas 400 mostradas en el dibujo de la Figura 6(C).

[0028] Se puede apreciar que los artículos de las Figuras 6, 6(A) y 6(B) y el material mostrado en las fotografías de las Figuras 11 y 12 poseen una conductividad térmica y eléctrica incrementada en la dirección transversal a las superficies paralelas y planares 30 y 40 opuestas, en comparación con la conductividad térmica y eléctrica en la dirección transversal a las superficies 130 y 140 del material del estado anterior de la técnica mostrado en la
40 Figura 4, en la que no se pueden detectar ópticamente las partículas del grafito natural expandido no alineadas con las superficies planares opuestas.

[0029] Una muestra de una lámina de grafito flexible con un grosor de 0,025 cm (0,01 pulgadas) y una densidad de 0,3 g/cm³, representativa de la Figura 4, fue impactada mecánicamente para proporcionar canales transversales de tamaño diferente y también un surco abierto en su parte superior en la lámina de grafito flexible.
45 Se imprimieron los surcos con cargas de 172 y 259 bares (2500 y 3750 libras por pulgada cuadrada) para proporcionar una profundidad y definición crecientes a los surcos y partes alzadas, respectivamente. Se midió la permeabilidad transversal al gas de las muestras de láminas de grafito flexible con surcos y canales transversales, de conformidad con la presente invención, utilizando un medidor Gurley Modelo 4118 para la
50 Medición de Permeabilidad a Gas.

[0030] Se sometieron a prueba muestras de láminas de grafito flexible con surcos y canales transversales, de conformidad con la presente invención, y una muestra de referencia sin surcos, al colocarlas en la apertura inferior (0,95 cm (3/8 de pulgada) de diámetro) de un cilindro vertical (7,62 cm (3 pulgadas) de diámetro en sección transversal). Se llenó el cilindro con 300 cm³ de aire y se colocó un pistón cargado (142 g. (5 onzas)) en la parte superior del cilindro. Se midió la tasa de flujo de gas a través de las muestras como una función del
55 tiempo de descenso del pistón. A continuación se presentan los resultados en la siguiente tabla.

Lámina de grafito flexible

(originariamente 0,020 cm (0,008 pulgadas) de grosor; densidad = 0,5 g/cm³)

[0031]

Muestras de prueba 186 canales por cm²(1.200 canales por pulgada cuadrada) 186 canales por cm²(1.200 canales por pulgada cuadrada) 186 canales por cm²(1.200 canales por pulgada cuadrada)

Sin surcos Surco impreso a 172 bares (2500 psi) Surco impreso a 259 bares (3750 psi)

5 Velocidad de difusión –Segundos 3,8 12,8 18,4

10 [0032] En la presente invención, para una lámina de grafito flexible con un grosor comprendido entre aproximadamente 0,0076 cm y 0,0381 cm (0,003 pulgadas y 0,015 pulgadas) adyacente a los canales, y con una densidad de aproximadamente 0,5 a 1,5 gramos por centímetro cúbico, la densidad (o recuento) de canales preferida está comprendida entre aproximadamente 153 y 459 canales por cm² (1.000 y 3.000 canales por pulgada cuadrada), y el tamaño de canal preferido es un canal en el que la relación entre el área de la apertura más grande de canal y la más pequeña es de aproximadamente 50:1 a 150:1.; el surco abierto en su parte superior posee una anchura comprendida preferentemente entre aproximadamente 0,020 y 0,125 [sic] y al menos aproximadamente la mitad del grosor de la lámina.

15 [0033] En la práctica de la presente invención, en ocasiones la lámina de grafito flexible puede ser tratada de forma ventajosa con resina, y la resina absorbida, después del curado, aumenta la resistencia a la humedad y la fuerza de manipulación, es decir, la rigidez de la lámina de grafito flexible. Preferentemente, el contenido de resina adecuado es de un 20% a un 30% por peso, y se considera apropiado hasta un 60% por peso.

20 [0034] Las ventajas específicas de la presente invención, cuando se usa en una pila de combustible, consisten en una elevada disipación térmica en la periferia del electrodo, lo que reduce al mínimo la necesidad de elementos de enfriamiento en la pila, así como la provisión de un electrodo relativamente delgado y la eliminación de la necesidad de una o ambas placas de campo de flujo.

25 [0035] La descripción anterior tiene como objetivo permitir a una persona con experiencia en este campo poner en práctica esta invención. No tiene como objetivo detallar todas las posibles variaciones y modificaciones que serán aparentes para un experto al leer la descripción. Sin embargo, sí que se tiene como objetivo que todas las mencionadas modificaciones y variaciones se incluyan en el ámbito de la invención definido por las reivindicaciones que se muestran a continuación. Estas reivindicaciones tienen como objetivo abarcar los elementos y pasos indicados en cualquier configuración o secuencia que resulten eficaces para satisfacer los objetivos de la invención, a menos que se indique específicamente lo contrario en el contexto.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo de grafito que comprende una masa comprimida de partículas expandidas de grafito en forma de una lámina que posee una primera y una segunda superficies opuestas; la lámina posee una pluralidad de canales transversales de fluidos que atraviesan la misma entre su primera y su segunda superficies opuestas; una de las superficies opuestas cuenta con un surco abierto formado en la misma que se comunica con una pluralidad de los canales transversales de fluidos, y en el que el surco abierto está provisto de una cubierta que adopta la forma de una lámina de grafito flexible anisotrópica unida a la superficie en la que se forma el surco.
2. El artículo de la reivindicación 1, en el que los canales se forman al impactar mecánicamente la primera superficie de la lámina en una pluralidad de ubicaciones con el fin de desplazar el grafito dentro de la lámina en dichas ubicaciones y proporcionar a los canales aperturas en la primera y segunda superficies opuestas.
3. El artículo de la reivindicación 1, en el que el surco abierto está provisto de una cubierta en forma de lámina de grafito flexible prensada con rodillos y calandrada unida a la superficie en la que se forma el surco.
4. El artículo de la reivindicación 1, en el que se forma el surco abierto al impactar mecánicamente una superficie de la lámina con el fin de desplazar el grafito dentro de la lámina.
5. Un electrodo que comprende el artículo de grafito de la reivindicación 1.
6. El electrodo de la reivindicación 5, en el que los canales se forman al impactar mecánicamente la primera superficie de la mencionada lámina en una pluralidad de ubicaciones con el fin de desplazar el grafito dentro de la lámina y proporcionar a los canales aperturas en la primera y segunda superficies opuestas.
7. El electrodo de la reivindicación 5, en el que los canales se forman al impactar mecánicamente la primera superficie de la lámina en una pluralidad de ubicaciones con el fin de desplazar el grafito dentro de la lámina en dichas ubicaciones y proporcionar a los canales aperturas en la primera y segunda superficies opuestas.
8. El electrodo de la reivindicación 5, en el que el surco abierto está provisto de una cubierta en forma de una lámina de grafito flexible unida a la superficie en la que se forma el surco.
9. El electrodo de la reivindicación 8, en el que el surco abierto está provisto de una cubierta en forma de una lámina de grafito flexible prensada con rodillos y calandrada unida a la superficie en la que se forma el surco.
10. El electrodo de la reivindicación 5, en el que el surco abierto se forma al impactar mecánicamente una superficie de la lámina con el fin de desplazar el grafito dentro de la lámina.

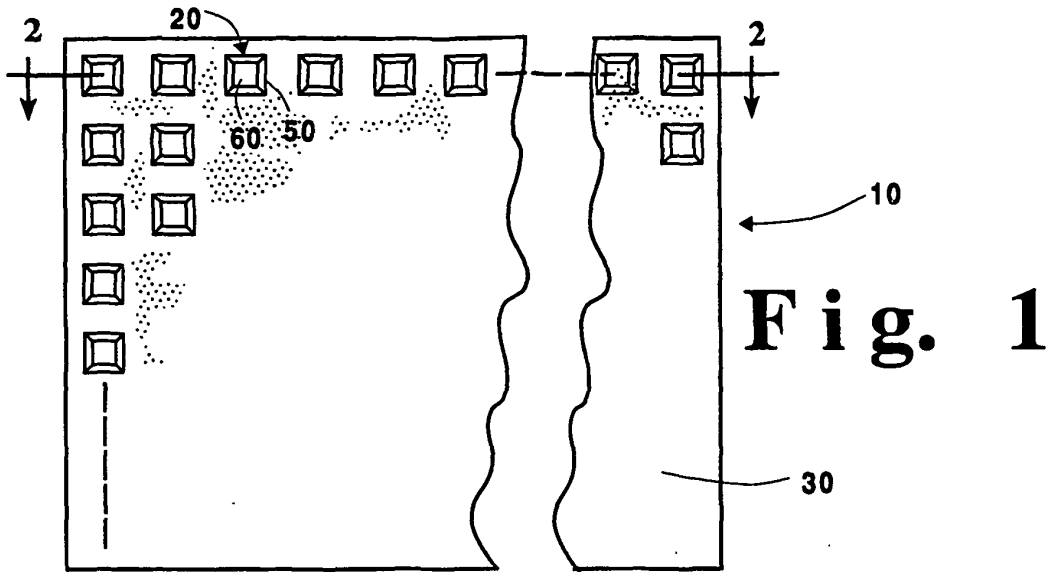


Fig. 1

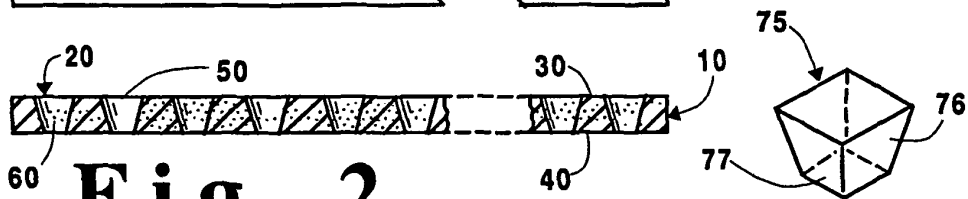


Fig. 2

Fig. 1(A)

Fig. 2(A)

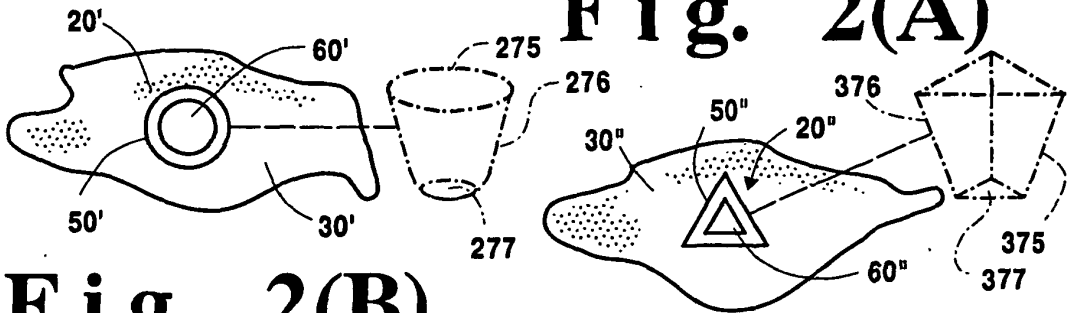


Fig. 2(B)

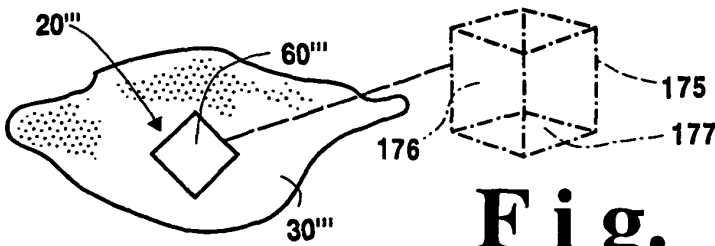


Fig. 2(C)

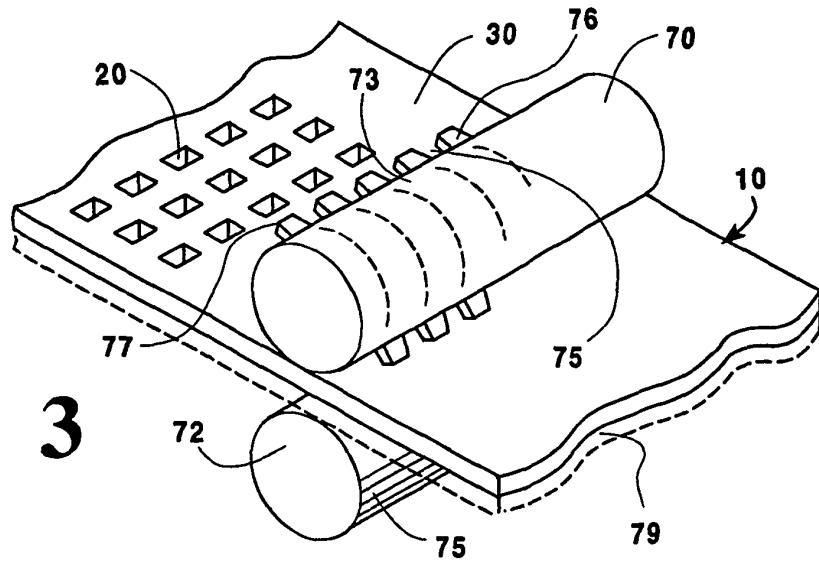


Fig. 3

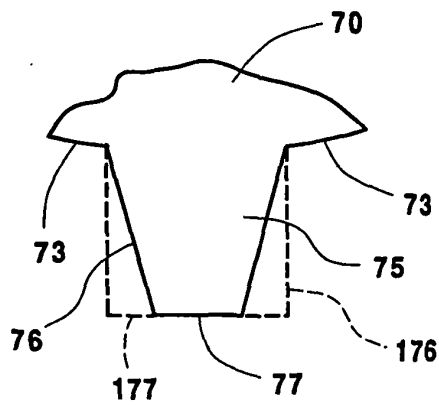


Fig. 3(A)

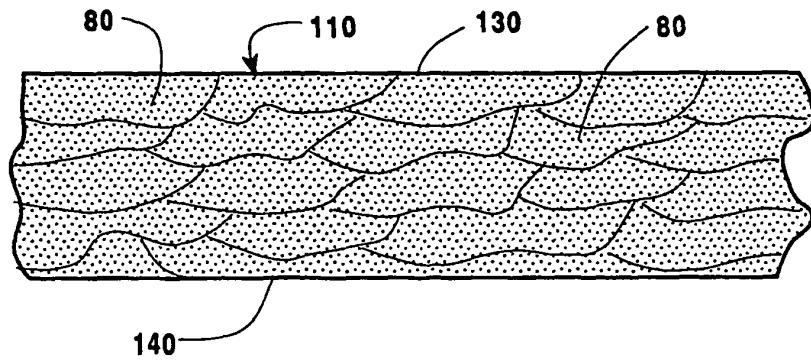


Fig. 4

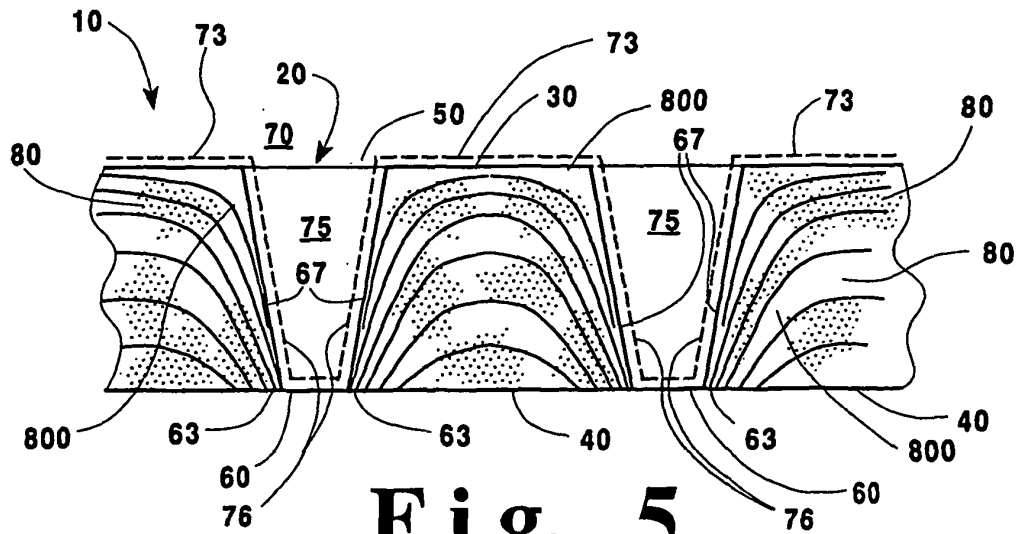


Fig. 5

Fig. 6

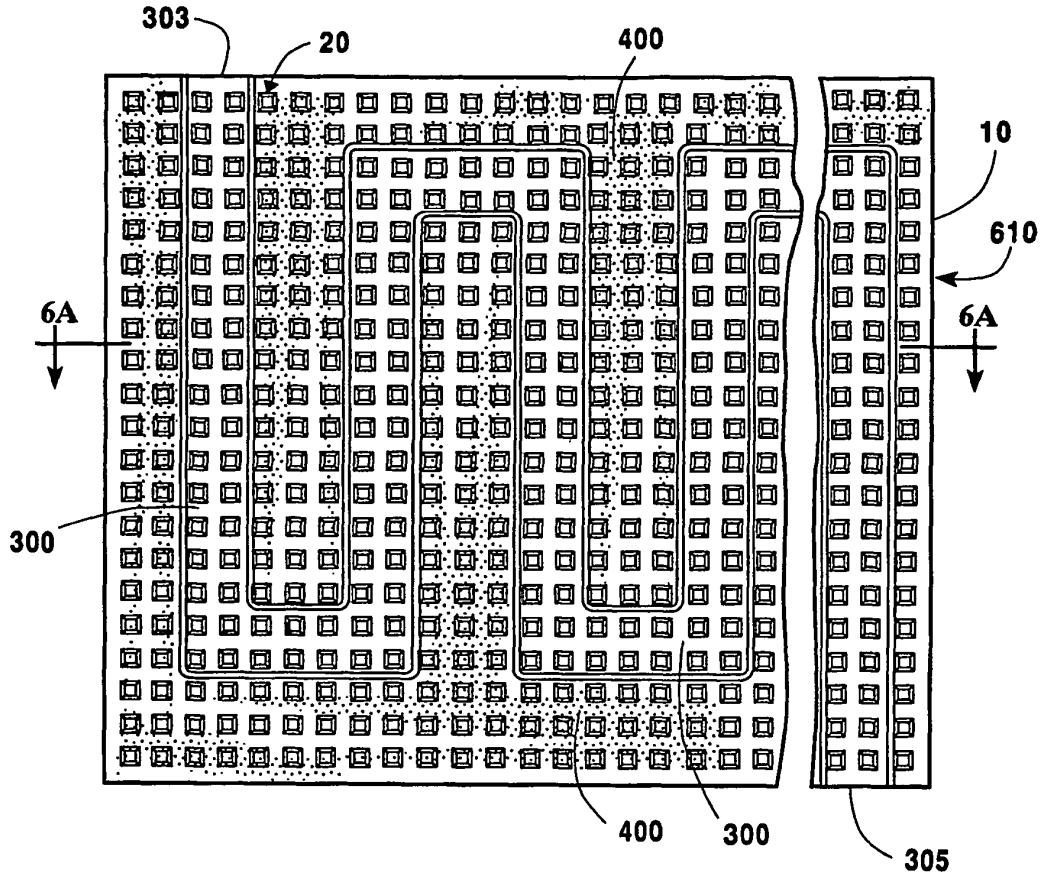


Fig. 6 (A)

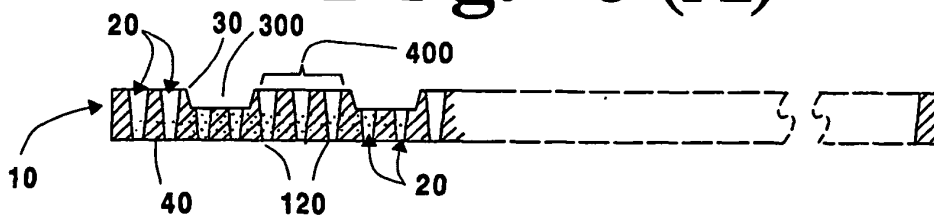
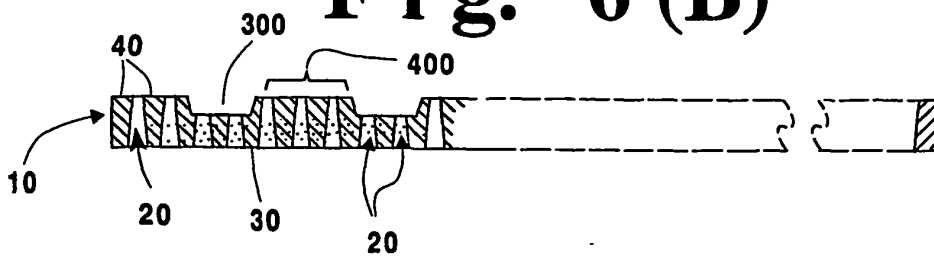


Fig. 6 (B)



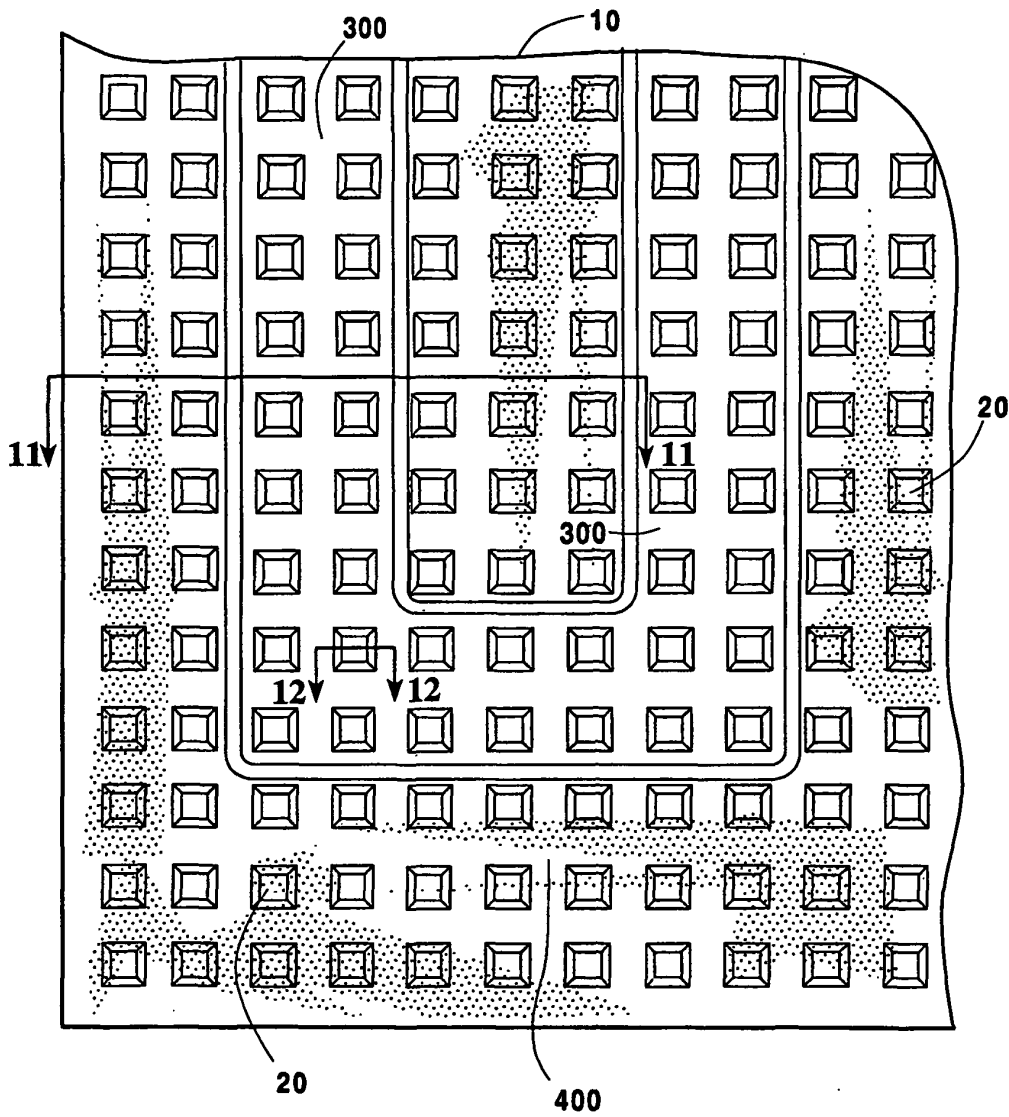


Fig. 6 (C)

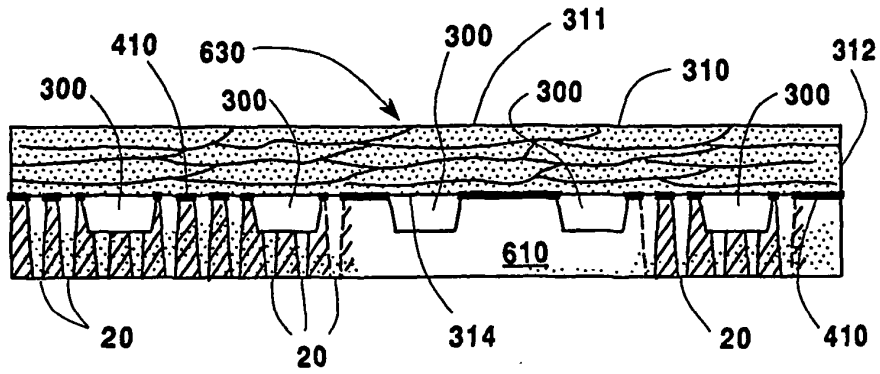


Fig. 7

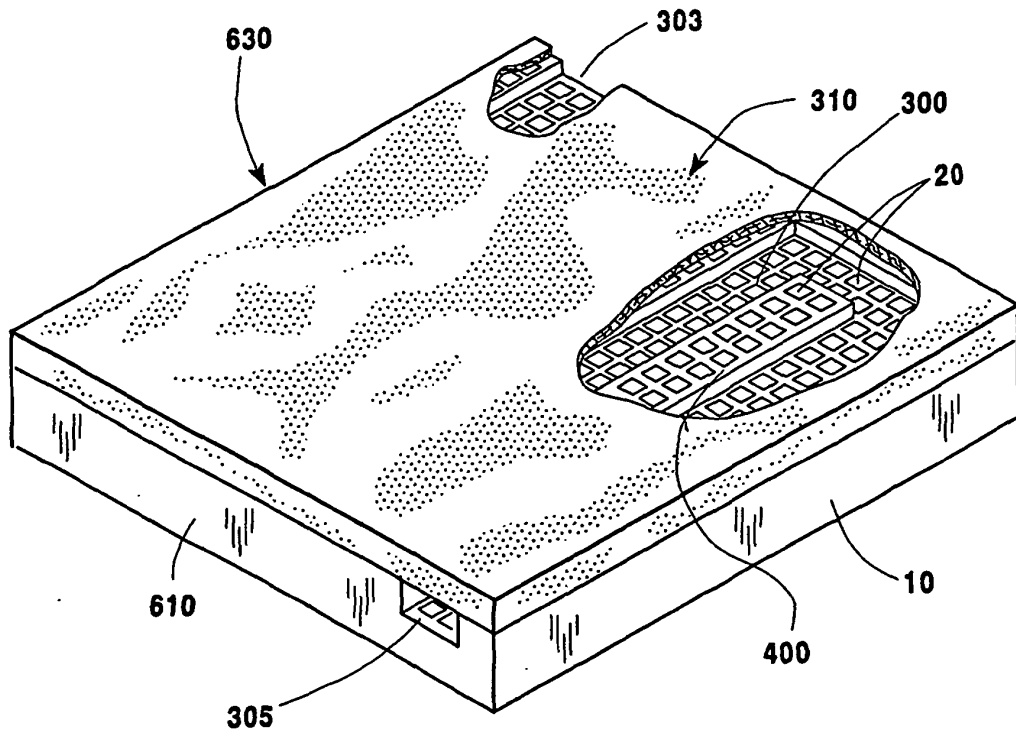


Fig. 8

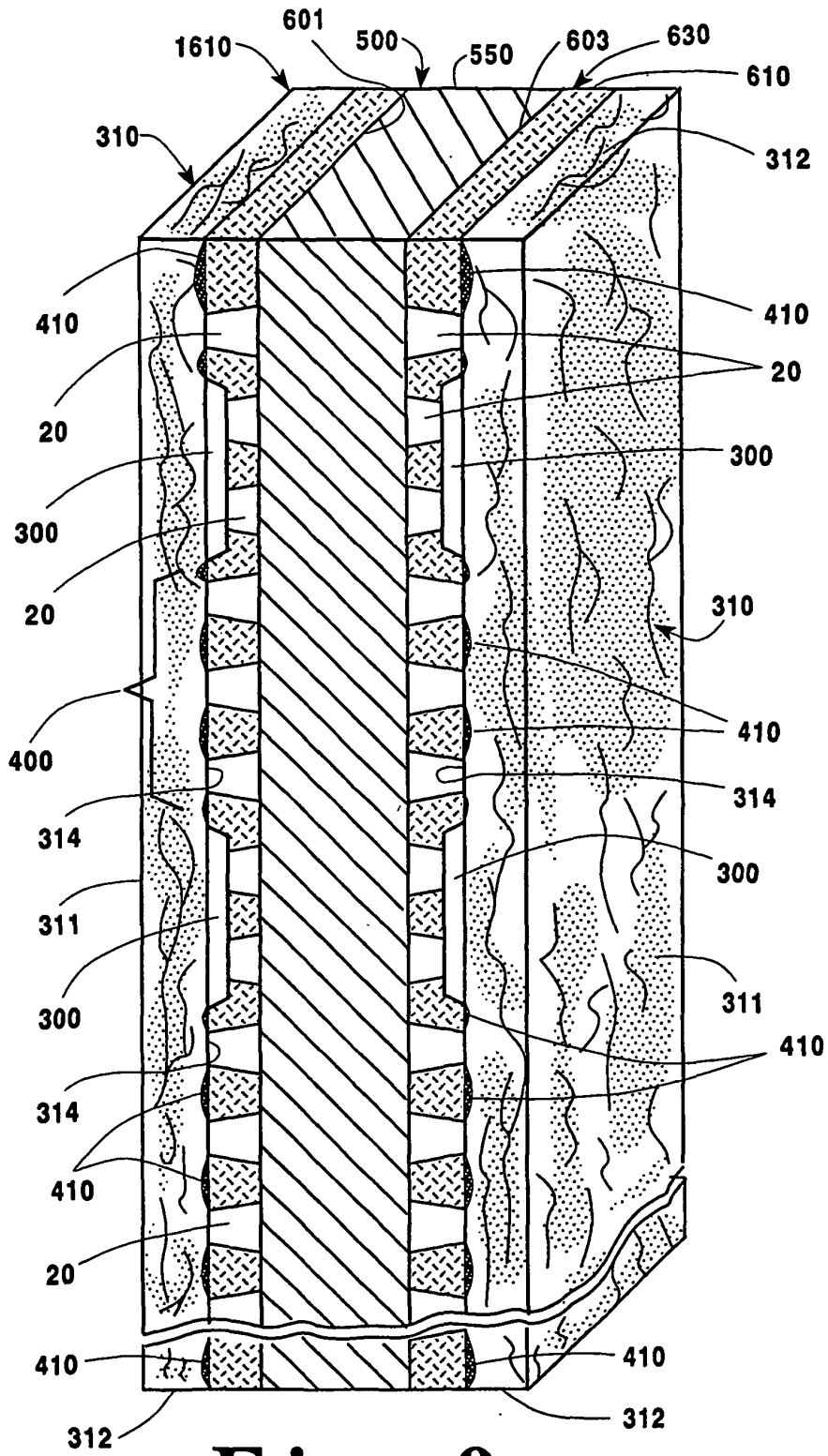


Fig. 9

Fig. 10(A)

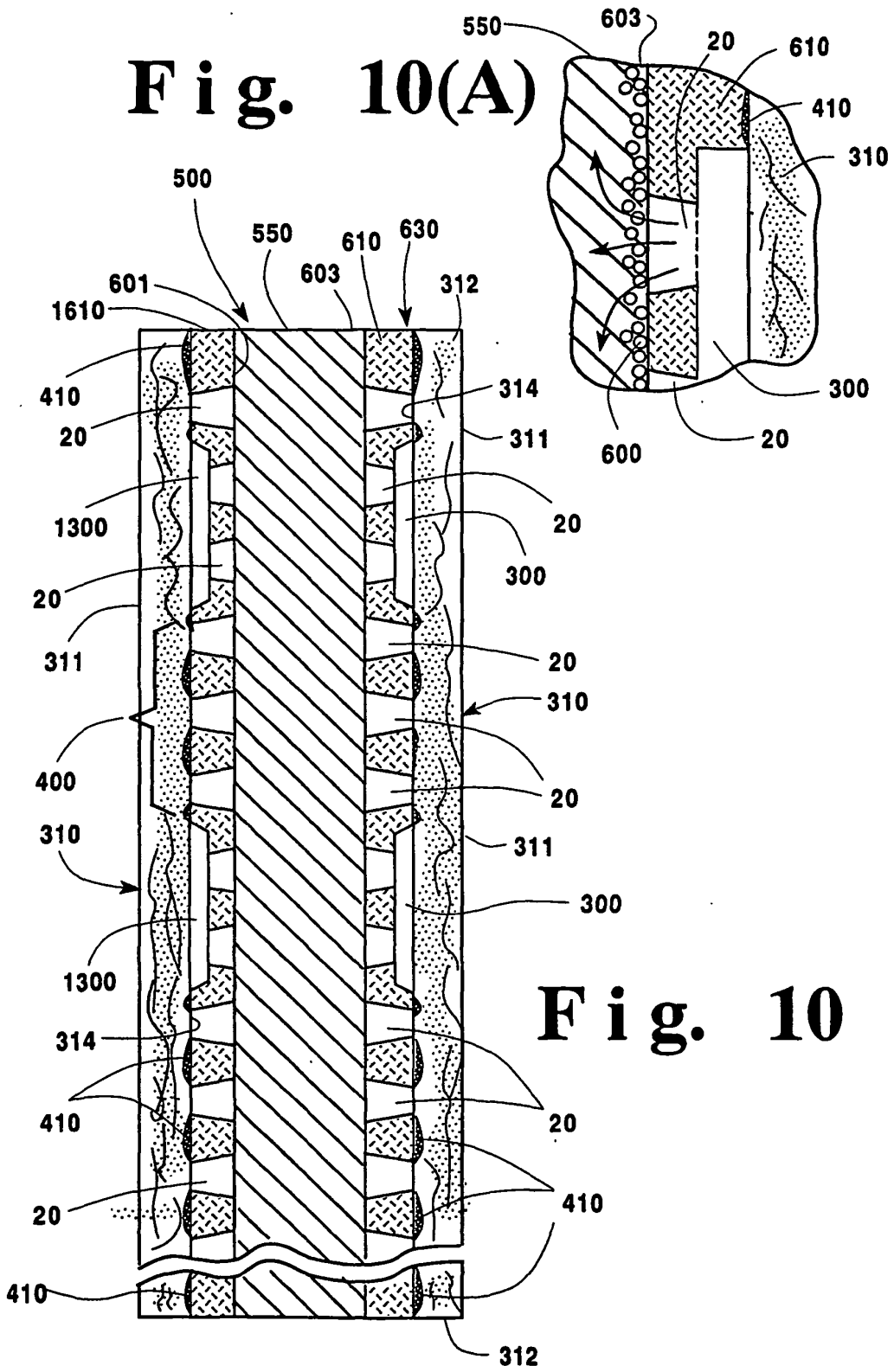


Fig. 10

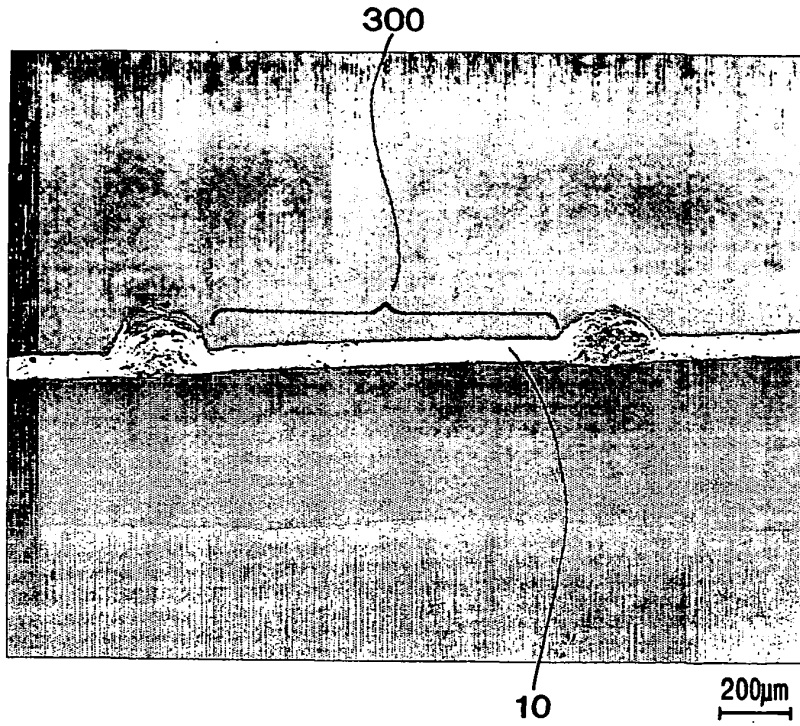


FIG. 11

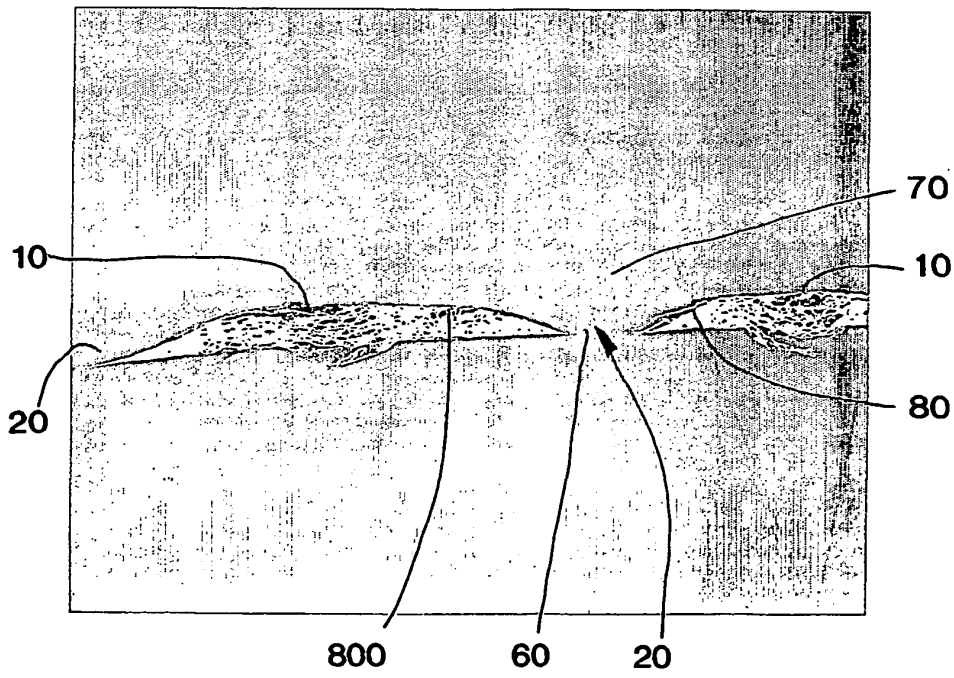


FIG. 12