

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 421**

51 Int. Cl.:
H01M 8/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01948217 .3**

96 Fecha de presentación: **10.05.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1287573**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.03.2003**

54 Título: **Nanocomposite para placa bipolar de celda de combustible**

30 Prioridad:
12.05.2000 US 569897

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.08.2012

73 Titular/es:
**Honeywell International Inc.
101 Columbia Road
Morristown, NJ 07960, US**

72 Inventor/es:
**IQBAL, Zafar;
NARASINHAM, Dave;
REHG, Tim;
DAI, Hongli;
GUIHEEN, James V.;
MATRUNICH, Jim y
PRATT, Jeff**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 386 421 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

Nanocomposite para placa bipolar de celda de combustible.

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere, en general, al campo de las celdas de combustible y, más concretamente, a una placa bipolar mejorada y a un procedimiento de elaboración de la misma que es resistente a la corrosión, presenta una conductividad eléctrica satisfactoria, y ofrece un coste de fabricación reducido.

10 Una celda de combustible es un dispositivo de conversión galvánica que reacciona electroquímicamente con un combustible con un oxidante dentro de unos confines catalíticos para generar una corriente continua. Una celda de combustible incluye un electrodo del cátodo que define una vía de paso para el oxidante y un electrodo del ánodo que define una vía de paso del combustible. Un electrolito sólido está emparedado entre y separada el cátodo del ánodo. Una celda electroquímica individual generalmente genera una tensión relativamente pequeña. Por tanto, para conseguir voltajes más elevados que resulten de utilidad, las celdas electroquímicas individuales están conectadas entre sí en serie para formar una pila. La conexión eléctrica entre las celdas se consigue mediante el empleo de una interconexión eléctrica entre el cátodo y el ánodo de celdas adyacentes. Incluidos típicamente así mismo en la pila se encuentran unos conductos o una tubuladura para conducir el combustible y el oxidante hacia dentro y hacia fuera de la pila.

20 Los fluidos del combustible y el oxidante son generalmente gases y circulan continuamente por vías de paso separadas. La conversión electroquímica se produce en o cerca de la frontera trifásica del gas, de los electrodos (el cátodo y el ánodo) y del electrolito. El combustible es reaccionado electroquímicamente con el oxidante para producir una potencia eléctrica de cc. El electrodo del ánodo o del combustible potencia la velocidad a la cual se producen las reacciones electroquímicas en el lado del combustible. El electrodo del cátodo o del oxidante funciona de manera similar sobre el lado del oxidante.

25 Un tipo de celda de combustible es una celda de membrana de intercambio de protones ("PEM"). En dicha celda de combustible, una membrana de intercambio de protones ("PEM") está situada entre dos electrodos (el electrodo del cátodo y el electrodo del ánodo) para formar un conjunto en forma de emparedado el cual a menudo es designado como "montaje membrana - electrodo". Cada uno de los dos electrodos está compuesto por una lámina delgada de material poroso permeable a los líquidos y a los gases. Los dos electrodos están situados a uno y otro lado a una membrana de intercambio de protones, de tal manera que una superficie de cada electrodo se apoya en una capa del catalizador.

30 La superficie restante de cada electrodo se apoya, respectivamente, en una placa no porosa, impermeable a los gases, eléctricamente conductora. La placa eléctricamente conductora presenta unos canales o campos de flujo para el flujo del gas, y sirve como colector para distribuir el gas combustible a través del electrodo de apoyo. Las dos placas eléctricamente conductoras están conectadas eléctricamente entre sí mediante un circuito externo.

35 El gas combustible hidrógeno fluye a través de los surcos existentes en la placa eléctricamente conductora sobre el lado del electrodo del ánodo, se difunde a través del electrodo del ánodo y reacciona con el catalizador para producir electrones libres e iones H^+ . Los electrones fluyen hacia el electrodo del cátodo por medio del circuito externo, y los iones H^+ migran a través de la PEM hasta el electrodo del cátodo. El gas de oxígeno fluye a través de los surcos de la placa eléctricamente conductora sobre el lado del electrodo del cátodo y reacciona con los iones H^+ y con los electrones libres para formar agua líquida.

40 En una pila de celdas de combustible, las placas eléctricamente conductoras a menudo son designadas como placas bipolares porque una cara contacta con el electrodo del cátodo mientras que la cara opuesta contacta con el electrodo del ánodo. Cada placa bipolar, por consiguiente, conduce la corriente eléctrica desde el ánodo de una celda hasta el cátodo de la celda adyacente de la pila. La corriente eléctrica es recogida por las dos placas en los extremos de una pila, conocidos como placas terminales o colectores de corriente. Un diseño de pila dependiente de una pluralidad de placas más gruesas que comprenden unos canales existentes en el grosor de la placa para un fluido refrigerante es utilizada para controlar la temperatura de la pila hasta aproximadamente 85° C.

50 Sin embargo, en el entorno de las celdas de combustible de la PEM, las placas bipolares están sujetas a la corrosión producida por los gases que se forman por la reacción y el agua. Por consiguiente, además de tener una conductividad eléctrica suficiente, las placas bipolares tienen que ser resistentes a la corrosión para mantener la suficiente conductividad y mantener la estabilidad dimensional a lo largo de la vida operativa de la celda de combustible.

55 Las placas bipolares de grafito han mostrado unas cualidades de conductividad y resistencia a la corrosión suficientes. Sin embargo, las placas de grafito típicamente requieren varias etapas de fabricación, como por ejemplo la densificación con una resina fenólica, seguida por una carbonización a altas temperaturas. Además, las placas bipolares de grafito, en general, son relativamente quebradizas, especialmente cuando están constituidas como láminas delgadas dentro de una pila de celdas de combustible, y es necesario un costoso maquinado para constituir

los campos de flujo, dado que la fabricación de las placas con una forma prácticamente de red no es posible con el grafito.

Un ejemplo del uso de grafito se muestra en la Patente estadounidense No. 4,124,747. En este documento, se observó que las composiciones antiguas de plásticos poliméricos cargados por sólidos conductores, como por ejemplo negro de humo, grafito y metales finamente divididos han mostrado propiedades mecánicas eficientes y son porosas. En particular, los polímeros termoplásticos y los rellenos conductores no fueron considerados apropiados para aplicaciones perfeccionadas, como por ejemplo una celda de combustible. No obstante, en la invención se elaboró una placa bipolar a partir de una mezcla de copolímero termoplástico de propileno - etileno cristalino y al menos 30 partes en peso de negro de humo y / o de grafito por 100 partes en peso de copolímero. La mezcla fue preparada bajo un esfuerzo cortante elevado y a al menos 100° C para reducir al mínimo la degradación del copolímero. El producto resultante ofreció una resistencia de aproximadamente de 0,5 a 10 ohmios - cm. No fue mostrado ningún dato de la prueba de las celdas de combustible. Los niveles de resistividad mostrados pueden ser demasiado altos para el empleo de las placas dentro de una celda de combustible. Por consiguiente, se requerirían unas cargas de carbono más elevadas, precluyendo el uso de una mezcla con esfuerzo cortante elevado.

Otro ejemplo de la utilización del grafito con un polímero termoplástico para una placa bipolar es el contenido en la Patente estadounidense No. 4,339,322. El grafito y el fluoropolímero termoplástico fueron combinados en una relación de pesos de 2,5: 1 a 16: 1. Fueron añadidas fibras de carbono para potenciar la resistencia y la conductividad. Las fibras eran, de modo preferente, fibras trituradas con martillos móviles con un diámetro medio de 1,27 mm. La placa bipolar resultante fue conformada mediante moldeo de compresión y tenía una resistividad de aproximadamente $1,9 \times 10^{-3}$ ohmios / 2,54 cm. Aunque la resistencia mecánica puede ser mejorada mediante este sistema, el uso de moldeo por compresión propende a dejar porosidades en las superficies de contacto entre las fibras y la matriz polimérica.

En la Patente estadounidense No. 4,098,967, una placa bipolar para una batería de plomo - ácido fue fabricada a partir de un plástico relleno con un carbono cristalino o vítreo con un volumen de carbono de un 40 a un 80%. Los plásticos incluían termoplásticos y plásticos fluorocarbúricos. Sin embargo, se observó que la conductividad del carbono vítreo era sustancialmente inferior a la del negro de humo o del grafito y, por consiguiente, se requería una carga pesada. El producto resultante presenta una resistencia específica de 0,0002 ohmios - cm. El uso de moldeo por compresión y las cargas de carbono elevadas en este diseño son propensas a obtener unas propiedades mecánicas defectuosas y una porosidad relativamente alta.

En el contexto de otra batería de plomo - ácido, la Patente estadounidense 5,141,828 divulga una mezcla de polímero termoplástico (como por ejemplo polietileno) y una dispersión uniforme de negro de humo para las placas bipolares. El negro de humo estaba presente en aproximadamente de un 20 a un 40% en peso. El polímero y el negro de humo fueron mezclados en un disolvente. El disolvente fue a continuación evaporado y la mezcla resultante fue pulverizada para obtener un polvo. El polvo fue a continuación moldeado por compresión formando las placas. Aunque se alegaba que las placas proporcionaban una resistencia baja, no se divulgó ningún dato específico cuantitativo. El contenido en carbono relativamente bajo, proporcionaría unas propiedades bajas mejores en el moldeo por compresión, pero los niveles de resistividad es probable que sean demasiado elevados para el funcionamiento de la celda de combustible.

Una placa bipolar de polvo de grafito para una batería de bromuro de cinc fue divulgada en la Patente estadounidense No. 4,758,473. Se apreció que las placas bipolares de carbono vítreo resultaban quebradizas, costosas y químicamente inestables. Se observó así mismo, que las placas bipolares anteriores fabricadas con grafito y fluoropolímeros termoplásticos, así como el carbono vítreo y el plástico, no ofrecían un coste bajo, una durabilidad y un rendimiento eléctrico satisfactorio. Por tanto, en la invención, el grafito fue tratado con calor hasta aproximadamente 800° C. El grafito tratado por calor fue entonces mezclado con una resina termoplástica en una relación de pesos entre 1: 5 y 1: 1. La mezcla fue, a continuación, moldeada a presión a 190° C. No se suministraron datos eléctricos, y es improbable que el recocido a 800° C sea lo suficientemente alto como para mejorar la conductividad eléctrica del grafito utilizado.

Otra batería de bromuro de cinc utilizó negro de humo con una matriz polimérica (por ejemplo, un copolímero de polipropileno) para sus placas bipolares en la Patente estadounidense No. 5,173,362. La cantidad de negro de humo existente oscilaba entre un 5 y un 40% en peso. Así mismo, se añadieron "fibras largas o continuas" (como por ejemplo un mat de fibras de vidrio) como refuerzo. La resistividad de las placas bipolares resultó ser próxima a los 1,23 ohmios / cm lo que parece resultar efectivamente alta para el funcionamiento de la PEM. Así mismo, el proceso descrito puede ser difícil de aumentar de escala.

La Patente estadounidense No. 5,863,671 muestra una placa bipolar que está construida mediante la laminación de un núcleo de un plástico o material cerámico no conductor que está emparedado entre plaquetas conductoras de metal o de material cerámico conductor o de plástico conductor. El metal es típicamente titanio protegido por un revestimiento de nitrato de titanio. La referida patente no ofrecía datos concretos del componente plástico conductor. El titanio revestido utilizado en una versión es probable que presente problemas de corrosión y de coste.

Una alternativa antigua al uso de grafito y de negro de humo es el de los metales nobles, como por ejemplo platino y oro. Estos elementos mostraron las propiedades requeridas para las placas bipolares. Pero su uso resulta prohibitivamente costoso.

5 Tal y como puede apreciarse se necesita una placa bipolar mejorada eléctricamente conductora que mantenga al mismo tiempo las propiedades mecánicas, y un procedimiento para la fabricación de dicha placa en piezas finas, con destino a una celda de combustible viable de una PEM. Se necesita una placa bipolar que muestre una conductividad suficiente, que sea resistente a la corrosión y cuyo coste de fabricación sea bajo. Se necesita una placa bipolar que, así mismo, ofrezca una resistencia mecánica satisfactoria y que sea impermeable al hidrógeno y al aire en las condiciones operativas de las celdas de combustible.

10 **Sumario de la invención**

En un aspecto de la presente invención, una placa con un campo de flujo eléctricamente conductor dentro de una celda de combustible con una membrana de intercambio de protones comprende una composición compuesta por una resina y por una pluralidad de fibras nanotubulares de carbono que presentan un diámetro medio de al menos 1 nm y hasta 300 nm y en la que dicha pluralidad de fibras nanotubulares de carbono comprende unos tubos grafiticos de paredes múltiples que contienen múltiples cilindros coaxiales de diámetros crecientes o unos tubos grafiticos de una sola pared agrupados en haces en forma de cuerda. En otro aspecto de la presente invención, una placa eléctricamente conductora con canales moldeados para su uso en una celda de combustible con membrana de intercambio de protones comprende una composición compuesta por una resina y una pluralidad de fibras nanotubulares de carbono presentes en no más de aproximadamente un 85% en peso.

20 Estas y otras características distintivas, aspectos y ventajas de la presente invención resultarán mejor comprendidas con referencia a los dibujos, la descripción y las reivindicaciones subsecuentes.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo del procedimiento de acuerdo con una forma de realización de la presente invención;

25 la Figura 2A es una vista lateral esquemática de una cubierta semiesférica y de un filamento de una fibra nanotubular de carbono de una fibra nanotubular de carbono de pared única en la que un extremo está cubierto y otro extremo está abierto, siendo dicha fibra de utilidad de acuerdo con la presente invención;

la Figura 2B es una vista en sección transversal terminal esquemática de un haz de fibras nanotubulares de carbono de pared única abiertas que pueden ser utilizadas de acuerdo con la presente invención;

30 la Figura 2C es una vista en sección transversal esquemática, de unas fibras nanotubulares de carbono de múltiples paredes con siete paredes concéntricas que pueden ser utilizadas de acuerdo con la presente invención;

35 la Figura 3 es un gráfico de la resistencia específica areal en ohms.cm² a través de una placa con respecto a una carga de fibras nanotubulares de carbono para unas placas bipolares de 2 mm de grosor y un área de 58 cm² de acuerdo con dos formas de realización de la presente invención y una forma de realización de un composite de polvo de grafitos de la técnica anterior;

la Figura 4 es un gráfico de una celda de combustible de una sola PEM con respecto a la densidad de corriente que utiliza unas placas bipolares de acuerdo con una de las formas de realización de la presente invención representada en la Figura 3;

40 la Figura 5 es un gráfico de un potencial de celdas en voltios con respecto a una densidad de corriente que utiliza unas placas bipolares construidas con grafito puro con su porosidad rellena con resina fenólica carbonizada;

45 la Figura 6 es un gráfico de un potencial de celdas en voltios con respecto a una densidad de corriente que utiliza una de las placas bipolares de acuerdo con una de las formas de realización de la presente invención que muestra unos datos de pruebas elaborados a lo largo de un periodo de hasta 500 horas.

Descripción detallada de la invención

Aunque la presente invención se describe en las líneas que siguen en el contexto de una "placa bipolar" para una celda de combustible de PEM, la presente invención no está limitada a este contexto. Por el contrario, el alcance de la presente invención engloba, en términos generales, una "placa de campos de flujo eléctricamente conductora". En dicho supuesto, la placa puede estar dispuesta en el extremo de una pila de celdas de combustible y, por tanto, no requiere campos de flujo a ambos lados, como en una placa bipolar situada dentro de la pila.

La Figura 1 es un diagrama de flujo que muestra las diversas etapas o actuaciones de acuerdo con la presente invención para fabricar la placa bipolar de acuerdo con la presente invención. Se suministra una fuente de una

resina 10. La resina 10 funciona, en términos generales, para actuar como una matriz en la cual las fibras nanotubulares están incrustadas y, por consiguiente, puede ser de diversos tipos. Tipos de resinas 10 de utilidad pueden incluir, por ejemplo, resinas termoplásticas, fluoradas, termoendurecibles y cristalinas líquidas. Ejemplos de resinas termoplásticas 10 incluyen copolímeros de polipropileno, polietileno de alta densidad, poliacrilonitrilo y elastómeros de silicona. Ejemplos de resinas fluoradas 10 incluyen el fluoruro de polivinilideno y policlorotrifluoroetileno (Aclon™ fabricado por Honeywell). Algunas resinas 10 termoendurecibles incluyen resinas epoxi y poliéster amida, mientras que las resinas 10 cristalinas líquidas incluyen Vectra™ fabricada por Ticona y brea. Con independencia de la resina concreta utilizada, la resina 10 se presenta, de modo preferente, en forma de polvo que es tamizado entre aproximadamente un tamaño de malla (Estándar estadounidense ASTM E 11-61) de aproximadamente 10 a aproximadamente 100. Un tamaño de malla preferente es de aproximadamente 20 para que se obtenga una mezcla íntima de la resina 10 con las fibras nanotubulares descritas más adelante.

Así mismo, se suministra una fuente de fibras 11 nanotubulares de carbono rentables. Las fibras 11 funcionan como el elemento primario de conducción de la corriente en la placa bipolar. Las fibras nanotubulares 11 pueden provenir de fuentes comercialmente disponibles, como por ejemplo la comercializada con el nombre Pyrograf III™ y fabricada por Applied Sciences Inc. Hyperion Catalysis International produce, así mismo, fibras nanotubulares de paredes múltiples, como la comercializada con el nombre Graphite Fibril™. Las Figuras 2A a C muestran algunos ejemplos comercialmente disponibles de fibras 11 nanotubulares de carbono de utilidad. La Figura 2A muestra de forma esquemática una vista lateral en sección transversal de una fibra 11 nanotubular de pared única que está cubierta con un agregado semiesférico de átomos de carbono. La Figura 2B muestra de modo esquemático una vista desde un extremo en sección transversal de una pluralidad de fibras 11 nanotubulares de pared única, abiertas, un haz dispuesto de forma hexagonal. La Figura 2C muestra de forma esquemática una vista en sección transversal de un nanotubo 11 de paredes múltiples con ocho paredes concéntricas. Si no se obtiene en los circuitos comerciales, las fibras 11 nanotubulares de carbono pueden ser sintetizadas mediante un proceso de deposición en fase de vapor químico catalítico ya sea a presión ambiente o a gran presión, un proceso de arco eléctrico con grafito en presencia o ausencia de un catalizador o un proceso de deposición de evaporación por láser en presencia de un catalizador, tal y como se describe por Tibbetts et al. (Carbon, Volumen 32, p. 569, 1994), Lijima (Nature, Volumen 354, p. 56, 1991) y Thess et al. (Science, Volumen 273, p. 483, 1996), respectivamente.

En general, las fibras 11 nanotubulares de carbono se caracterizan por un diámetro del orden de nanómetros. Las fibras 11 de carbono presentan un diámetro medio de 1 nm y de hasta 300 nm. De modo más preferente el diámetro medio de las fibras nanotubulares de múltiples paredes oscila entre aproximadamente 100 y 200 nm, y el diámetro medio de las fibras nanotubulares de pared única oscila entre aproximadamente 0,5 y 5 nm. Dentro de estos márgenes de diámetros preferentes, las fibras 11 nanotubulares de carbono muestran una gran coherencia eléctrica y, por consiguiente, una conductividad eléctrica muy elevada. Las fibras nanotubulares de múltiples paredes, dentro de estos márgenes de diámetros preferentes, y del tipo mostrado en la Figura 2C, pueden fabricarse de modo rentable permitiendo la fabricación de materiales compuestos poliméricos con una conductividad eléctrica suficiente con una carga de fibras de 11 de carbono relativamente baja. Las fibras nanotubulares de pared única son más conductoras y son utilizadas formando los haces mostrados en la Figura 2B, pero en la actualidad son bastante costosas. Una fibra con un diámetro superior a aproximadamente 300 nm tiende a ser defectuosa, provocando la pérdida de conductividad eléctrica. Las fibras de diámetro grande, así mismo, presentan una ligazón relativamente eficiente con la matriz 10 de la resina.

Las longitudes medias de las fibras 11 pueden variar, de modo preferente, entre aproximadamente 1 μm y hasta aproximadamente 1000 μm. Las fibras 11 más cortas de aproximadamente 1 μm ofrecerán una resistencia mecánica disminuida debido a su pequeña relación de forma (esto es, la relación de la longitud de la fibra con su diámetro). Las fibras 11 más largas de aproximadamente 1000 μm serían preferentes para resistencias mecánicas más elevadas que las obtenidas en la actualidad. Sin embargo, las fibras 11 nanotubulares largas son difíciles de producir y las técnicas de crecimiento especializadas pueden ser demasiado costosas de poner en práctica.

Tal y como se indicó con anterioridad, las fibras 11 nanotubulares de carbono pueden ser tanto tubos de grafito de múltiples paredes como de pared única. En el primer caso, la fibra 11 de carbono comprende unos cilindros concéntricos o coaxiales de diámetros crecientes (Figura 2C). La cantidad de separación entre los cilindros adyacentes es controlada por fuerzas atómicas del tipo van der Waals y por el tamaño de los átomos del catalizador. La distancia de separación oscila, de modo preferente, entre 0,33 y 0,95 nm y, de modo más preferente es de 0,34 nm para conseguir la necesaria ordenación atómica para una conductividad eléctrica altamente deseable. En el caso del tubo de pared única, la fibra 11 de carbono se ensambla en una configuración en haces en forma de cuerda sujetos entre sí mediante las fuerzas atómicas Van Der Waals (Figura 2B). El diámetro preferente de una cuerda compuesta por tubos individuales de pared única es de aproximadamente 5 y 30 nm y, de modo más preferente, de aproximadamente 20 nm.

En una composición preferente que incorpora solo la resina 10 y las fibras 11 de carbono nanotubulares, estas últimas están presentes aproximadamente de un 7 a un 85% en peso. De modo más preferente, las fibras de carbono 11 se encuentran aproximadamente entre un 10 y un 50% en peso. Por debajo de aproximadamente un 7% en peso, los niveles de resistividad son demasiado altos para el funcionamiento de las células de combustible. Por encima de aproximadamente un 85% en peso, las propiedades mecánicas del material compuesto comienzan a degradarse.

De manera opcional, la composición de la placa eléctricamente conductora de la presente invención incluye un agente de refuerzo 12 que sirve para aportar una resistencia mecánica complementaria. Algunos ejemplos de agentes de refuerzo 12 de utilidad incluyen fibra de vidrio triturada, fibra de carbono triturada obtenida a partir de brea o poliacrilonitrilo, mats hechos de fibra de carbono a partir de brea o de acrilonitrilo y fibras nanotubulares de carbono largas, no recocidas. En una forma de realización en la que se utiliza un agente de refuerzo 12, el agente de refuerzo 12 está presente en aproximadamente de un 10 a un 25% en peso y las fibras 11 nanotubulares de carbono están presentes en aproximadamente de un 10 a un 60% en peso.

Con referencia aun a la Figura 1, las fibras 11 nanotubulares experimentan una etapa de recocido 13. La finalidad del recocido de las fibras 11 es potenciar su conductividad eléctrica como resultado de la supresión de los defectos (esto es, de los enlaces de carbono con oxígeno sobre las paredes de los tubos) y la ordenación de la estructura atómica de las paredes de los tubos. La etapa de recocido 13 puede llevarse a cabo a una temperatura de entre aproximadamente 300 y 3000° C y, de modo preferente, en el extremo más alto de los márgenes anteriores con el fin de potenciar al máximo la conductividad. Por encima de aproximadamente 3000° C, el carbono comenzará a evaporarse y por debajo de aproximadamente 300° C no se observa ninguna mejora en la conductividad eléctrica. De manera opcional, si resultan disponibles unas fibras 11 nanotubulares rentables con propiedades conductoras eléctricas mejoradas, la etapa de recocido 13 no será necesaria.

Después de la etapa de recocido 13, la resina 10, las fibras 11 nanotubulares de carbono y, de manera opcional, el agente de refuerzo 12, son mezclados en una mezcla amorfa en una etapa de mezcla 14. De modo preferente, la etapa de mezcla 14 se lleva a cabo mediante volteo con el fin de obtener una mezcla homogénea. A modo de ejemplo, la mezcla puede llevarse a cabo utilizando un mezclador comercial.

A continuación de la mezcla 14, la mezcla amorfa es sometida, de manera opcional, a una etapa de conformación 15 en la cual la mezcla se constituye adoptando diversas formas, como por ejemplo pellas. La etapa de conformación 15 puede llevarse a cabo mediante aparatos bien conocidos, como por ejemplo un moldeador de inyección tipo tornillo.

Dado que los diámetros de las fibras 11 son del orden de nanómetros, la adhesión de las fibras 11 y de las partículas de la resina 10 se produce a un nivel de nanoescala. Por tanto, la mezcla formada es designada como un nanocomposite.

A continuación, la mezcla (ya sea amorfa o esté conformada) es sometida a una etapa de moldeo 16. Para la mezcla amorfa, se utiliza un moldeo por compresión, mientras que se emplea un moldeo por inyección para la mezcla conformada. De modo preferente, sin embargo, el moldeo por inyección se utiliza debido al coste de fabricación más bajo. Ambos procedimientos de moldeo se llevan a cabo convenientemente en un molde hecho de acero. Las dimensiones del molde utilizado son compatibles con las condiciones de tamaño, forma y superficie de la placa terminada. El moldeo puede llevarse a cabo mediante cualquier aparato bien conocido, como por ejemplo una prensa en caliente, una máquina de moldeo por inyección tipo tornillo y un aparato híbrido que emplee moldeo por inyección seguido del moldeo por compresión.

Durante la etapa de moldeo 16, la mezcla es calentada a una temperatura de entre aproximadamente 150 y 300° C con el fin de conseguir que la resina 11 se funda. Para el moldeo por compresión, es más preferente una temperatura de calentamiento de aproximadamente entre 150 y 200° C con el fin de mantener la resina 11 en una fase próxima a la fusión para, de esta manera, impedir que la resina 11 fluya por fuera del molde. La etapa de moldeo 16 conforma la mezcla en placas típicamente de modo aproximado entre 1 y 1,5 mm de grosor. Así mismo, durante la etapa de moldeo 16, los campos de flujo pueden ser presionados o moldeados para adoptar la forma de placas, como es conocido en la técnica y se describe, en la Patente estadounidense No. 5,863,671. Alternativamente, los campos de flujo pueden ser maquinados sobre las placas, como es, así mismo, bien sabido en la técnica.

45 Ejemplos

Unas fibras nanotubulares de carbono con el nombre comercial Pyrograf III™ de Applied Sciences Inc. fueron tamizadas con una malla 20 y recocidas a 200° C durante 12 horas. Las fibras fueron mezclados con Aclon™ en cargas de 25, 30, 40 y 45% en peso de las fibras. No se añadió ningún otro agente de refuerzo. Las mezclas fueron conformadas en pellas y fueron moldeadas por compresión para formar unas placas de campos de flujo con un grosor de 2 mm. El proceso anterior fue repetido, pero las fibras fueron recocidas a 3000° C y la resina fue copolímeros de polipropileno ("PP") con el nombre comercial polipropileno TG7904 de Solvay Polymers. La carga de fibras fue de un 30 y de un 40% en peso. Así mismo, se fabricó una placa de campos de flujo de polvo de grafito y Aclon™ con una carga de grafito de un 70% en peso. La resistencia específica areal a través de las placas fue medida mediante una técnica de cuatro sondas.

La Figura 3 es un gráfico de la resistencia específica con respecto a la carga de carbono de las placas referidas. Los resultados indican que la resistencia disminuye en un factor de 2 - 3 sobre el tratamiento térmico de las nanofibras a 3000° C. Así mismo, los materiales compuestos de polipropileno cargados con un 40% en peso, la nanofibra

recocida a 3000° C muestran un factor de resistencia más bajo de 3 a 6 en comparación con el material compuesto de Aclon™ cargado con un 70% en peso de grafito.

5 La placa bipolar referida con nanofibras - PP con una carga de un 40% en peso fue entonces colocada en una celda de combustible compuesta por una PEM de Nafion™ y unos electrodos de difusión de gas de carbono. La celda de combustible fue sometida a prueba con respecto al potencial de la celda y a la densidad de corriente. La Figura 4 es un gráfico del resultado de la prueba que indica que el rendimiento de la celda es comparable al de la celda que utiliza una placa de grafito puro densificado con resina comercialmente disponible (enn Poco Graphite) tal y como se muestra en la Figura 5.

10 La Figura 6 muestra una continuación de la prueba de la celda de combustible de la Figura 4 durante 500 hrs o 21 días de funcionamiento continuo. Los resultados de la Figura 6 muestran un rendimiento estable, indicativo de que las placas permanecen típicamente inmodificadas y resistentes a la corrosión bajo condiciones de la celda de combustible durante un periodo de tiempo prolongado.

Unos datos relativos a la flexión en tres puntos para unas pocas muestras representativas de la presente invención se ofrecen en la Tabla 1 siguiente

15

Muestra *	Grosor (mm)	Desplazamiento en la flexión (mm)	Esfuerzo en la flexión (MPa)	Módulo (MPa)
1	1,6	2,66	28,06	4799,3
2	1,6	2,61	29,52	3662,6
3	2,04	9,14	52,82	4347,8

Las muestras 1 y 2 compuestas por un 40% en peso de fibras nanotubulares de carbón recocidas a 3000° C y polipropileno fueron moldeadas por compresión. La muestra 3 compuesta por un 30% en peso por fibras nanotubulares de carbono a 3000° C y polipropileno fue moldeada por inyección.

20 Tal y como puede ser apreciado por los expertos en la materia, la presente invención proporciona una placa o una placa bipolar eléctricamente conductora mejorada, y un procedimiento de fabricación de la misma, para una celda de combustible de PEM. La placa bipolar de la presente invención muestra una suficiente conductividad, es resistente a la corrosión y su coste de fabricación es reducido. La placa bipolar, así mismo, ofrece una satisfactoria resistencia mecánica y es impermeable al hidrógeno y al aire en condiciones operativas de la celda de combustible. Se requiere, en la presente invención, una carga de carbono relativamente baja, lo cual, a su vez, permite que se utilice un proceso de fabricación como el moldeo por inyección. Ello reduce los costes de fabricación de las placas. La resistencia específica de la presente invención se sitúa en torno a los 20 ohmios.cm², la cual esta incluida de modo holgado dentro de un nivel aceptable (esto es, no mayor de aproximadamente de 100 a 200 ohmios.cm²) para celdas de combustible de PEM. Se obtiene, así mismo, una resistencia flexural satisfactoria mediante la presente invención. A lo largo de un periodo de más de 100 hrs, el rendimiento de la presente invención es comparable al de las celdas de combustible que utilizan placas de grafito. La hidrofobicidad de las resinas fluoradas de la presente invención pueden mejorar la administración del agua mediante el funcionamiento de las celdas de combustible y, de esta manera, mejorar la salida de potencia. Mejoras adicionales de la conductividad eléctrica y de las propiedades mecánicas pueden conseguirse mediante la texturización de las fibras nanotubulares mediante modificaciones del proceso de inyección.

35

REIVINDICACIONES

- 1.- Una placa eléctricamente conductora en una celda de combustible con una membrana de intercambio de protones, que comprende una composición hecha de una resina y una pluralidad de fibras nanotubulares de carbono que presentan un diámetro medio de al menos 1 nm y hasta 300 nm y en la que dicha pluralidad de fibras nanotubulares de carbono comprende unos tubos gráficos de múltiples paredes que contienen múltiples cilindros coaxiales de diámetros crecientes o tubos gráficos de pared única ensamblados en haces en forma de cuerda.
- 5
- 2.- La placa conductora de la Reivindicación 1, en la que dicha resina se selecciona, entre el grupo que consiste en un tipo de resina termoplástica, untito de resina fluorada, un tipo de resina termoendurecible y untito cristalina líquida.
- 10
- 3.- La placa conductora de una cualquiera o más de las Reivindicaciones 1 a 2, en la que dicha resina se selecciona entre el grupo que consiste en copolímeros de polipropileno, polietileno de alta densidad, poliacrilonitrilo, fluoruro de polidivinilideno, policlorotrifluoroetileno, poliéter etercetona, policarbonatos, óxidos de polifenileno, poliéster amida, epoxi, brea y resinas de viniléster.
- 15
- 4.- La placa conductora de una cualquiera o más de las Reivindicaciones 1 a 3, en la que dichas fibras nanotubulares de carbón están presentes en de un 10 a un 85% en peso.
- 5.- La placa conductora de una cualquiera o más de las Reivindicaciones 1 a 4, en la que dichos cilindros están separados unos de otros por 0,34 nm.
- 6.- La placa conductora de una cualquiera o más de las Reivindicaciones 1 a 5, en la que dicha placa conductora es una placa bipolar.

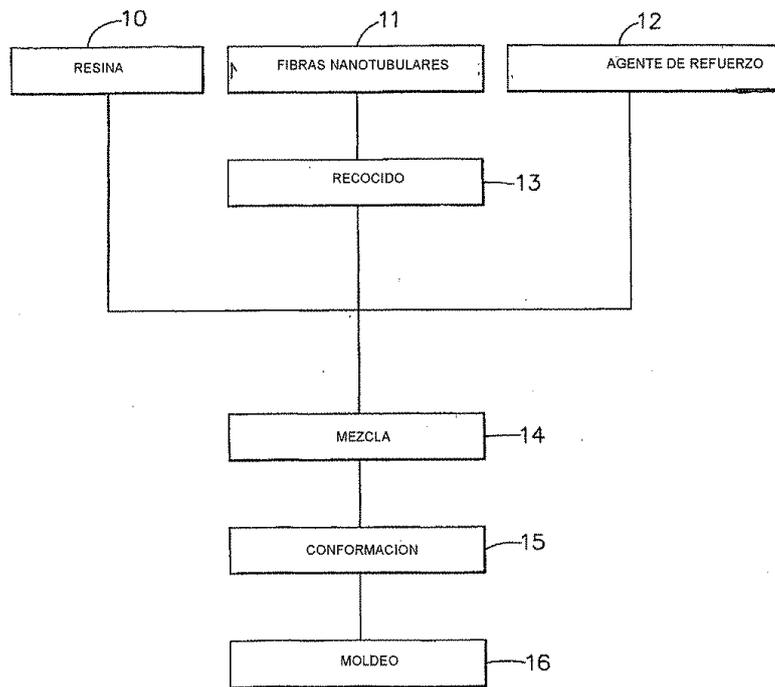


FIG. 1

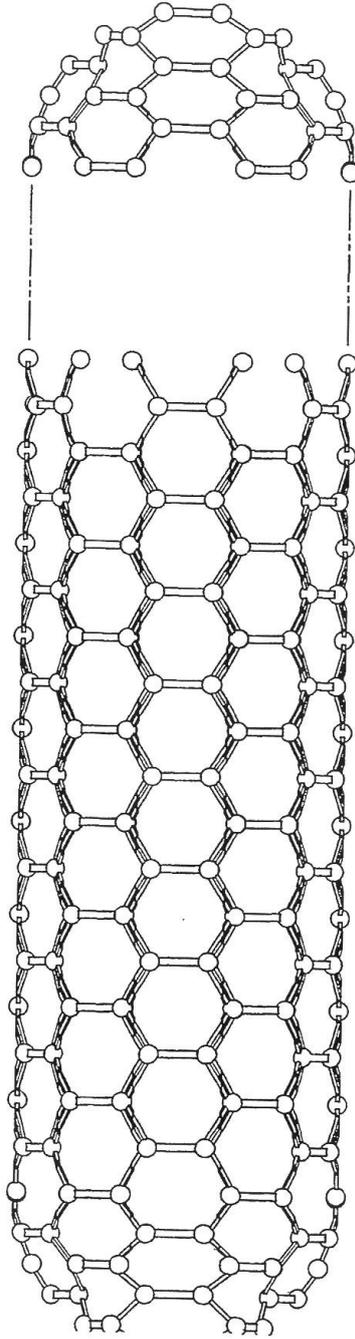


FIG. 2A

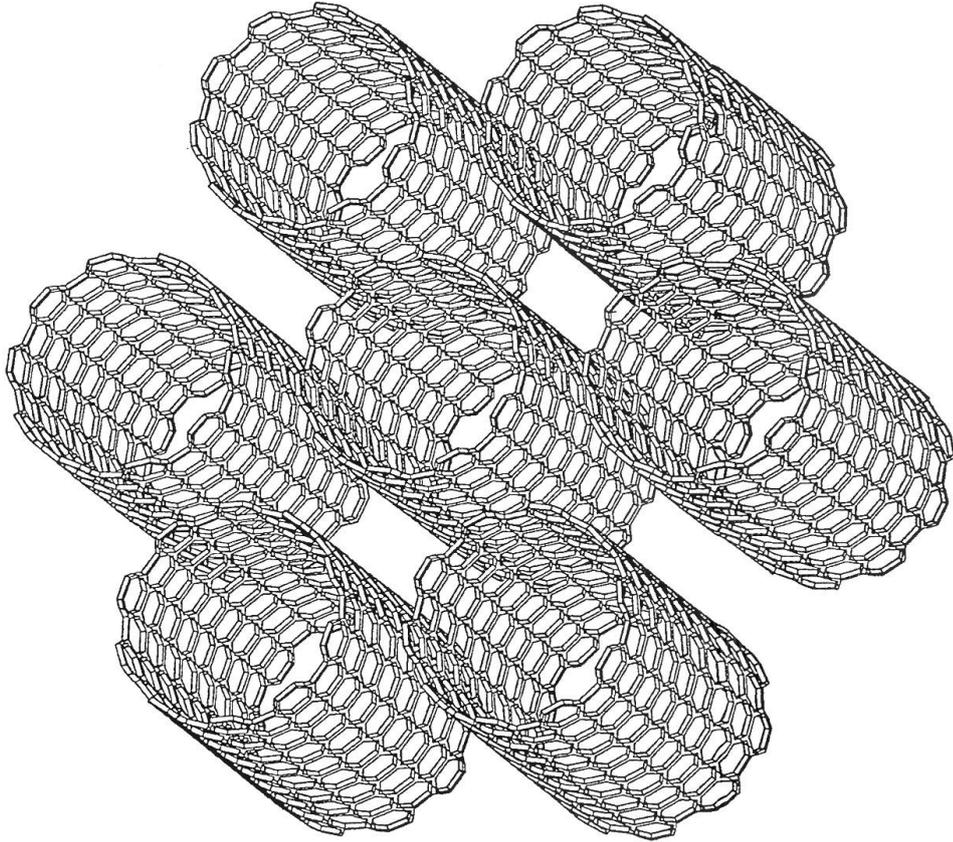


FIG. 2B

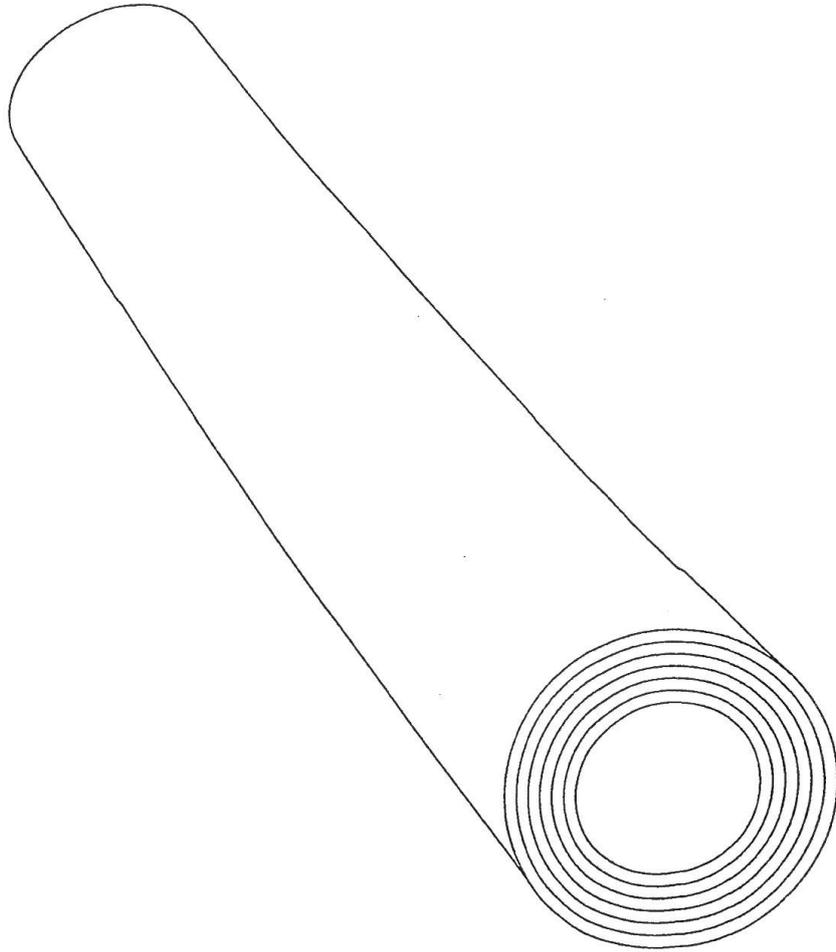


FIG. 2C

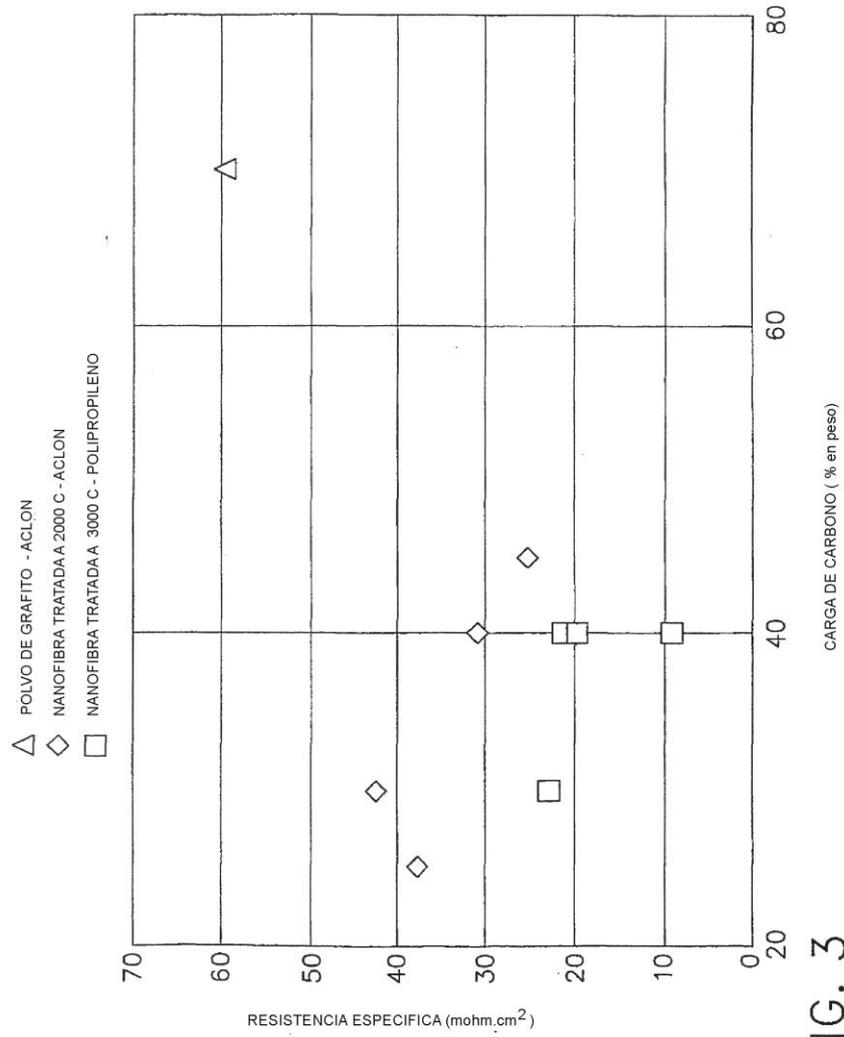


FIG. 3

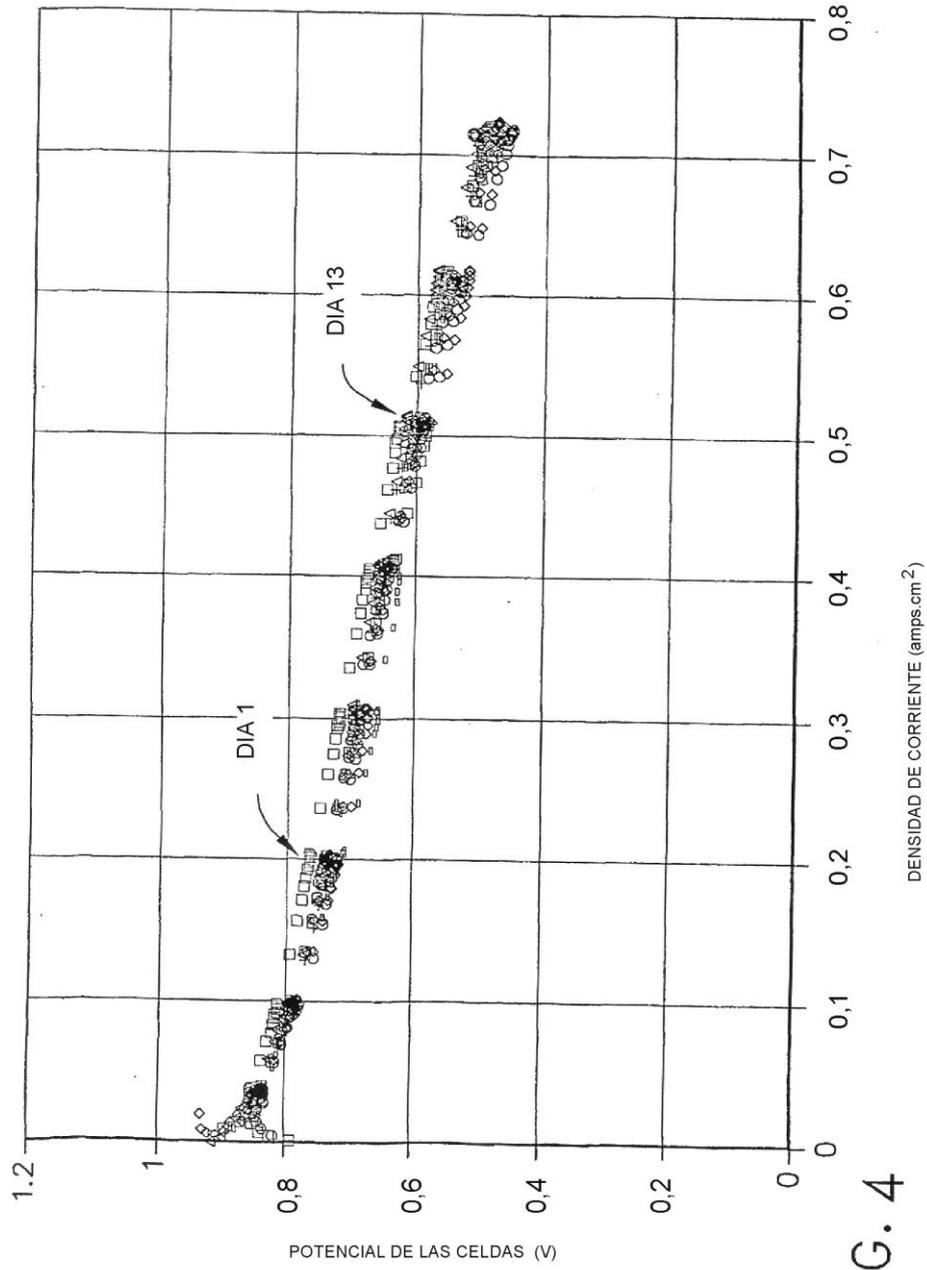


FIG. 4

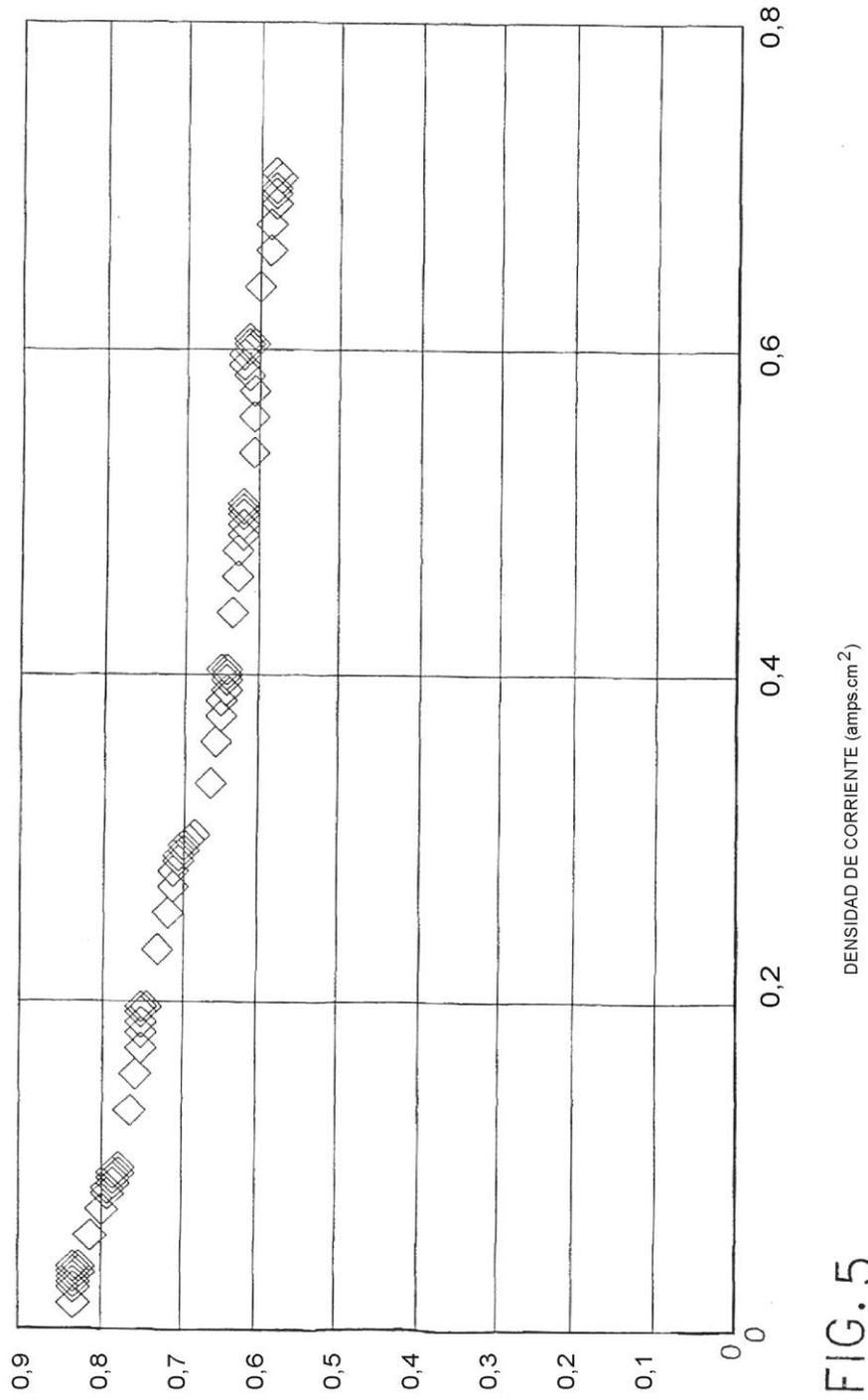


FIG. 5

