

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 013**

51 Int. Cl.:

C04B 35/536	(2006.01) B32B 18/00	(2006.01)
C04B 35/52	(2006.01) H01M 8/00	(2006.01)
F16J 15/00	(2006.01) F16L 23/00	(2006.01)
H01L 23/00	(2006.01) C04B 37/00	(2006.01)
E04C 2/00	(2006.01)	
C09C 1/46	(2006.01)	
H01M 2/00	(2006.01)	
H01M 4/00	(2006.01)	
H05B 3/00	(2006.01)	
C08K 3/04	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.12.2010 PCT/EP2010/070974**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.07.2011 WO11080334**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.12.2010 E 10798152 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2519479**

54 Título: **Material compuesto estratificado para uso en una batería de flujo redox**

30 Prioridad:

29.10.2010 US 915340
 30.09.2010 DE 102010041822
 20.09.2010 DE 102010041085
 17.03.2010 DE 102010002989
 26.02.2010 DE 102010002434
 16.02.2010 DE 102010002000
 31.12.2009 DE 102009055441
 31.12.2009 DE 102009055440
 31.12.2009 DE 102009055442
 31.12.2009 DE 102009055443
 31.12.2009 DE 102009055444

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.11.2017

73 Titular/es:

SGL CARBON SE (100.0%)
Söhnleinstrasse 8
65201 Wiesbaden, DE

72 Inventor/es:

ÖTTINGER, OSWIN;
SCHMITT, RAINER;
BACHER, JÜRGEN;
MECHEN, SYLVIA y
HUDLER, BASTIAN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 641 013 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 estratificado para uso en una batería de flujo redox

5 La presente invención concierne a un material compuesto estratificado adecuado especialmente para utilizar en una batería de flujo redox, que contiene al menos una capa de una estructura plana textil y al menos un cuerpo moldeado que contiene grafito. Además, la presente invención concierne a un procedimiento para fabricar un material compuesto estratificado de este tipo, al uso de un material compuesto estratificado de este tipo, a una placa bipolar y a una batería de flujo redox.

10 Una batería de flujo redox es una celda electroquímica que está construida de dos semiceldas separadas una de otra por una membrana conductora de iones y rellenas respectivamente de un electrolito líquido, en las que está previsto un respectivo electrodo. En este caso, el electrolito consta de sal o sales disueltas en un disolvente, utilizándose como disolvente usualmente ácidos inorgánicos u orgánicos y como sales o pares redox, por ejemplo, sales de titanio, hierro, cromo, vanadio, cerio, cinc, bromo y azufre.

15 En este caso, la membrana conductora de iones cuida de una compensación de carga, pero impide simultáneamente un paso de material entre las dos semiceldas. Mientras que en la carga de la batería de flujo redox en el electrodo previsto en la semicelda negativa, se reducen los cationes de la sal disuelta en los electrolitos, en el electrodo previsto en la semicelda positiva, se oxidan los aniones de la sal disuelta en los electrolitos. Debido a ello, durante la carga o durante el procedimiento de acumulación, fluyen electrones desde la semicelda positiva hasta la semicelda negativa, mientras que en un proceso de descarga, los electrones fluyen en dirección inversa.

20 En las baterías de flujo redox de este tipo, se utilizan como electrodos usualmente electrodos de grafito porque estos presentan una gran ventana de potencial electroquímico. Para lograr una potencia específica lo más elevada posible, se utilizan frecuentemente como electrodos de grafito fieltros de grafito con una superficie específica relativamente alta.

25 Cuando baterías de flujo redox o celdas de flujo redox individuales se conmutan en serie una con otra en forma de una pila de celdas, las celdas individuales se separan una de otra típicamente por placas bipolares. Debido a la buena estabilidad frente a productos químicos y a la elevada conductividad eléctrica del grafito se utilizan frecuentemente para este fin placas de grafito o láminas de grafito. Para lograr una estructura compacta, en las dos superficies exteriores opuestas de las placas bipolares, están dispuestos respectivamente los electrodos formados de fieltro de grafito y están unidos con la placa bipolar configurando un material compuesto estratificado o laminado.

30 Los materiales compuestos estratificados de este tipo formados por una placa bipolar y los fieltros de grafito dispuestos sobre sus dos superficies exteriores deben cumplir una serie de requisitos. Junto a la buena estabilidad frente a productos químicos y la elevada conductividad eléctrica ya mencionadas anteriormente o una baja resistencia eléctrica, la placa bipolar del material compuesto estratificado debe diferenciarse por una elevada resistencia a la tracción y por una baja permeabilidad sobre todo para líquidos. Por el contrario, los fieltros de grafito deben presentar una permeabilidad lo más elevada posible para los electrolitos a fin de lograr una superficie de contacto grande entre el electrolito y el electrodo y, por tanto, una elevada potencia de celda, y evitar o al menos minimizar una caída de presión. Además, los fieltros de grafito deben presentar también una elevada conductividad eléctrica y una buena estabilidad frente a productos químicos.

35 Para elevar la compacidad del grafito a fin ajustar una baja permeabilidad de la placa bipolar para líquidos, se ha propuesto ya fabricar láminas de grafito a base de grafito impregnado con líquido, es decir, de grafito cuyos poros se han cerrado al menos parcialmente por impregnación líquida o impregnación fundida con un agente de impregnación adecuado. Como agente de impregnación se utilizan, por ejemplo, alcohol furfúrico de baja viscosidad o resina fenólica que contiene disolvente. Gracias a la impregnación, junto con la compacidad, pueden mejorarse además tanto la manipulación como la resistencia a los arañazos del material.

45 Sin embargo, una desventaja de tales materiales fabricados por impregnación líquida es que el medio de impregnación está distribuido de manera irregular, en particular en la dirección de profundidad o dirección z del material. Por consiguiente, mientras que en las zonas superficiales del material, se logran un elevado grado de impregnación y una impregnación relativamente homogénea, la zona interior del material así impregnado situada entre las zonas superficiales no presenta ningún grado de impregnación o solo un grado de impregnación relativamente bajo o desigual. Por tanto, una placa bipolar fabricada de un material de este tipo presenta ciertamente en sus zonas superficiales y gracias a la impregnación superficial, una impermeabilidad relativamente alta para líquidos y gases; no obstante, dicha placa bipolar es relativamente permeable en la zona central que está entre las zonas superficiales, por lo que estas placas bipolares están necesitadas de mejora por ejemplo para el uso en baterías de flujo redox.

55 Asimismo, se conoce el uso de placas bipolares que se fabrican de mezclas correspondientes con proporciones de grafito por procedimiento de prensado ("mold to size", "press to size"), por ejemplo, con polipropileno, polifluoruro de vinilideno y resina fenólica como aditivo. No obstante, tales placas bipolares presentan elevados valores de resistencia absolutos y una resistencia eléctrica desventajosa por la suma de las resistencias de contacto y de paso.

Otra desventaja de los materiales compuestos estratificados conocidos y utilizados en una batería de flujo redox es que, en estos, la adherencia y, por tanto, la resistencia de contacto eléctrica entre la placa bipolar y el material de electrodos, es decir, los fieltros de grafito, son insuficientes. Por tanto, estos materiales compuestos estratificados, durante el uso, deben prensarse uno con otro de manera relativamente fuerte por medio de una construcción de bastidor, concretamente de manera usual en una proporción de 20 a 30%. Gracias al prensado fuerte se comprime fuertemente la estructura de fieltro, de modo que el electrolito no pueda circular óptimamente a través del fieltro, lo que, en particular en superficies de electrodo grandes, lleva a pérdidas de presión masivas y, por tanto, a elevadas pérdidas de potencia parasitarias en la batería. Además, el material se relaja debido a la elevada presión de prensado y debido a la aparición, con el tiempo, de corrosión mínima en las fibras individuales, por lo que al aumentar el tiempo de funcionamiento las capas de fieltro se sueltan de la placa bipolar y así aumenta la resistencia de contacto del material compuesto estratificado. Gracias a la capacidad de adaptación también mala, sobre todo de las placas rellenas de grafito debe preverse, según la situación de montaje, un sellado adicional entre el bastidor y la placa bipolar para impedir una salida del electrolito.

Por tanto, el problema de la presente invención es proporcionar un material compuesto estratificado, especialmente adecuado para utilizar en una batería de flujo redox, de una placa bipolar a base de un cuerpo moldeado que contiene grafito, como especialmente una lámina de grafito, y al menos un electrodo colocado en ésta de una estructura plana textil, que pueda fabricarse de manera sencilla y barata, en el que la estructura plana textil esté firmemente unida de manera duradera con la placa bipolar y en el que la placa bipolar no se distinga solo por una elevada resistencia a la tracción y por una elevada conductividad eléctrica, sino que presente particularmente también una impermeabilidad especialmente alta con respecto a líquidos y gases así como una buena flexibilidad.

Una desventaja adicional de los materiales compuestos estratificados conocidos y utilizados en una batería de flujo redox es que en estos la adherencia y, por tanto, la resistencia de contacto eléctrica entre la placa bipolar y el material de electrodos, es decir, los fieltros de grafito, es insuficiente. Por tanto, en uso, dichos materiales compuestos estratificados deben prensarse uno con otro de manera fuerte por medio de una construcción de bastidor, concretamente de manera usual en 20 a 30%. Gracias al prensado fuerte se comprime fuertemente la estructura de fieltro, de modo que el electrolito no pueda circular óptimamente a través del fieltro, lo que, en particular en superficies de electrodo grandes, lleva a pérdidas de presión masivas y, por tanto a elevadas pérdidas de potencia parasitarias en la batería. Además, el material se relaja debido a la presión de prensado elevada y debido a la aparición, con el tiempo, de corrosión mínima en las fibras individuales, por lo que las capas de fieltro se sueltan de la placa bipolar con el tiempo de funcionamiento creciente y así aumenta la resistencia de contacto del material compuesto estratificado. Gracias a la capacidad de adaptación adicionalmente mala sobre todo de las placas rellenas de grafito, según la situación de montaje, debe preverse un sellado adicional entre el bastidor y la placa bipolar para impedir una salida del electrolito.

En el documento DE 102007037435 se describe un material estratificado que consta de al menos una capa de un material polímero relleno de grafito o una capa de un material cerámico y en el que hay una unión indisoluble entre los materiales debido al uso de una sustancia promotora de adherencia activa en su superficie límite. Este material estratificado puede utilizarse como componente en baterías de flujo redox.

Por tanto, el problema de la presente invención es proporcionar un material compuesto estratificado, adecuado especialmente para uso en una batería de flujo redox, de una placa bipolar a base de un cuerpo moldeado que contiene grafito, como particularmente una lámina de grafito, y al menos un electrodo dispuesto en ella de una estructura plana textil, que pueda fabricarse de manera sencilla y barata.

Según la invención, este problema se resuelve por la provisión de un material compuesto estratificado, en particular para uso en una batería de flujo redox, conteniendo el material compuesto estratificado al menos una capa de una estructura plana textil y al menos un cuerpo moldeado que contiene grafito, pudiendo obtenerse el cuerpo moldeado que contiene grafito por medio de un procedimiento en el que partículas de grafito se mezclan con al menos un aditivo orgánico sólido para obtener una mezcla y la mezcla así obtenida se compacta a continuación.

Esta solución se basa en el conocimiento sorprendente de que en un material compuesto estratificado de este tipo, el cuerpo moldeado a base de grafito que hace de placa bipolar no sólo presenta un elevado grado de relleno de aditivo que cierra los poros, sino que además el aditivo orgánico que cierra los poros está distribuido homogéneamente a lo largo de las tres dimensiones y, en particular, en la dirección de profundidad del cuerpo moldeado, es decir, en la dirección z del cuerpo moldeado. Por este motivo, el cuerpo moldeado presenta en las tres dimensiones y, en particular, también en el plano vertical del cuerpo moldeado, es decir, en el plano perpendicular a la dirección x-y o al plano, en el que el cuerpo moldeado posee su extensión más larga, propiedades homogéneas y se distingue por una elevada resistencia en la dirección z y, en particular también, por una elevada conductividad eléctrica, una alta resistencia a la tracción, una alta conductividad térmica, una elevada resistencia a la temperatura, una buena estabilidad frente a productos químicos, una elevada impermeabilidad con respecto a los líquidos así como por una alta estabilidad, concretamente, en particular, también en una reducida compresión superficial del cuerpo moldeado. Debido a la distribución homogénea del aditivo orgánico o de los aditivos orgánicos a lo largo de las tres dimensiones, se logra principalmente en particular que el aditivo esté presente no sólo en las zonas del cuerpo moldeado próximas a la superficie, sino particularmente también en la zona interior o central del cuerpo

moldeado que se encuentra entre la zonas próximas a la superficie. Por tanto, se impide que el cuerpo moldeado presente una elevada impermeabilidad sólo en sus zonas superficiales, pero en el interior del cuerpo moldeado.

5 una estructura plana textil, que pueda fabricarse de manera sencilla y barata, en el que la estructura plana textil esté firmemente unida de manera duradera con la placa bipolar y en el que la placa bipolar no se distinga solo por una elevada resistencia a la tracción y por una elevada conductividad eléctrica, sino que presente particularmente también una impermeabilidad especialmente alta con respecto a líquidos y gases así como una buena flexibilidad.

10 Según la invención, este problema se resuelve por la provisión de un material compuesto estratificado, en particular para uso en una batería de flujo redox, conteniendo el material compuesto estratificado al menos una capa de una estructura plana textil y al menos un cuerpo moldeado que contiene grafito, pudiendo obtenerse el cuerpo moldeado que contiene grafito por medio de un procedimiento en el que partículas de grafito se mezclan con al menos un aditivo orgánico sólido para obtener una mezcla y la mezcla así obtenida se compacta a continuación, no fundiéndose ni sinterizándose antes de la compactación el al menos un aditivo sólido y la mezcla producida con éste.

15 Esta solución se basa en el conocimiento sorprendente de que en un material compuesto estratificado de este tipo, el cuerpo moldeado a base de grafico que hace de placa bipolar no sólo presenta un elevado grado de aditivo de llenado que cierra los poros, sino que el aditivo orgánico que cierra los poros está distribuido homogéneamente además a lo largo de las tres dimensiones y, en particular, en la dirección de profundidad del cuerpo moldeado, es decir, en la dirección z del cuerpo moldeado. Por este motivo, el cuerpo moldeado presenta en las tres dimensiones y, en particular, también en el plano vertical del cuerpo moldeado, es decir, en la dirección o el plano perpendicular a la dirección x-y, en el que el cuerpo moldeado posee su extensión máxima, propiedades homogéneas y se distingue por una elevada resistencia en la dirección z y, en particular también, por una elevada conductividad eléctrica, una alta resistencia a la tracción, una alta conductividad térmica, una elevada resistencia a la temperatura, una buena estabilidad frente a productos químicos, una elevada impermeabilidad con respecto.

25 Por el contrario, gracias a la distribución de aditivo homogénea se logra también en el interior del cuerpo moldeado una elevada impermeabilidad en todas las dimensiones. Debido a la resistencia eléctrica baja del cuerpo moldeado, todo el material compuesto estratificado presenta particularmente también una resistencia eléctrica específica baja.

30 Otra ventaja esencial del material compuesto estratificado según la invención es que el cuerpo moldeado contenido en él, puede configurarse especialmente más delgado de lo es posible en las placas bipolares conocidas por el estado de la técnica debido a su elevada impermeabilidad, sobre todo frente a líquidos especialmente para uso en una batería de flujo redox. Por tanto, el material compuesto estratificado y toda la batería de flujo redox pueden configurarse compactos con la misma potencia.

35 En otra ventaja especial con respecto al cuerpo moldeado conocido por el estado de la técnica, el cuerpo moldeado que contiene grafito contenido en el material compuesto estratificado según la invención puede fabricarse de manera rápida, sencilla y barata, concretamente, en particular también por un procedimiento continuo en el que, por ejemplo, se añade continuamente a una corriente de gas que contiene partículas de grafito un aditivo orgánico sólido y preferentemente seco, por ejemplo, por medio de un tornillo sin fin de transporte y se mezcla con éste, y esta mezcla se guía a continuación continuamente por medio de un rodillo en el que se compacta la mezcla.

40 Otra ventaja sustancial del material compuesto estratificado según la invención es que, gracias al aditivo orgánico contenido en el cuerpo moldeado que contiene grafito, puede lograrse, por ejemplo por la unión térmica o por medio de un adhesivo, una unión especialmente firme del cuerpo moldeado con la al menos una capa de la estructura plana textil. En particular, el aditivo orgánico permite una soldadura directa del cuerpo moldeado relleno de aditivo orgánico con la estructura plana textil cuando, durante la fusión o la sinterización del aditivo orgánico, la estructura plana textil se prensa con menos presión de apriete con el cuerpo moldeado. Por tanto, el material compuesto estratificado según la invención, durante su uso, debe presionarse mucho menos fuertemente por medio de una construcción de bastidor, de modo que la estructura plana textil no se comprima tan fuertemente. Por este motivo, el electrolito en el material compuesto estratificado según la invención puede circular mejor a través de la estructura plana textil, con lo que, durante su uso en una batería de flujo redox, puede incrementarse la eficiencia de la batería. Además, debido a ello, el material compuesto estratificado según la invención presenta también una vida útil más elevada porque la estructura plana textil no se suelta tan fácilmente del cuerpo moldeado y así la resistencia de contacto del material compuesto estratificado sigue siendo también baja incluso durante largos tiempos de funcionamiento.

55 Como se explica, el cuerpo moldeado contenido en el material compuesto estratificado según la invención se obtiene por un procedimiento en el que partículas de grafito se mezclan primeramente con al menos un aditivo orgánico sólido para obtener una mezcla antes de que se compacte a continuación la mezcla así obtenida. Se entiende por esto en el ámbito de la presente solicitud de patente que, en contraste a una impregnación líquida o fundida, hasta la compactación de la mezcla, no se funden o sinterizan las partículas de grafito ni el aditivo ni la mezcla que contiene las partículas de grafito y el aditivo.

Básicamente, como material de partida de grafito para el cuerpo moldeado contenido en el material compuesto estratificado según la invención pueden utilizarse partículas a base de todos los grafitos conocidos, es decir, por ejemplo partículas de grafito natural o de grafito sintético.

- 5 No obstante, según una forma de realización especialmente preferida de la presente invención se propone utilizar como partículas de grafito partículas de grafito expandido. Por grafito expandido se entiende grafito que, en comparación con el grafito natural, está expandido por ejemplo en el factor 80 o más en el plano perpendicularmente a los estratos de carbono hexagonales. Debido a esta expansión, el grafito expandido se caracteriza por una moldeabilidad sobresaliente y una buena capacidad de engrane, por lo que motivo este grafito es especialmente adecuado para fabricar el cuerpo moldeado contenido en el material compuesto estratificado según la invención.
- 10 Debido a su también alta porosidad, el grafito expandido se puede mezclar además muy bien con partículas de aditivo orgánico con un diámetro de partícula correspondientemente pequeño y, debido al grado de expansión, se puede densificar o compactar fácilmente. Para fabricar grafito expandido con una estructura vermiforme, se mezcla usualmente grafito, como grafito natural, con una unión de intercalación como, por ejemplo, ácido nítrico o ácido sulfúrico, y se mantiene caliente a una temperatura elevada de, por ejemplo, 600 a 1200°C.
- 15 Preferentemente, se utiliza grafito expandido que se ha fabricado a partir de grafito natural con un diámetro medio de partícula (d_{50}) de al menos 149 μm y, preferentemente de al menos 180 μm , determinado según el procedimiento de medición y el conjunto de tamices especificados en la norma DIN 66165.

20 Se logran resultados especialmente buenos en esta forma de realización, en especial con partículas de grafito expandido que presenta un grado de expansión de 10 a 1400, preferentemente de 20 a 700 y, de manera especialmente preferida de 60 a 100.

Esto corresponde sustancialmente a grafito expandido con un peso aparente de 0,5 a 95 g/l, preferentemente de 1 a 25 g/l y, de manera especialmente preferida, de 2 a 10 g/l.

25 En un perfeccionamiento de la idea de la invención, se propone utilizar partículas de grafito y, especialmente, partículas de grafito expandido con un diámetro de partícula medio (d_{50}) de 150 a 3500 μm , preferentemente de 250 a 2000 μm y, de manera especialmente preferida, de 500 a 1500 μm . Estas partículas de grafito se pueden mezclar y compactar especialmente bien con aditivos orgánicos en forma de partícula. En este caso, se determina el diámetro medio (d_{50}) de la partícula de grafito según el procedimiento de medición y el conjunto de tamices especificados en la norma DIN 66165.

30 Preferentemente, la mezcla a compactar contiene de 50 a 99% en peso, preferentemente de 70 a 97% en peso y, de manera especialmente preferida, de 75 a 95 % en peso de partículas de grafito y partículas preferentemente correspondientes de grafito expandido.

35 De acuerdo con una forma de realización especialmente preferida de la presente invención, el cuerpo moldeado contenido en el material compuesto estratificado según la invención presenta una impermeabilidad, perpendicularmente a su plano longitudinal, de menos de 10^{-1} $\text{mg}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$, preferentemente de menos de 10^{-2} $\text{mg}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ y, de manera especialmente preferida, de menos de 10^{-3} $\text{mg}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$, medida a temperatura ambiente en un equipo de medición según la norma DIN 28090-1, bajo una compresión superficial de 20 MPa con helio como gas (1 bar de presión interior del gas de prueba helio).

40 Debido a la adición de aditivo orgánico es fácilmente posible prever el cuerpo moldeado que contiene grafito contenido en el material compuesto estratificado según la invención de modo que éste presente una resistencia a la tracción medida según la norma DIN ISO 1924-2 de 10 a 35 MPa y, preferentemente, de 15 a 25 MPa.

En un perfeccionamiento de la idea de la invención, en el material compuesto estratificado según la invención, se propone prever un cuerpo moldeado que contiene grafito con una resistencia eléctrica específica de menos de 20 $\Omega\cdot\text{mm}$ y, preferentemente, de menos de 15 $\Omega\cdot\text{mm}$ medida según la norma DIN 51911 con una carga de 50 N en una superficie de 50 mm perpendicularmente a su plano longitudinal.

45 Según otra forma de realización especialmente preferida de la presente invención, la mezcla a compactar o el cuerpo moldeado que contiene grafito contiene, en el material compuesto estratificado según la invención, de 1 a 50% en peso, preferente de 3 a 30% en peso y, de manera especialmente preferida, de 5 a 25% en peso de uno o varios aditivos orgánicos. Por tanto, se logran resultados especialmente buenos, en particular con respecto a una impermeabilidad deseada, pero también con respecto a una elevada resistencia a la tracción y la estabilidad mecánica. Además, se obtiene así un cuerpo moldeado con una resistencia a la tracción muy elevada y con una alta impermeabilidad, en particular en la dirección z del cuerpo moldeado. Aparte de esto, la adición del aditivo orgánico facilita la conformación y lleva a una mejor capacidad de soldadura del cuerpo moldeado con un cuerpo moldeado adicional que contiene grafito como en el material compuesto estratificado según la invención, con láminas metálicas o láminas de grafito y, por tanto, a una capacidad de unión más firme con la estructura plana textil. Además, se logra

50 así una resistencia transversal más alta que en la adición de menores cantidades de aditivo orgánico.

55

Básicamente, en esta forma de realización, junto con el grafito y el aditivo orgánico, el cuerpo moldeado puede contener aún materiales de relleno lo que, sin embargo, no es necesario ni tampoco preferible. Por tanto, el cuerpo

moldeado de acuerdo con la invención según esta forma de realización consta preferiblemente de la cantidad antes mencionada de aditivo orgánico y el resto de grafito.

5 Básicamente, como aditivo orgánico, puede utilizarse cualquier material orgánico. Se obtienen especialmente buenos resultados cuando el aditivo orgánico es un polímero elegido del grupo que consta de termoplásticos, duroplásticos, elastómeros y cualesquiera mezclas de los mismos. Con tales materiales se logra particularmente, en temperaturas relativamente bajas de, por ejemplo, -100°C a 300°C, una elevada impermeabilidad del cuerpo moldeado para sustancias líquidas y gaseosas.

10 Son ejemplos para polímeros correspondientes resinas de silicona, poliolefina, resinas epoxi, resinas fenólicas, resinas de melanina, resinas de urea, resina de poliéster, polieteretercetonas, benzoxazinas, poliuretanos, cauchos nitrílicos, como caucho de acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliamidas, polímidas, polisulfonas, policloruro de vinilo y fluoropolímeros, como polifluoruro de vinilideno, copolímeros de etileno-tetrafluoretileno y politetrafluoretileno y cualesquiera mezclas o copolímeros de dos o más de los compuestos antes mencionados.

15 Según una variante especialmente preferida de esta forma de realización, el aditivo orgánico o los aditivos orgánicos son seleccionados del grupo que consta de polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-tetrafluoretileno, polifluoruro de vinilideno, politetrafluoretileno y cualesquiera mezclas de dos o más de los compuestos antes mencionados. Esto se ha manifestado sorprendentemente como especialmente ventajoso en el ámbito de la presente invención para el equilibrado de todas las propiedades necesarias, como alta resistencia a la tracción, elevada conductividad eléctrica, buena capacidad de unión con la estructura plana textil a base de grafito, alta conductividad térmica, alta resistencia a la temperatura, buena estabilidad frente a productos químicos y elevada impermeabilidad con respecto a líquidos y gases.

En el perfeccionamiento de la idea de la invención, se propone prever polifluoruro de vinilideno como aditivo orgánico en el cuerpo moldeado del material compuesto estratificado según la invención. Debido a su alta fluidez, el polifluoruro de vinilideno es especialmente ventajoso en el proceso de fusión/sinterización y conduce a una capacidad de soldadura especialmente buena con la estructura plana textil.

25 Por consiguiente, el aditivo orgánico con respecto a su naturaleza química y la cantidad utilizada se elige preferentemente de modo que el cuerpo moldeado sea impermeable en un rango de temperatura de entre -100 y 300°C y, en particular, en un rango de temperatura de entre -20 y 250°C, entendiéndose por impermeable en el sentido de la presente invención que el cuerpo moldeado presenta una impermeabilidad, perpendicularmente a su plano longitudinal, de menos de 10^{-1} mg/(s·m²), preferentemente de menos de 10^{-2} mg/(s·m²) y de manera especialmente preferida de menos de 10^{-3} mg/(s·m²), medida a temperatura ambiente en un equipo de medición según la norma DIN 28090-1, bajo una compresión superficial de 20 MPa con helio como gas (1 bar de presión interior de gas de prueba de helio).

35 Según una primera forma de realización muy especialmente preferida de la presente invención, la mezcla a compactar o el cuerpo moldeado previsto en el material compuesto estratificado según la invención contiene de 5 a 50% en peso de partículas de polietileno como aditivo orgánico. Por tanto, se obtienen materiales compuestos estratificados que presentan, especialmente equilibradas, las propiedades antes mencionadas, en particular resistencia de contacto reducida y alta impermeabilidad del cuerpo moldeado o de la placa bipolar. Se obtienen particularmente buenos resultados en esta forma de realización cuando la mezcla a compactar o el cuerpo moldeado previsto en el material compuesto estratificado según la invención contiene de 10 a 30% en peso, de manera especialmente preferida de 15 a 25% en peso, de manera muy especialmente preferida de 18 a 22% en peso y de manera muy preferida 20% en peso de partículas de polietileno. Ciertamente, junto con el polietileno y el grafito, el cuerpo moldeado puede contener aún materiales de relleno, lo que, sin embargo, no es necesario ni tampoco preferible. Por tanto, el cuerpo moldeado según la invención de acuerdo con esta forma de realización consta preferentemente de la cantidad antes mencionada de polietileno y el resto de grafito expandido.

45 De acuerdo con una segunda forma de realización muy especialmente preferida de la presente invención, la mezcla a compactar o el cuerpo moldeado previsto en el material compuesto estratificado según la invención contiene de 5 a 50% en peso de partículas de polipropileno como aditivo orgánico. Asimismo, se obtienen así materiales compuestos estratificados que presentan, especialmente equilibradas, las propiedades antes mencionadas, en particular, baja resistencia de contacto y alta impermeabilidad del cuerpo moldeado o de la placa bipolar. Se obtienen buenos resultados particularmente en esta forma de realización cuando la mezcla a compactar o el cuerpo moldeado previsto en el material compuesto estratificado según la invención contiene de 5 a 40% en peso, preferentemente de 10 a 30% en peso, de manera especialmente preferida de 15 a 25% en peso, de manera muy especialmente preferida de 18 a 22% y de manera muy preferida 20% en peso de partículas de polipropileno. Ciertamente, el cuerpo moldeado junto con el polipropileno y el grafito, puede contener aún materiales de relleno, lo que, sin embargo, no es necesario ni tampoco preferible. Por tanto, el cuerpo moldeado según la invención de acuerdo con esta forma de realización consta preferentemente de la cantidad antes mencionada de polipropileno y el resto de grafito expandido.

De acuerdo con una tercera forma de realización muy especialmente preferida de la presente invención, la mezcla a compactar o el cuerpo moldeado previsto en el material compuesto estratificado según la invención contiene de 0,5

a 30% en peso de partículas de un copolímero de etileno-tetrafluoretileno. Asimismo, se obtienen así de manera sorprendente materiales compuestos estratificados con las propiedades antes mencionadas. Se obtienen buenos resultados en esta forma de realización particularmente cuando la mezcla a compactar o el cuerpo moldeado previsto en el material compuesto estratificado según la invención contiene de 1 a 20% en peso, de manera especialmente preferida de 3 a 10% en peso, de manera muy especialmente preferida de 5 a 8% en peso y de manera muy preferida 6% en peso de partículas de un copolímero de etileno-tetrafluoretileno. Ciertamente, el cuerpo moldeado junto con el copolímero de etileno-tetrafluoretileno y el grafito puede contener todavía materiales de relleno, lo que, sin embargo, no es necesario ni tampoco preferible. Por tanto, el cuerpo moldeado según la invención de acuerdo con esta forma de realización consta preferiblemente de la cantidad antes citada de copolímero de etileno-tetrafluoretileno y el resto de grafito expandido.

Según una cuarta forma de realización muy especialmente preferida de la presente invención, la mezcla a compactar o el cuerpo moldeado previsto en el material compuesto estratificado según la invención contiene de 0,5 a 50% en peso de partículas de polifluoruro de vinilideno. Asimismo, se obtienen sorprendentemente materiales compuestos estratificados con las propiedades antes mencionadas. Se obtienen buenos resultados en esta forma de realización particularmente cuando la mezcla a compactar o el cuerpo moldeado previsto en el material compuesto estratificado según la invención contiene de 2 a 30% en peso, de manera especialmente preferida de 5 a 20% en peso, de manera muy especialmente preferida de 8 a 12% en peso y muy preferiblemente 10% en peso de partículas de polifluoruro de vinilideno. Ciertamente, el cuerpo moldeado junto con el polifluoruro de vinilideno y el grafito puede contener aún materiales de relleno, lo que, sin embargo, no es necesario ni tampoco preferible. Por tanto, el cuerpo moldeado según la invención de acuerdo con esta forma de realización consta preferentemente de la cantidad antes citada de polifluoruro de vinilideno y el resto de grafito expandido.

En un perfeccionamiento de la idea de la invención, se propone que el aditivo orgánico o los aditivos orgánicos presenten en la mezcla a compactar un diámetro de partícula medio (d_{50}), determinado según la norma ISO 13320, de 1 a 500 μm , preferentemente de 1 a 150 μm , de manera especialmente preferida de 2 a 30 μm y de manera muy especialmente preferida de 3 a 15 μm .

Además, se prefiere que el cuerpo moldeado que contiene grafito previsto en el material compuesto estratificado según la invención presente una densidad de menos de 1,0 g/cm^3 , preferentemente una densidad de 1,2 a 1,8 g/cm^3 y, de manera especialmente preferida, una densidad de 1,4 a 1,7 g/cm^3 . Por tanto, pueden fabricarse materiales compuestos estratificados especialmente compactos.

Por el mismo motivo, se prefiere que el al menos un cuerpo moldeado que contiene grafito previsto en el material compuesto estratificado según la invención presente un espesor de 0,02 a 3 mm, preferentemente de 0,2 a 1,0 mm y de manera especialmente preferida de 0,5 a 0,8 mm. En este caso, el cuerpo moldeado que contiene grafito está configurado preferentemente como lámina o placa. Pueden fabricarse placas más gruesas, por ejemplo por prensado, pegado, soldadura o termopegado de dos cuerpos conformados individuales. Esto es posible con o sin presión y por el uso de adhesivos, promotores de adherencia o por el aditivo que está presente en el cuerpo moldeado. En este caso, se prefiere especialmente la capacidad de soldadura directa de dos cuerpos moldeados.

De acuerdo con otra forma de realización preferida, el cuerpo moldeado previsto en el material compuesto estratificado según la invención está configurado al menos sustancialmente plano, concretamente, en particular de preferencia como placa o lámina.

Básicamente, la al menos una capa de la estructura plana textil puede presentar cualquier estructura textil. Por ejemplo, la estructura plana textil puede ser una estructura seleccionada del grupo que consta de tejidos, géneros de punto, géneros tricotados, papeles, napas, velos, fieltros y cualesquiera combinaciones de dos o más de las estructuras antes mencionadas.

En un perfeccionamiento de la idea de la invención, se propone prever la al menos una capa de la estructura plana textil de fieltro con un espesor de 1 a 20 mm, preferiblemente de 1 a 10 mm y, de manera especialmente preferida, de 2 a 5 mm. Las estructuras planas textiles de este tipo son especialmente adecuadas como material de electrodos para una batería de flujo redox. En particular, en esta forma de realización, se prefiere además también que el material compuesto estratificado según la invención presente dos capas de estructura plana textil, de manera especialmente preferida fieltro, que están dispuestas sobre las dos superficies exteriores del cuerpo moldeado que contiene grafito.

Básicamente, la estructura plana textil, preferentemente fieltro, puede fabricarse de cualquier material adecuado para el uso como electrodo en una batería de flujo redox. Solamente, por ejemplo, en este contexto, se mencionan estructuras planas textiles, preferentemente fieltros de fibras de carbono o grafito, por ejemplo a base de celulosa, poliacrilonitrilo o brea como precursor. No obstante, las estructuras planas textiles pueden fabricarse también de otros materiales dotados de buena conductividad eléctrica tal como, por ejemplo, fibras metálicas.

De acuerdo con otra forma de realización preferida de la presente invención, las fibras de la estructura plana textil presentan una densidad de 1,2 a 2,0 g/cm^3 y, de manera especialmente preferida, de 1,4 a 1,9 g/cm^3 . Tales fibras presentan una resistencia adecuada.

Se obtienen también buenos resultados en el uso en una batería de flujo redox especialmente cuando las fibras que configuran la estructura plana textil y, preferentemente, el fieltro, presentan un diámetro de 5 a 20 μm y, de manera especialmente preferida, de 5 a 10 μm .

5 Para lograr una buena circulación a través de la estructura plana textil con electrolitos utilizados usualmente en baterías de flujo redox, se propone en un perfeccionamiento de la idea de la invención que la estructura plana textil, preferiblemente el fieltro, presente una densidad de 0,001 a 0,5 g/cm^3 , preferiblemente una densidad de 0,01 a 0,2 g/cm^3 y de manera muy especialmente preferida una densidad de 0,08 a 0,12 g/cm^3 .

10 Por el mismo motivo, se prefiere alternativa o adicionalmente a la forma de realización antes mencionada que la estructura plana textil, preferiblemente el fieltro, presente una superficie BET específica lo más alta posible. Se obtienen buenos resultados, por ejemplo, cuando la estructura plana textil, preferentemente el fieltro, presenta una superficie BET específica de 0,05 a 300 m^2/g y, preferiblemente, de 0,1 a 250 m^2/g .

15 Para lograr una conductividad eléctrica suficientemente elevada para el uso como electrodo en baterías de flujo redox, la estructura plana textil, preferentemente fieltro, presenta una resistencia eléctrica específica de 1 a 15 $\Omega\cdot\text{mm}$ y, preferentemente, de 3 a 4 $\Omega\cdot\text{mm}$ o 10 a 12 $\Omega\cdot\text{mm}$ medida según la norma DIN 51911 a 20°C y perpendicular a su plano longitudinal.

Por el mismo motivo se prefiere que la estructura plana textil, preferentemente fieltro, presente una resistencia eléctrica específica de 0,5 a 3 $\Omega\cdot\text{mm}$ y, preferentemente, de 1 a 2 $\Omega\cdot\text{mm}$ medida según la norma DIN 51911 a 20°C y paralela a su plano longitudinal.

20 En el material compuesto estratificado según la invención, el cuerpo moldeado que contiene grafito puede estar unido con la o las estructuras planas textiles directamente, por ejemplo, térmicamente, o de manera indirecta, por ejemplo por medio de un adhesivo.

Para la unión térmica, que se facilita por medio del aditivo orgánico presente en el cuerpo moldeado, pueden fundirse y sinterizarse, por ejemplo, las capas individuales en sus superficies de unión. Esto puede realizarse en presencia o ausencia de presión.

25 Alternativamente a ello, la unión entre el cuerpo moldeado que contiene grafito y la o las estructuras planas textiles puede realizarse por el uso de adhesivo y/o promotores de adherencia. Para ello es adecuado básicamente cualquier adhesivo con el que puedan pegarse uno con otro dos estratos que contienen grafito. Se logran resultados buenos en relación con esto especialmente cuando se utiliza como adhesivo una brea, una resina fenólica, una resina de furano o una mezcla de dos o más de los compuestos antes citados como, por ejemplo, un adhesivo a base de resina fenólica rellena de grafito o a base de vidrio soluble. Debido al aditivo orgánico contenido en el cuerpo moldeado éste se puede unir de manera especialmente firme con la o las capas de la estructura plana textil, preferentemente capas de fieltro, de modo que, durante el uso del material compuesto estratificado, por ejemplo en una batería de flujo redox, deba realizarse una prensado menor, por ejemplo por medio de un bastidor, de modo que se logre una mejor circulación a través del fieltro con electrolito y, por tanto, una mejor eficiencia de batería.

35 Para lograr una resistencia de contacto reducida, en un perfeccionamiento de la idea de la invención se propone utilizar un adhesivo eléctricamente conductor. Para ello, el adhesivo, en particular, brea, resina fenólica o resina de furano, puede mezclarse como material de relleno con cantidades adecuadas de partículas metálicas, en particular partículas de plata o partículas de níquel, partículas de carbono o partículas de grafito.

40 Un objeto adicional de la presente invención es una batería de flujo redox que contiene al menos un material compuesto estratificado descrito anteriormente, un electrolito y una membrana. En este caso, puede tratarse también particularmente de una pila de varias baterías de flujo redox o celdas de flujo redox que lindan una con otra y están unidas respectivamente por un material compuesto estratificado anteriormente descrito.

45 Además, la presente invención concierne a una placa bipolar que es adecuada especialmente para uso en una batería de flujo redox, pudiendo obtenerse la placa bipolar por un procedimiento en el que partículas de grafito se mezclan con al menos un aditivo orgánico sólido para obtener una mezcla y se compacta a continuación la mezcla así obtenida.

50 Según una primera forma de realización especialmente preferida de la presente invención, la mezcla a compactar contiene de 5 a 50% en peso, preferentemente de 10 a 30% en peso, de manera especialmente preferida de 15 a 25% en peso, de manera muy especialmente preferida de 18 a 22% en peso y a lo sumo de preferencia aproximadamente 20% en peso de partículas de polietileno. Ciertamente, el cuerpo moldeado, junto con el polietileno y el grafito, puede contener aún materiales de relleno lo que, sin embargo, no es necesario ni tampoco preferible. Por tanto, el cuerpo moldeado según la invención de acuerdo con esta forma de realización consta preferiblemente de la cantidad antes mencionada de polietileno y el resto de grafito expandido. En esta forma de realización pueden obtenerse especialmente cuerpos moldeados con una resistencia eléctrica específica perpendicular al plano longitudinal del cuerpo moldeado de menos de 15 ohmios $\cdot\text{mm}$ con una resistencia a la tracción de 20 a 25 MPa y con una impermeabilidad de menos de $1\cdot 10^{-3}\text{mg}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$.

Además, la mezcla a compactar, de acuerdo con una segunda forma de realización especialmente preferida de la presente invención, contiene de 5 a 50% en peso, preferiblemente de 10 a 30% en peso, de manera especialmente preferida de 15 a 25% en peso, de manera muy especialmente preferida de 18 a 22% en peso y a lo sumo de preferencia alrededor del 20% en peso de partículas de polipropileno. Ciertamente, el cuerpo moldeado, junto con el polipropileno y el grafito, puede contener aún materiales de relleno lo que, sin embargo, no es necesario ni tampoco preferible. Por tanto, el cuerpo moldeado según la invención de acuerdo con esta forma de realización consta preferiblemente de la cantidad antes mencionada de polipropileno y el resto de grafito expandido. En esta forma de realización, pueden obtenerse particularmente cuerpos moldeados con una resistencia eléctrica específica perpendicular al plano longitudinal del cuerpo moldeado de menos de 15 ohm·mm, con una resistencia a la tracción de 20 a 25 MPa y con una impermeabilidad de menos de $1 \cdot 10^{-3}$ mg/(s·m²).

De acuerdo con una tercera forma de realización especialmente preferida de la presente invención, la mezcla a compactar contiene de 0,5 a 30% en peso, preferiblemente de 1 a 20% en peso, de manera especialmente preferida de 3 a 10% en peso, de manera muy especialmente preferida de 5 a 8% en peso y a lo sumo de preferencia alrededor de 6% en peso de partículas de un copolímero de etileno-tetrafluoretileno. Ciertamente, el cuerpo moldeado, junto con el copolímero de etileno-tetrafluoretileno y el grafito, puede contener aún materiales de relleno lo que, sin embargo, no es necesario ni tampoco preferible. Por tanto, el cuerpo moldeado según la invención de acuerdo con esta forma de realización consta preferiblemente de la cantidad antes mencionada de copolímero de etileno-tetrafluoretileno y el resto de grafito expandido. En esta forma de realización, pueden obtenerse particularmente cuerpos moldeados con una resistencia eléctrica específica perpendicular al plano longitudinal del cuerpo moldeado de menos de 15 ohm·mm, con una resistencia a la tracción de 15 a 25 MPa y con una impermeabilidad de menos de $5 \cdot 10^{-3}$ mg/(s·m²).

Finalmente, la mezcla a compactar, según una cuarta forma de realización especialmente preferida de la presente invención, contiene de 0,5 a 50% en peso, preferiblemente de 2 a 30% en peso, de manera especialmente preferida de 5 a 20% en peso, de manera muy especialmente preferida de 8 a 12% en peso y a lo sumo de preferencia aproximadamente 10% en peso de partículas de polifluoruro de vinilideno. Ciertamente, el cuerpo moldeado, junto con el polifluoruro de vinilideno y el grafito, puede contener aún materiales de relleno lo que, sin embargo, no es necesario y tampoco se prefiere. Por tanto, el cuerpo moldeado según la invención de acuerdo con esta forma de realización consta preferiblemente de la cantidad antes mencionada de polifluoruro de vinilideno y el resto de grafito expandido. En esta forma de realización, pueden obtenerse especialmente cuerpos moldeados con una resistencia eléctrica específica perpendicular al plano longitudinal del cuerpo moldeado de menos de 15 ohm·mm, con una resistencia a la tracción de 15 a 25 MPa y con una impermeabilidad de menos de $1 \cdot 10^{-3}$ mg/(s·m²).

Otro objeto de la presente invención es el uso de un material compuesto estratificado anteriormente descrito o una placa bipolar anteriormente descrita para fabricar una batería de flujo redox o una pila de varias celdas de flujo redox que lindan una con otra.

Además, la presente invención concierne a un procedimiento para fabricar un material compuesto estratificado anteriormente descrito que comprende las etapas siguientes:

- a) mezclar partículas de grafito con al menos un aditivo orgánico sólido para obtener una mezcla,
- b) compactar la mezcla obtenida en la etapa a) para obtener así un cuerpo moldeado que contiene grafito,
- c) proporcionar al menos una capa de una estructura plana textil, y
- d) unir la al menos una capa proporcionada en la etapa c) de una estructura plana textil y del cuerpo moldeado que contiene grafito obtenido en la etapa b).

Preferentemente, el procedimiento según la invención se realiza continuamente para fabricar así el cuerpo moldeado según la invención de manera rápida, sencilla y barata.

La gestión continua del procedimiento de las etapas del procedimiento a) y b) puede realizarse, por ejemplo, en un sistema de tuberías en el que se efectúa el mezclado de acuerdo con la etapa de procedimiento a) de modo que se suministre a una corriente de gas que contiene partículas de grafito un aditivo orgánico sólido, por ejemplo, a través de un tornillo sin fin de transporte, y la corriente de gas así obtenida y mezclada que contiene partículas de grafito y aditivo orgánico se lleva a compactar según la etapa de procedimiento b) a través de un rodillo. Así las partículas de grafito y el aditivo no sólo se pueden mezclar mutuamente de una manera rápida y sencilla, sino que se pueden mezclar con especial cuidado, es decir, mezclar sin mayor sollicitación mecánica, de modo que se evite una trituración, como molienda, de las partículas de materiales sólidos durante el mezclado, como ocurre forzosamente durante el mezclado en un agitador estático o dinámico durante varios minutos o incluso horas. Por tanto, se favorecen las propiedades ventajosas sobresalientes del cuerpo moldeado contenido en el material compuesto estratificado según la invención, sobre todo, una alta resistencia a la tracción y una alta resistencia transversal.

Por tanto, en el procedimiento según la invención, antes de la compactación, no realiza ningún mezclado en un dispositivo agitador estático o dinámico durante más de 5 minutos, sobre todo durante más de 20 minutos y, particularmente, durante más de 1 hora.

De acuerdo con otra forma de realización preferida de la presente invención, la mezcla que contiene partículas de grafito y aditivo, durante la compactación o después de ésta, se funde y/o se sinteriza según la etapa de procedimiento b). En el ámbito de la presente invención, se ha determinado de manera sorprendente que puede incrementarse así adicionalmente la impermeabilidad del cuerpo moldeado con respecto a líquidos y gases. Sin querer quedar vinculado a una teoría, se considera que, por medio de una fusión o sinterización de este tipo, se mejora la unión de las partículas de grafito con las partículas de aditivo y, gracias al aditivo muy fluido entonces, se cierran poros adicionales y se generan puntos de contacto.

Para la conformación definitiva puede realizarse una etapa de conformación independiente en la cual se configure el cuerpo moldeado, por ejemplo, por reformación, perfilado, termopresado, termoreformación, recantado, embutición profunda, estampación o troquelado.

Además, el cuerpo moldeado puede calentarse en un molde de prensado, con lo que se generan determinados perfiles, formas, ondas y/o estampaciones. El aditivo estabiliza estas formas e impide la deformación adicional conocida por las láminas de grafito convencionales. La capacidad de carga mecánica generada por la presente invención permite por primera vez aplicar tales procedimientos.

A continuación, se describe la presente invención puramente a modo de ejemplo con ayuda de formas de realización ventajosas y con referencia a los dibujos adjuntos.

En este caso, muestran:

La figura 1, un cuerpo moldeado que contiene grafito según el estado de la técnica, y

La figura 2, un material compuesto estratificado con un cuerpo moldeado que contiene grafito según un ejemplo de realización de la presente invención.

En la figura 1 está representada una sección transversal esquemática de un cuerpo moldeado 1 que contiene grafito configurado como placa según el estado de la técnica. Este cuerpo moldeado 1 contiene grafito prensado expandido 2 y un aglutinante líquido 3, habiéndose introducido posteriormente el aglutinante 3 en el cuerpo moldeado 1 por medio de impregnación fundida de las superficies laterales del cuerpo moldeado 1. Debido a la aplicación del aglutinante 3 por medio de la impregnación fundida, éste se introduce en el cuerpo moldeado 1 sólo de manera desigual y sobre todo superficialmente, por lo cual sobre todo la zona interior situada entre las zonas superficiales, como por ejemplo la zona 4 situada en el enmarcado ovalado de línea de trazos, contiene sólo poco aglutinante 3 o casi está libre de aglutinante. Debido a esto, las propiedades del cuerpo moldeado 1 varían, en particular la resistencia mecánica y la compacidad del cuerpo moldeado 1, sobre todo en la dirección de profundidad o dirección z, presentando la zona interior del cuerpo moldeado 1 situada entre las zonas superficiales una compacidad peor y propiedades mecánicas peores que las zonas superficiales del cuerpo moldeado 1.

El material compuesto estratificado 5 representado en la figura 2 de acuerdo con la presente invención contiene un cuerpo moldeado 6 que consta de partículas 7 de grafito expandido, que están configuradas de manera conocida en forma de gusano o de acordeón, así como de partículas de aditivo 8. A diferencia del cuerpo moldeado 1 mostrado en la figura 1 según el estado de la técnica, las partículas de aditivo 7 están distribuidas uniformemente en el cuerpo moldeado 6 contenido en el material compuesto estratificado 5 según la invención en todas las dimensiones del cuerpo moldeado 6, concretamente en particular también en la zona interior del cuerpo moldeado 6 situada entre las zonas superficiales. En las dos superficies exteriores del cuerpo moldeado 6 está dispuesta una respectiva capa de estructura plana textil o fieltro 9 y están unida con el cuerpo moldeado 6 por medio de un adhesivo (no representado).

Para producir el cuerpo moldeado 6 contenido en el material compuesto estratificado 5 representado en la figura 2, se han mezclado homogéneamente primero las partículas de grafito 7 con las partículas de aditivo orgánicas 8, antes de que la mezcla así producida se haya compactado y configurado con la forma deseada.

A continuación, se describe adicionalmente la presente invención con ayuda de estos ejemplos explicativos, pero no limitativos de ésta.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se mezcló grafito expandido de un peso aparente de 3,5 g/l con un polvo de polipropileno, concretamente con Licocene PP 2602 de la empresa Clariant, Alemania, para obtener una mezcla que contenía 80% en peso de grafito expandido y 20% en peso de polvo de polipropileno, y a continuación se amasó en un recipiente durante 1 minuto.

La mezcla así obtenida se transfirió entonces a un tubo de acero de 90 mm de diámetro, se la prensó con un émbolo de presión por medio del peso corporal propio y se la retiró como una preforma prensada con una densidad de aproximadamente 0,07 g/cm³. A continuación, se comprimió la preforma prensada con una prensa hasta el espesor

de lámina deseado de 0,6 mm y se acondicionó la lámina dopada resultante a 180°C durante 60 minutos para fundir el material sintético.

5 El cuerpo moldeado así obtenido presentaba una impermeabilidad, perpendicularmente a su plano longitudinal de $1 \cdot 10^{-3}$ mg/(s·m²), medida a temperatura ambiente en un equipo de medición según la norma DIN 28090-1, bajo una compresión superficial de 20 MPa con helio como gas (1 bar de presión interior de gas de prueba helio). Este valor y otras propiedades del cuerpo moldeado están resumidos en la tabla 1 posterior.

10 El cuerpo moldeado se pegó entonces por un lado con el filtro de grafito comercializado por la empresa SGL Carbon GmbH con la denominación comercial SIGRATHERM GFD5. Para ello, se cortó el cuerpo moldeado de 0,6 mm de grosor a un tamaño de 50 x 50 mm y se aplicó entonces sobre este cuerpo moldeado por medio de una espátula el adhesivo comercializado por la empresa SGL Carbon GmbH con la denominación comercial V 58 a a base de resina fenólica rellena de grafito en una cantidad de 0,04 g/cm² antes de que finalmente el fieltro de grafito se aplicara sobre el adhesivo y a continuación el adhesivo se endureció durante 2 horas a 150°C con una carga de 2 kg.

15 Para el material compuesto estratificado así obtenido se determinó, según la norma DIN 51911, a 20°C, la resistencia eléctrica específica en dirección de grosor obteniéndose un valor de 7,7 ohmios. Los resultados están resumidos en la tabla 2 siguiente.

Debido al uso de un adhesivo eléctricamente conductor, el material compuesto estratificado presenta una resistencia eléctrica relativamente baja. Debido a la adición de aditivo orgánico en el cuerpo moldeado o en la placa bipolar, esta placa bipolar presenta una alta impermeabilidad, sobre todo con respecto a los líquidos, sin que el aditivo orgánico influya desventajosamente en la resistencia eléctrica del material compuesto estratificado.

20 Ejemplo 2

Se fabricó un material compuesto estratificado según el procedimiento descrito para el ejemplo 1 excepto que, en este caso, el cuerpo moldeado y el fieltro de grafito se unieron uno con otro sin adhesivo.

25 Para el material compuesto estratificado así obtenido, según la norma DIN 51911, a 20°C, se determinó la resistencia eléctrica específica en dirección de grosor, obteniéndose un valor de 10,8 ohmios mm, es decir, una resistencia eléctrica algo mayor que para el material compuesto estratificado según el ejemplo 1, en el que se utilizó un adhesivo conductor. Los resultados están resumidos en la tabla 2 posterior.

Ejemplo 3

30 Se fabricó un material compuesto estratificado según el procedimiento descrito para el ejemplo 1 excepto que, en este caso, el cuerpo moldeado y el fieltro de grafito se unieron uno con otro sin adhesivo. Por el contrario, el cuerpo de fieltro se colocó sobre el cuerpo moldeado y contactó durante horas a 180°C con una carga de 2 kg. Debido la fusión del aditivo presente en la placa bipolar se produjo una pegadura o soldadura directa del cuerpo moldeado con contenido de grafito y el cuerpo de fieltro.

35 Para el material compuesto estratificado así obtenido se determinó según la norma DIN 51911, a 20°C, la resistencia eléctrica específica en dirección de espesor, obteniéndose un valor similar al del material compuesto estratificado según el ejemplo 2.

Ejemplo comparativo 1

Según el procedimiento descrito para el ejemplo 1, se fabricó un cuerpo moldeado en forma de una lámina de grafito excepto que para su fabricación se utilizó solamente grafito expandido y ningún aditivo.

40 El cuerpo moldeado así obtenido presentó una impermeabilidad, perpendicularmente a su plano longitudinal, de $1 \cdot 10^{-2}$ mg/(s·m²), medida a temperatura ambiente en un equipo de medición según la norma DIN 28090-1, bajo una compresión superficial de 20 MPa con helio como gas (1 bar de presión interior de gas de prueba helio). Este valor junto con otras propiedades del cuerpo moldeado están resumidos en la tabla 1 posterior.

45 Un material compuesto estratificado fabricado a partir de este cuerpo moldeado como se describe en el ejemplo 1 presentaba una resistencia eléctrica específica similar en la dirección de espesor similar a la del material compuesto del ejemplo 3.

Tabla 1: propiedades del cuerpo moldeado

Muestra	Espesor de la lámina [mm]	Densidad de la lámina [g/cm ³]	Impermeabilidad/fuga [mg/(s·m ²)]
Ejemplo 1	0,6	1,7	$1 \cdot 10^{-3}$
Ejemplo comparativo 1	0,6	1,7	$1 \cdot 10^{-2}$

Tabla 2: propiedades del material compuesto estratificado

Muestra	Resistencia eléctrica específica en dirección de espesor [ohm mm]
Ejemplo 1	7,7
Ejemplo 2	10,8

5 Estos ejemplos muestran que la adición de aditivo orgánico al cuerpo moldeado o a la placa bipolar del material compuesto estratificado aumenta la impermeabilidad de la placa bipolar sin influir negativamente de forma significativa en la resistencia eléctrica específica del material compuesto estratificado en la dirección del espesor.

Lista de símbolos de referencia

- 1 Cuerpo moldeado según el estado de la técnica
- 2 Grafito (expandido)
- 10 3 Aglutinante
- 4 Zona del cuerpo moldeado
- 5 Material compuesto estratificado según la presente invención
- 6 Cuerpo moldeado que contiene grafito
- 7 Partículas de grafito (expandido)
- 15 8 Partículas de aditivo
- 9 Estructura plana textil o fieltro

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material compuesto estratificado (5), en particular para uso en una batería de flujo redox, en el que el material compuesto estratificado (5) contiene al menos una capa de una estructura plana textil (9) y al menos un cuerpo moldeado (6) que contiene grafito, en el que el cuerpo moldeado (6) que contiene grafito puede obtenerse por un procedimiento en el que se mezclan partículas de grafito (7) con al menos un aditivo orgánico sólido (8) para obtener una mezcla y la mezcla así obtenida se compacta a continuación y en el que el al menos un aditivo orgánico sólido (8) y la mezcla producida a partir del mismo no se funden ni se sinterizan antes de la compactación.
- 10 2. Material compuesto estratificado (5) según la reivindicación 1, **caracterizado** por que en la fabricación del cuerpo moldeado (6) que contiene grafito se utilizan como partículas de grafito (7) unas partículas de grafito expandido (7) que se ha producido preferentemente a partir de grafito natural con un diámetro de partícula (d_{50}) medio de al menos 149 μm y, preferiblemente, de al menos 180 μm , determinado según el procedimiento de medición y el conjunto de tamices especificados en la norma DIN 66165.
- 15 3. Material compuesto estratificado (5) según la reivindicación 2, **caracterizado** por que las partículas de grafito expandido (7) presentan un peso aparente de 0,5 a 95 g/l, preferiblemente de 1 a 25 g/l y, de manera especialmente preferida de 2 a 10 g/l.
- 20 4. Material compuesto estratificado (5) según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que el cuerpo moldeado (6) que contiene grafito presenta una impermeabilidad, perpendicularmente a su plano longitudinal, de menos de 10^{-1} $\text{mg}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$, preferiblemente de menos de 10^{-2} $\text{mg}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ y, de manera especialmente preferida de menos de 10^{-3} $\text{mg}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$, medida a temperatura ambiente en un equipo de medición de acuerdo con la norma DIN 28090-1, bajo una compresión superficial de 20 MPa con helio como gas (1 bar de presión interior de gas de prueba helio).
- 25 5. Material compuesto estratificado (5) según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que el cuerpo moldeado (6) que contiene grafito presenta una resistencia eléctrica específica de menos de 20 $\Omega\cdot\text{mm}$ y, preferiblemente de menos de 15 $\Omega\cdot\text{mm}$ medida según la norma DIN 51911 con una carga de 50 N en una superficie de 50 mm perpendicularmente a su plano longitudinal.
- 30 6. Material compuesto estratificado (5) según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que la mezcla a compactar contiene de 1 a 50% en peso, preferiblemente de 3 a 30% en peso y, de manera especialmente preferida de 5 a 25% en peso de uno o varios aditivos orgánicos (8).
- 35 7. Material compuesto estratificado (5) según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que la mezcla a compactar contiene como aditivo orgánico (8) al menos un polímero seleccionado del grupo que consta de polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-tetrafluoretileno, polifluoruro de vinilideno, politetrafluoretileno y cualesquiera mezclas de dos o más de los compuestos antes mencionados.
- 40 8. Material compuesto estratificado (5) según la reivindicación 7, **caracterizado** por que la mezcla a compactar contiene de 0,5 a 50% en peso, preferiblemente de 2 a 30% en peso, de manera especialmente preferida de 5 a 20% en peso, de manera muy especialmente preferida de 8 a 12% en peso y a lo sumo preferiblemente 10% en peso de partículas de polifluoruro de vinilideno y, preferiblemente, el resto de partículas de grafito expandido.
- 45 9. Material compuesto estratificado (5) según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que en la fabricación del cuerpo moldeado (6) que contiene grafito se utiliza o utilizan aditivos orgánicos (8) con un diámetro medio de partícula (d_{50}) - determinado según la norma ISO 13320 - de 1 a 500 μm , preferiblemente de 1 a 150 μm , de manera especialmente preferida de 2 a 30 μm y de manera muy especialmente preferida de 3 a 15 μm .
- 50 10. Material compuesto estratificado (5) según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que el al menos un cuerpo moldeado (6) que contiene grafito presenta una densidad de al menos 1,0 g/cm^3 , preferiblemente de 1,2 a 1,8 g/cm^3 y de manera especialmente preferida de 1,4 a 1,7 g/cm^3 .
11. Material compuesto estratificado (5) según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que el al menos un cuerpo moldeado (6) que contiene grafito presenta un espesor de 0,02 a 3 mm, preferiblemente de 0,2 a 1,0 mm y, de manera especialmente preferida de 0,5 a 0,8 mm.
12. Material compuesto estratificado (5) según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que la al menos una capa de la estructura plana textil (9) se selecciona del grupo que consta de tejidos, géneros de punto, géneros tricotados, papeles, napas, velos, fieltros (9) y cualesquiera combinaciones de dos o más de las estructuras anteriormente citadas.
13. Material compuesto estratificado (5) según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que la al menos una capa de la estructura plana textil (9) contiene fibras de carbono o de grafito y en particular está construida a partir de ellas.

14. Material compuesto estratificado (5) según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que la al menos una capa de la estructura plana textil (9) y la al menos una capa del cuerpo moldeado (6) que contiene grafito están unidas una con otra directamente o por medio de un adhesivo.
- 5 15. Material compuesto estratificado (5) según la reivindicación 14, **caracterizado** por que la al menos una capa de la estructura plana textil (9) y la al menos una capa del cuerpo moldeado (6) que contiene grafito están unidas una con otra por medio de un adhesivo, siendo el adhesivo una brea, una resina fenólica, una resina de furano o una mezcla de dos o más de los compuestos antes citados, que se mezcla preferentemente con partículas metálicas, en particular partículas de plata o partículas de níquel, partículas de carbono o partículas de grafito como material de relleno.
- 10 16. Procedimiento para fabricar un material compuesto estratificado (5) según al menos una de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende las siguientes etapas:
- a) mezclar partículas de grafito (7) con al menos un aditivo orgánico sólido (8) para obtener una mezcla,
 - b) compactar la mezcla obtenida en la etapa a) para obtener así un cuerpo moldeado (6) que contiene grafito,
 - c) proporcionar al menos una capa de una estructura plana textil (9), y
- 15 d) unir la al menos una capa de una estructura plana textil (9) proporcionada en la etapa c) y el cuerpo moldeado (6) que contiene grafito obtenido en la etapa b).

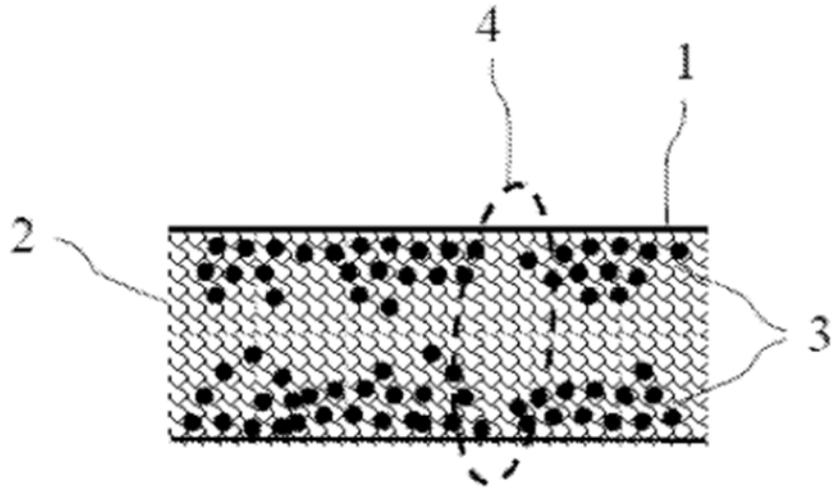


Fig. 1 (Estado de la técnica)

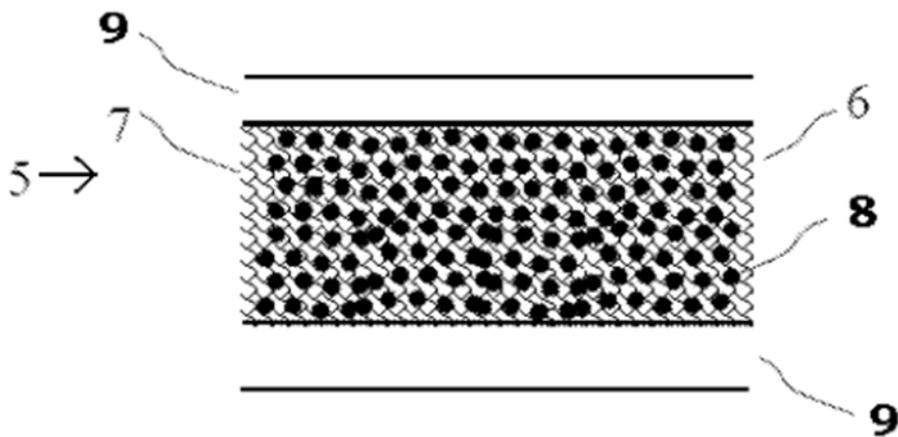


Fig. 2