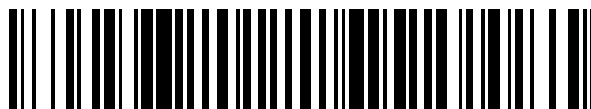


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 500 290**

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 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2001** **E 01958157 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014** **EP 1303885**

54 Título: **Material compuesto conductor y electrodo para pila de combustible que usa este material conformado por termocompresión**

30 Prioridad:

24.07.2000 FR 0009666

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

30.09.2014

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**BAURENS, PIERRE;
BOURGEOISAT, ERIC;
JOUSSE, FRANCK y
SALAS, JEAN-FELIX**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 500 290 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

Material compuesto conductor y electrodo para pila de combustible que usa este material conformado por termocompresión

Campo técnico

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

Estado de la técnica anterior

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

Las partículas conductoras pueden ser metálicas, lo que presenta la ventaja de una buena conductividad eléctrica. No obstante, tienen 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 baja densidad y por su resistencia química. Las cargas conductoras no metálicas más utilizadas son los productos pulverulentos con base de carbono, tales como los polvos de negro de carbón o de grafito y las fibras de carbono.

Siguiendo la morfología de las partículas (relación de forma, superficie específica), el umbral de percolación se logra para tasas de carga de varios % volumétricos para fibras y de 20% a 30% volumétricos para esferas. Estas cargas permiten típicamente obtener conductividades en el volumen del material del orden de 10^{-5} a 10^{-1} S/cm. Se constata así 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 tasas de carga sean superiores al umbral de percolación. Este efecto se explica por las importantes resistencias de contacto entre partículas adyacentes. Estas resistencias se unen por una parte a la superficie de contacto pequeña entre dos partículas (resistencia de constricción) y, por otra parte, a la formación de una película aislante en la superficie de las cargas durante su dispersión en el aglomerante orgánico (resistencia de 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 mediante su geometría así como por sus propiedades viscoelásticas, es decir su aptitud para deformarse bajo esfuerzo.

La resistencia de túnel se asocia a cualquier película aislante que puede recubrir la superficie de las partículas. Puede tratarse de tensioactivos absorbidos o más simplemente de la matriz orgánica que envuelve las cargas una vez que se dispersan. En esta configuración, el mecanismo de conducción entre los granos conductores ya no es óhmico sino que se efectúa por saltos electrónicos entre partículas aisladas. En razón de las propiedades escasas de transporte electrónico de los polímeros, el campo eléctrico local entre granos conductores necesario para llegar a la circulación de una corriente eléctrica en la totalidad de los montones 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 pero aislada por una película de polímero. Solo una pequeña parte de los caminos conductores es solicitada y participa realmente en la circulación de la corriente. La conductividad macroscópica se reduce fuertemente. La resistencia de túnel se define por la relación $R_t = \rho_i / a$ donde ρ_i representa la resistividad túnel, unida al espesor de la película y a las propiedades eléctricas de la matriz orgánica aislante, y donde a ha cuantificado el área de contacto.

La resistencia a la interfaz entre dos partículas es la suma de las resistencias de constricción y túnel. En la gran mayoría de los casos, la resistencia de túnel gobierna la conductividad macroscópica de los medios heterogéneos. En efecto, la resistencia de 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 aislación de varios nanómetros corresponde clásicamente a la capa de matriz polimérica absorbida en la superficie de las cargas durante la dispersión.

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

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

- fuertes conductividades por unidad de superficie y volumétricas, al menos superiores a 10 S/cm,
- impermeabilidad a los gases hidrógeno y oxígeno,

5 - resistencia mecánica elevada,

- resistencia química en el entorno ácido de la célula electroquímica, una degradación eventual de los materiales de placa bipolar no debiendo conllevar polución de la célula electroquímica.

10 Estos materiales deben ser conformados para constituir placas en la superficie desde las cuales se realizan canales de distribución de gas. Las técnicas de puesta en marcha y los costes de las placas bipolares deben ser compatibles con los esfuerzos de la producción de automóvil.

15 Actualmente, las placas bipolares se realizan a partir de placas de grafito fabricadas o de placas de metal embutidas y no corrosibles (acero inoxidable o aluminio recubierto de titanio). Las soluciones que se ponen en marcha del grafito fabricado parecen costosas y difícilmente compatibles con una producción en serie grande. Las soluciones que se ponen en marcha de partículas metálicas conducen a placas relativamente pesadas.

20 Una vía de mejoramiento es la realización de placas separadoras bipolares directamente por moldeado de compuestos conductores.

25 Los principios generales expuestos anteriormente sugieren que la realización de materiales compuestos muy conductores necesita poner en marcha, por las técnicas clásicas de transformación de los polímeros, materiales muy cargados en elementos conductores con el fin, por una parte, de aumentar el número de contactos entre partículas conductoras y, por otra parte, aumentar las superficies de contacto entre elementos adyacentes.

30 Estos principios han sido retomados en el cuadro del desarrollo de elementos de peso reducido para pila de combustible y han desembocado particularmente en el depósito de las solicitudes de patentes EP-A-0774337, WO-A-96/12309, EP-A-0933825 y WO-A-98/53514.

35 La solicitud EP-A-0774337 divulga un procedimiento de fabricación de cuerpos moldeados por extrusión de materia plástica cargada a más del 50% en volumen (preferentemente entre 65 y 90%) en elementos conductores (grafito laminar o no, fibras conductoras...). En la salida, la mezcla de los constituyentes se realiza en una malaxadora y después, después de haber sido triturada y machacada, la mezcla es extruida en forma de placa o de tubo. Los materiales compuestos obtenidos se realizan a partir de cualquier tipo de cargas conductoras disponibles en el comercio.

40 El documento WO-A-96/12309 divulga la realización de un apilamiento para la pila de combustible, utilizando un material compuesto conductor 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 compuesto conductor y la naturaleza de las cargas no son optimizadas para controlar la impermeabilidad a los gases así como la refrigeración de la célula. Es necesario depositar un material barrera en la superficie para hacer estanco el conjunto.

45 El documento EP-A-0933825 divulga un procedimiento de fabricación de placas separadoras para pila de combustible con base de un aglomerante termoendurecible (resina fenólica y epóxido) cargado de grafito laminar o no. La mezcla es termocomprimida en un molde con la geometría de las placas separadoras a realizar. La porosidad, y por lo tanto en primera aproximación la impermeabilidad a los gases, 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 divulga un procedimiento de fabricación por termocompresión de placas separadoras bipolares que contienen de 50 a 95% de cargas conductoras en diferentes termoplásticos. Las cargas conductoras pueden ser de grafito, del negro de carbón y de fibras de carbono. El problema de la impermeabilidad a los gases es esquivado por el añadido de un agente hidrófilo que favorece la migración de agua en los poros del material. Esta configuración favorece sobretodo la evacuación del agua producida en la pila y permite la refrigeración de la célula.

60 El documento EP 0935303 A divulga una placa separadora para pila de combustible. La placa separadora posee una buena impermeabilidad a los gases. Se realiza en un material que comprende grafito laminar y un polímero que puede ser termoplástico.

Exposición de la invención

65 La presente invención ha sido concebida para remediar los inconvenientes citados anteriormente de los materiales compuestos conductores. Permite procurar materiales ligeros, de resistencia eléctrica de superficie muy débil y de conductividad térmica optimizada en la dirección paralela a la superficie.

5 Un primer objeto de la invención está constituido por un material compuesto conductor constituido por una mezcla sinterizada a alta presión de grafito laminar y de polvo de polímero termoplástico, comprendiendo la mezcla eventualmente un primer tipo de grafito laminar constituido por láminas de granulometría comprendidas entre 10 y 100 μm y un segundo tipo de grafito laminar constituido por aglomerados de partículas de grafito unidas y superpuestas entre sí de forma que sus planos principales sean paralelos entre sí, presentando estos aglomerados una anisotropía planar de polímero termoplástico de granulometría comprendida entre 10 y 200 μm , las láminas y/o
10 aglomerados teniendo sus planos principales paralelos entre sí.

Preferentemente, el primer tipo de grafito laminar está constituido por láminas de granulometría comprendidas entre 20 y 50 μm .

15 Los aglomerados del segundo tipo de grafito laminar pueden estar constituidos por partículas de 5 a 20 μm de lado y de 0,1 a 5 μm de espesor.

Preferentemente, el polvo de polímero termoplástico posee una granulometría inferior a 50 μm . Este polímero puede ser de tipo fluorado, como el PVDF.

20 Un segundo objeto de la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un material compuesto conductor, caracterizado porque comprende:

25 - la obtención de una mezcla que comprende un polvo de polímero termoplástico de granulometría comprendida entre 10 y 200 μm , eventualmente un primer tipo de grafito laminar constituido por láminas de granulometría comprendida entre 10 y 100 μm y un segundo tipo de grafito laminar constituido por aglomerados de partículas de grafito unidas y superpuestas entre sí de forma 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,

30 - la conformación del material compuesto conductor por sinterización a alta presión de la mezcla con el fin de que los planos principales de las láminas y/o aglomerados sean paralelos entre sí.

35 El segundo tipo de grafito laminar puede ser obtenido por trituración, en fase sólida o en fase disolvente, seguido de un tamizado, de hojas de grafito, dicha hoja de grafito estando constituida por partículas de grafito cuyos planos principales son paralelos al plano de dicha hoja. Esta trituración de hojas de grafito puede consistir en triturar las hojas de grafito fabricadas por calandrado y/o laminado de grafito natural o expandido.

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

El segundo tipo de grafito laminar puede incluso ser obtenido por medio de las siguientes etapas:

45 - dispersión de plaquetas de grafito exfoliadas u obtenidas por trituración de hoja de grafito en un disolvente orgánico hasta obtener una pasta homogénea,

- secado de la pasta homogénea obtenida,

- machacado de la pasta secada para obtener aglomerados de partículas de grafito,

50 - tamizado de los aglomerados de partículas de grafito.

La etapa de secado puede ser realizada por filtración del disolvente seguido de una desgasificación en un recinto al vacío.

55 Ventajosamente, la conformación del material compuesto conductor se efectúa en un molde. La sinterización puede ser efectuada con una presión comprendida entre 0,25 y 1 tonelada/cm².

Según un modo particular de puesta en marcha, la sinterización se efectúa según el ciclo siguiente:

60 - la mezcla se lleva a una temperatura ligeramente inferior a la temperatura de fusión del polímero termoplástico,

- la mezcla se comprime gradualmente hasta la presión requerida para la sinterización,

65 - la mezcla comprimida se lleva a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de fusión del polímero termoplástico, durante una duración determinada,

- la mezcla comprimida se vuelve a llevar a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del polímero termoplástico, durante una duración determinada,

5 - la mezcla sinterizada es gradualmente puesta a temperatura ambiente y a presión ambiente.

Un tercer objeto de la invención está constituido por un electrodo para pila de combustible, que comprende unos medios que permiten la circulación de un fluido gaseoso en la superficie de al menos algunas de sus caras principales, obtenida por sinterización de alta presión de una mezcla de grafito laminar y de polvo de polímero termoplástico, comprendiendo la mezcla eventualmente un primer tipo de grafito laminar constituido por láminas de granulometría comprendida entre 10 y 100 μm y un segundo tipo de grafito laminar constituido por aglomerados de partículas de grafito unidas y superpuestas entre sí de forma 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, comprendiendo la mezcla igualmente un polvo de polímero termoplástico de granulometría comprendida entre 10 y 200 μm , teniendo las láminas y/o aglomerados sus planos principales paralelos entre sí y paralelos a las caras principales del electrodo.

Para este electrodo, el primer tipo de grafito laminar puede ser constituido por láminas de granulometría comprendidas entre 20 y 50 μm . Los aglomerados del segundo tipo de grafito laminar están ventajosamente constituidos por partículas de 5 a 20 μm de lado y de 0,1 a 5 μm de espesor. El polvo de polímero termoplástico puede poseer una granulometría inferior a 50 μm . El polímero termoplástico es ventajosamente de tipo fluorado, por ejemplo en PVDF.

Preferentemente, los medios que permiten la circulación de un fluido gaseoso comprenden acanaladuras.

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

- la obtención de una mezcla que comprende un polvo de polímero termoplástico de granulometría comprendida entre 10 y 200 μm , eventualmente un primer tipo de grafito laminar constituido por láminas de granulometría comprendida entre 10 y 100 μm y un segundo tipo de grafito laminar constituido por aglomerados de partículas de grafito unidas y superpuestas entre sí de forma 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,

- la conformación, en un molde, de dicho electrodo por sinterización a alta presión de la mezcla con el fin de que los planos principales de las láminas y/o aglomerados sean paralelos entre sí y paralelos a las caras principales del electrodo, dichos medios que permiten la circulación de un fluido gaseoso siendo constituidos durante dicho sinterización a alta presión.

Según un modo de puesta en marcha, el segundo tipo de grafito laminar se obtiene por trituración, en fase sólida o en fase disolvente, seguido de un tamizado, de hojas de grafito, dicha hoja de grafito estando constituida por partículas de grafito cuyos planos principales son paralelos al plano de dicha hoja. La trituración de hojas de grafito puede consistir en triturar hojas de grafito fabricadas por calandrado y/o laminado de grafito natural o expandido.

Según otro modo de puesta en marcha, el segundo tipo de grafito laminar se obtiene por trituración, en fase sólida o líquida, de una masa de grafito obtenida por compresión, siendo seguida la trituración de un tamizado.

Según otro modo más de puesta en marcha, el segundo tipo de grafito laminar se obtiene por medio de las siguientes etapas:

- dispersión de plaquetas de grafito exfoliadas u obtenidas por trituración de hoja de grafito en un disolvente orgánico hasta obtener una pasta homogénea,

- secado de la pasta homogénea obtenida,

- machacado de la pasta secada para obtener aglomerados de partículas de grafito,

- tamizado de los aglomerados de partículas de grafito.

La etapa de secado puede ser realizada por filtración del disolvente seguida de una desgasificación en un recinto al vacío.

La sinterización del electrodo puede ser efectuada con una presión comprendida entre 0,25 y 1 tonelada/cm².

Según un modo particular de puesta en marcha, la sinterización se efectúa según el ciclo siguiente:

- la mezcla se lleva a una temperatura ligeramente inferior a la temperatura de fusión del polímero termoplástico,

5 - la mezcla se comprime gradualmente hasta la presión requerida para la sinterización,

- la mezcla comprimida se lleva a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de fusión del polímero termoplástico, durante una duración determinada,

10 - la mezcla comprimida se vuelve a llevar a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del polímero termoplástico, durante una duración determinada,

- la mezcla sinterizada es gradualmente puesta a temperatura ambiente y a presión ambiente.

15 Breve descripción del dibujo

La invención se comprenderá mejor y otras ventajas y particularidades aparecerán con la lectura de la descripción que va a seguir, dada a título de ejemplo no limitativo, acompañada de la figura adjunta que representa una vista parcial de una de las caras principales de un electrodo para pila con combustible según la presente invención.

20 Descripción detallada de un modo de realización de la invención

El resto de la descripción tratará sobre 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.

25 El primer tipo de grafito posee una granulometría comprendida entre 10 y 100 μm . Preferentemente, la granulometría media es de 23 μm . Su superficie específica está comprendida entre 6 y 25 m^2/g y su conductividad es del orden de 1000 S/Cm. Se puede procurar este tipo de grafito en el comercio.

30 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 hojas es de 1,1. La permeabilidad con el helio de tales hojas es de $10^5 \text{ cm}^2/\text{s/atm}$. Las hojas de grafito se trituran en un disolvente, o en fase sólida, para obtener aglomerados de láminas de grafito, teniendo estas aglomeraciones entre 10 μm y 1 mm de lado, con una mayoría de aglomerados entre 100 y 300 μm de lado, y entre 5 y 50 μm de espesor.

35 El segundo tipo de grafito también puede ser obtenido a partir de plaquetas de grafito exfoliadas dispersadas en un disolvente orgánico. La tasa de grafito en el disolvente está comprendida entre el 10 y el 50% en volumen siguiendo las características dimensionales del grafito (baja tasa de dilución para los grafitos de gran superficie específica, con fuerte tasa para las plaquetas de varios m^2/g de superficie específica) con el fin de obtener una pasta de poca viscosidad. Esta mezcla se agita hasta la obtención de una dispersión homogénea. La pasta se seca después por filtración del disolvente y después por desgasificación en un recinto al vacío. Estas operaciones pueden permitir ventajosamente recuperar el disolvente. La pasta seca obtenida está constituida por aglomerados gruesos de plaquetas de grafito, estando las plaquetas en su mayoría superpuestas. En un aglomerado, las plaquetas se superponen, juntadas y sus planos principales son en su mayoría paralelos. Esta pasta es entonces machacada y
45 tamizada con el fin de obtener aglomerados de grafito de granulometría comprendida entre 100 μm y 1 mm.

El segundo tipo de grafito puede incluso ser obtenido triturando materiales grafiticos sólidos. La trituración se efectúa en fase sólida o líquida. El polvo obtenido se tamiza con la granulometría específica para el segundo tipo de grafito. Es preferible utilizar como materia prima masas de grafito realizadas por compresión con el fin de disponer de una
50 estructura de salida anisótropa.

La mezcla comprende igualmente un polvo de polímero termoplástico, de granulometría comprendida entre 10 y 200 μm , preferentemente de granulometría inferior a 50 μm . El PVDF hace parecer al polímero más interesante para la invención.

55 La mezcla puede comprender en polvo tanto grafito del primer tipo como grafito del segundo tipo. La tasa de carga en grafito puede ser muy elevada, entre el 70 y el 85% en volumen.

Los constituyentes de la mezcla se secan previamente y después se mezclan en el mezclador turbulento. La formulación se homogeniza en una placa vibrante.

La conformación del material compuesto conductor puede hacerse por medio de un molde en el que la mezcla es sinterizada a alta presión.

65 La mezcla contenida en el molde se lleva a una temperatura ligeramente inferior a la temperatura de fusión del

polímero (por ejemplo a 20°C por debajo de la temperatura de fusión). Después es gradualmente comprimida hasta una presión comprendida entre 0,25 y 1 tonelada/cm². La temperatura de la mezcla se eleva entonces ligeramente por encima del punto de fusión del polímero (por ejemplo, 20°C por encima) durante 10 minutos. La mezcla se refrigera entonces bajo presión hasta una temperatura inferior de 40°C a la temperatura de fusión del polímero. La mezcla sinterizada es entonces gradualmente puesta a temperatura ambiente y a presión ambiente.

La presión ejercida en la mezcla es uniaxial. El material obtenido posee una estructura muy anisótropa, las láminas de grafito orientándose en una dirección perpendicular a la dirección de prensado y la operación de sinterización no implicando transporte de materia en el molde.

Este procedimiento permite en particular realizar canales de alimentación en gases de los electrodos de pila con combustible.

La figura adjunta muestra, de forma parcial, una de las caras principales de un electrodo para pila de combustible según la presente invención. La cara principal 2 del electrodo (o placa bipolar) 1 comprende acanaladuras 3, 4, 5 y 6 unidas entre sí de forma que permiten la circulación de un fluido gaseoso en la cara 2 del electrodo.

El material compuesto conductor según la presente invención posee una estructura en estratos, teniendo las láminas o aglomerados de grafito su plano principal paralelo a unas caras principales del material puesto en forma de electrodo. Fluye una conductividad eléctrica anisótropa. Esta conductividad puede variar de 1 a 30 S/cm en una dirección transversal al plano del electrodo (dirección de prensado) en función de la tasa de carga y de la presión durante la sinterización. En una dirección paralela al plano del electrodo (es decir, una dirección perpendicular a la dirección de prensado) la conductividad puede variar entre 50 y 200 S/cm.

Un electrodo concebido según la presente invención posee una conductividad térmica igualmente anisótropa. Es netamente superior en una dirección paralela a la superficie que en una dirección transversal. En el caso de un electrodo para pila de combustible, esto permite optimizar la refrigeración de la pila.

El primer tipo de grafito y el segundo tipo de grafito procuran una buena conductividad superficial y favorecen la refrigeración de un electrodo. El segundo tipo de grafito permite obtener una impermeabilidad muy buena a los gases, particularmente al helio y al hidrógeno. La permeabilidad a los gases del segundo tipo de grafito es inferior a la de las partículas de grafito de la técnica conocida. Además, las dimensiones importantes de los aglomerados que constituyen el segundo tipo de grafito (varios cientos de µm de lado) aumentan la tortuosidad del material compuesto.

La tabla aquí debajo compara diferentes materiales compuestos en forma de placas: una placa de grafito pirolizada, una placa compuesta a base del primer tipo de grafito y una placa compuesta a base del segundo tipo de grafito.

Material	Permeación al helio (m ³ .m/m ² /Pa/s)
Placa de grafito pirolizada	10 ⁻¹⁷
Placa compuesta a base del primer tipo de grafito	10 ⁻¹⁵
Placa compuesta a base del segundo tipo de grafito	10 ⁻¹⁸

REIVINDICACIONES

- 1.- Material compuesto conductor constituido por una mezcla sinterizada a alta presión de grafito laminar y de polvo de polímero termoplástico, caracterizado porque la mezcla comprende un tipo de grafito laminar constituido por aglomerados de partículas de grafito unidas y superpuestas entre sí de forma 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, comprendiendo la mezcla igualmente un polvo de polímero termoplástico de granulometría comprendida entre 10 y 200 μm .
- 2.- Material compuesto conductor según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla comprende además otro tipo de grafito laminar constituido por láminas de granulometría comprendida entre 10 y 100 μm , teniendo las láminas y los aglomerados sus planos principales paralelos entre sí.
- 3.- Material compuesto conductor según la reivindicación 2, caracterizado porque el otro tipo de grafito laminar está constituido por láminas de granulometría comprendida entre 20 y 50 μm .
- 4.- Material compuesto conductor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los aglomerados están constituidos por partículas de 5 a 20 μm de lado y de 0,1 a 5 μm de espesor.
- 5.- Material compuesto conductor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el polvo de polímero termoplástico posee una granulometría inferior a 50 μm .
- 6.- Material compuesto conductor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el polímero termoplástico es de tipo fluorado.
- 7.- Material compuesto conductor según la reivindicación 6, caracterizado porque el polímero termoplástico es de PVDF.
- 8.- Procedimiento de fabricación de un material compuesto conductor, caracterizado porque comprende:
 - la obtención de una mezcla que comprende un polvo de polímero termoplástico de granulometría comprendida entre 10 y 200 μm , un tipo de grafito laminar constituido por aglomerados de partículas de grafito unidas y superpuestas entre sí de forma 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,
 - la conformación del material compuesto conductor por sinterización a alta presión de la mezcla con el fin de que los planos principales de las láminas y/o aglomerados sean paralelos entre sí.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la mezcla comprende además otro tipo de grafito laminar constituido por láminas de granulometría comprendida entre 10 y 100 μm , disponiendo la etapa de conformación los planos principales de las láminas y de los aglomerados paralelamente entre sí.
- 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque los aglomerados se obtienen por trituración, en fase sólida o fase disolvente, seguido de un tamizado, de hojas de grafito, estando una llamada hoja de grafito constituida por partículas de grafito cuyos planos principales son paralelos al plano de dicha hoja.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la trituración de hojas de grafito consiste en triturar hojas de grafito fabricadas por calandrado y/o laminado de grafito natural o expandido.
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque los aglomerados se obtienen por trituración, en fase sólida o líquida, de una masa de grafito obtenida por compresión, siendo seguida la trituración de un tamizado.
- 13.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque los aglomerados se obtienen por medio de las siguientes etapas:
 - dispersión de plaquetas de grafito exfoliadas u obtenidas por trituración de hoja de grafito en un disolvente orgánico hasta obtener una pasta homogénea,
 - secado de la pasta homogénea obtenida,
 - machacado de la pasta secada para obtener aglomerados de partículas de grafito,
 - tamizado de los aglomerados de partículas de grafito.
- 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la etapa de secado se realiza por filtración del

disolvente seguida de una desgasificación en un recinto al vacío.

15.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, caracterizado porque la conformación del material compuesto conductor se efectúa en un molde.

16.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 15, caracterizado porque la sinterización se efectúa con una presión comprendida entre 0,25 y 1 tonelada/cm².

17.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 16, caracterizado porque la sinterización se efectúa según el ciclo siguiente:

- la mezcla se lleva a una temperatura ligeramente inferior a la temperatura de fusión del polímero termoplástico,

- la mezcla se comprime gradualmente hasta la presión requerida para la sinterización,

- la mezcla comprimida se lleva a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de fusión del polímero termoplástico, durante una duración determinada,

- la mezcla comprimida se vuelve a llevar a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del polímero termoplástico, durante una duración determinada,

- la mezcla sinterizada es gradualmente puesta a temperatura ambiente y a presión ambiente.

18.- 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 una (2) de sus caras principales, obtenida por sinterización de alta presión de una mezcla de grafito laminar y de polvo de polímero termoplástico, comprendiendo la mezcla un tipo de grafito laminar constituido por aglomerados de partículas de grafito unidas y superpuestas entre sí de forma 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, comprendiendo la mezcla igualmente un polvo de polímero termoplástico de granulometría comprendida entre 10 y 200 µm, teniendo los aglomerados sus planos principales paralelos entre sí y paralelos a las caras principales del electrodo.

19.- Electrodo (1) para pila de combustible según la reivindicación 18, caracterizado porque la mezcla comprende además otro tipo de grafito laminar constituido por láminas de granulometría comprendida entre 10 y 100 µm, teniendo las láminas y los aglomerados sus planos principales paralelos entre sí.

20.- Electrodo (1) para pila de combustible según la reivindicación 19, caracterizado porque el otro tipo de grafito laminar está constituido por láminas de granulometría comprendida entre 20 y 50 µm.

21.- Electrodo (1) para pila de combustible según una de las reivindicaciones 18 a 20, caracterizado porque los aglomerados están constituidos por partículas de 5 a 20 µm de lado y de 0,1 a 5 µm de espesor.

22.- Electrodo (1) para pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, caracterizado porque el polvo de polímero termoplástico posee una granulometría inferior a 50 µm.

23.- Electrodo (1) para pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 22, caracterizado porque el polímero termoplástico es del tipo fluorado.

24.- Electrodo (1) para pila de combustible según la reivindicación 23, caracterizado porque el polímero termoplástico es de PVDF.

25.- Electrodo (1) para pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 24, caracterizado porque dichos medios que permiten la circulación de un fluido gaseoso comprende acanaladuras (3, 4, 5, 6).

26.- 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 una (2) de sus caras principales, caracterizada porque comprende:

- la obtención de una mezcla que comprende un polvo de polímero termoplástico de granulometría comprendida entre 10 y 200 µm, y un tipo de grafito laminar constituido por aglomerados de partículas de grafito unidas y superpuestas entre sí de forma 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,

- la conformación, en un molde, de dicho electrodo por sinterización a alta presión de la mezcla con el fin de que los planos principales de las láminas y/o aglomerados sean paralelos entre sí y paralelos a las caras principales del

electrodo, dichos medios que permiten la circulación de un fluido gaseoso siendo constituidos durante dicho sinterización a alta presión.

5 27.- Procedimiento de fabricación de un electrodo (1) para pila de combustible según la reivindicación 26, caracterizado porque la mezcla comprende además otro tipo de grafito laminar constituido por láminas de granulometría comprendida entre 10 y 100 μm , teniendo las láminas y los aglomerados sus planos principales paralelos entre sí tras la conformación de dicho electrodo.

10 28.- Procedimiento de fabricación de un electrodo (1) para pila de combustible según la reivindicación 27, caracterizado porque el tipo de grafito laminar constituido por aglomerados se obtiene mediante trituración, en fase sólida o en fase disolvente, seguido de un tamizado, de hojas de grafito, dicha hoja de grafito estando constituida por partículas de grafito cuyos planos principales son paralelos al plano de dicha hoja.

15 29.- Procedimiento de fabricación de un electrodo (1) para pila de combustible según la reivindicación 28, caracterizado porque la trituración de hojas de grafito consiste en triturar hojas de grafito fabricadas por calandrado y/o laminado de grafito natural o expandido.

20 30.- Procedimiento de fabricación de un electrodo (1) para pila de combustible según la reivindicación 26, caracterizado porque el tipo de grafito laminar constituido por aglomerados se obtiene por trituración, en fase sólida o líquida, de una masa de grafito obtenida por compresión, siendo seguida la trituración de un tamizado.

25 31.- Procedimiento de fabricación de un electrodo (1) para pila de combustible según la reivindicación 26, caracterizado porque el tipo de grafito laminar constituido por aglomerados se obtiene por medio de las siguientes etapas:

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

35 32.- Procedimiento de fabricación de un electrodo (1) para pila de combustible según la reivindicación 31, caracterizado porque la etapa de secado se realiza por filtración del disolvente seguida de una desgasificación en un recinto al vacío.

40 33.- Procedimiento de fabricación de un electrodo (1) para pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones de 26 a 32, caracterizado porque la sinterización se efectúa con una presión comprendida entre 0,25 y 1 tonelada/cm².

45 34.- Procedimiento de fabricación de un electrodo (1) para pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 26 a 33, caracterizado porque la sinterización se efectúa según el siguiente ciclo:

- la mezcla se lleva a una temperatura ligeramente inferior a la temperatura de fusión del polímero termoplástico,
- la mezcla se comprime gradualmente hasta la presión requerida para la sinterización,
- la mezcla comprimida se lleva a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de fusión del polímero termoplástico, durante una duración determinada,
- la mezcla comprimida se vuelve a llevar a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del polímero termoplástico, durante una duración determinada,
- la mezcla sinterizada es gradualmente puesta a temperatura ambiente y a presión ambiente.

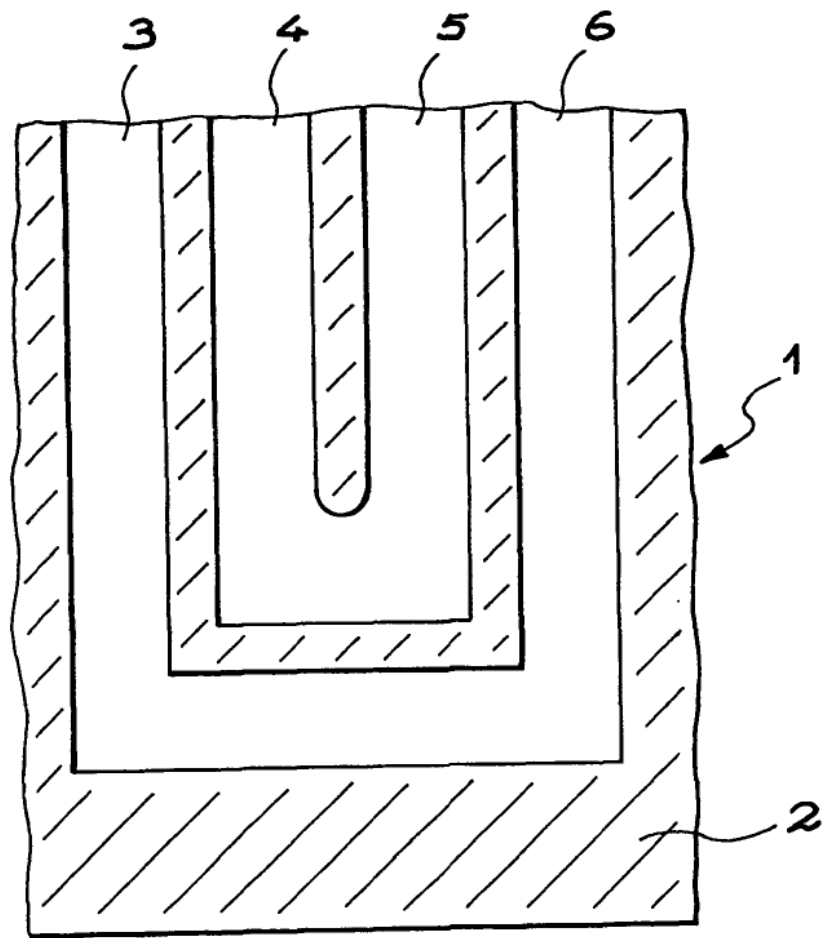


Fig. 1