

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 073**

51 Int. Cl.:

**H01M 8/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.06.2010 PCT/US2010/037784**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.12.2010 WO10144457**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2010 E 10724963 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 2441110**

54 Título: **Revestimientos basados en soluciones de materiales de carbono nanoestructurados (NCM) sobre placas bipolares en celdas de combustible**

30 Prioridad:

**09.06.2009 US 185491 P**

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

**16.02.2018**

73 Titular/es:

**SIVARAJAN, RAMESH (100.0%)  
53 Lebeaux Drivex  
Shrewsbury MA 01545, US**

72 Inventor/es:

**SIVARAJAN, RAMESH**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

**ES 2 655 073 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**

Revestimientos basados en soluciones de materiales de carbono nanoestructurados (NCM) sobre placas bipolares en celdas de combustible

5 Incorporación como referencia

Antecedentes de la invención

10 La tecnología descrita pertenece al campo de las celdas de combustible, especialmente las células de combustible de membrana de intercambio de protones (PEM).

15 Este objeto de la descripción se refiere a un componente conocido como la placa bipolar, conocida, además, como placa de interconexión, que sirve como uno de los componentes clave empleados en la construcción de celdas de combustible.

20 Más específicamente, el objeto de la descripción se refiere a revestimientos protectores para placas bipolares en las que los revestimientos protectores funcionan como barrera contra la corrosión y la contaminación iónica de la membrana de intercambio de protones (PEM).

25 El diagrama esquemático de una celda de combustible PEM típica que usa hidrógeno como combustible se muestra en la Figura 1 en sección transversal (Fig. 1A) y vistas en despiece (Fig. 1B). Una celda de combustible PEM típicamente consiste en una pila (100) de unidades repetitivas o celdas individuales (110), cada celda se fabrica de componentes individuales. La celda (110) consiste en una placa de flujo bipolar (120) que contiene un lado de entrada/salida (I/O) (120a) para el gas combustible de hidrógeno y vapor de agua, un ánodo poroso (130), una membrana electrolítica de polímero (140), un cátodo poroso (150) y un lado de entrada/salida de oxígeno/aire (120b) de la placa de flujo (120). Una placa individual, en la que los patrones de flujo I/O para el combustible (lado anódico) y el patrón I/O para entrada/salida de oxígeno/aire (lado catódico) están grabados o estampados en los lados opuestos, se conoce como "placa bipolar" en una celda de combustible PEM.

30 El gas hidrógeno combustible (160) que ingresa a las vías de flujo (165) de la placa de flujo bipolar (120) en el lado del ánodo se ioniza en protones y electrones en la superficie del catalizador en el ánodo. Los protones se transportan a través de la membrana de intercambio de protones (140) y alcanzan el cátodo (150). Los electrones que salen del ánodo viajan a través de una carga externa para llegar al cátodo, donde reaccionan con el oxígeno/aire suministrado (170) como oxidante a través de los canales de flujo (175) en el lado del cátodo de la placa bipolar y forman aniones de óxido. Los protones que alcanzan el cátodo reaccionan con los iones de oxígeno generados en el cátodo para formar agua.

35 Un diagrama esquemático de una placa de flujo bipolar convencional se muestra en la Figura 2. La placa bipolar (200) consiste en un puerto de entrada para gas combustible y humedad (210) y un puerto de salida para el gas no usado (230). El gas pasa a través de los canales de flujo (220) grabados o estampados en la placa para dirigir el flujo uniforme de los gases sobre la superficie del electrodo para el contacto máximo. Las trayectorias del canal de flujo pueden ser de una variedad de tipos, las más comunes son la trayectoria serpentina y una trayectoria de flujo paralelo. Se muestra además, una trayectoria de canal de flujo serpentina típica (220) para gases de entrada en la Figura 2A. La Figura 2B es una vista ampliada de la trayectoria de flujo. Un canal de flujo similar (no mostrado) se encuentra en la cara opuesta de la placa de flujo para el paso de los gases oxidantes más allá del cátodo. En una celda de combustible, las placas de flujo bipolar se apilan de tal manera que los canales de entrada de gas están grabados en ambos lados para que el gas combustible y el gas oxidante entren en contacto respectivamente con sus respectivos electrodos.

40 Debido a la complejidad de los procesos que tienen lugar en una celda de combustible PEM, una placa bipolar cumple varias funciones importantes en una celda de combustible, que incluyen:

- (a) Distribución del combustible y el oxidante por separado y uniformemente sobre las áreas respectivas de los electrodos;
- (b) Proporcionar soporte mecánico al ensamblaje de intercambio de membrana;
- 45 (c) Transporte de electrones;
- (d) Ajuste de colectores internos para gases y líquidos refrigerantes;
- (e) Manejo de las tensiones del sello de la pila, y
- (f) Gestión térmica dentro de la celda.

50 Las placas de flujo bipolar sirven como conductores electrónicos en el lado anódico, así como también, en el catódico. Esto exige que ellas tengan excelente conductividad electrónica por toda la placa pero no conductividad iónica o saturación de gas a través de ellas. Algunas de las características materiales que se necesitan para cumplir los requisitos funcionales de la placa bipolar en una celda de combustible son (a) alta conductividad eléctrica y térmica (b) escasa permeabilidad al hidrógeno (c) alta resistencia mecánica (d) baja densidad y (e) facilidad de fabricación a bajo costo.

65

Las placas bipolares se han distinguido de una variedad de materiales y métodos, más frecuentemente bloques sólidos de grafito rectificado. En la técnica se conocen, además, las placas de metales rectificadas principalmente de acero inoxidable. Otro tipo de placa de flujo es un material compuesto de polímero relleno.

5

Cada uno de estos enfoques tiene ciertas ventajas pero, además, enfrenta grandes dificultades en uno u otro requisito importante. Por ejemplo, las placas bipolares de grafito se consideran de última tecnología, pero tienen enormes costos de mecanizado y además carecen de la resistencia mecánica. Los metales, a pesar de ser excelentes conductores y tener menores costos de materiales, no tienen la resistencia a la corrosión requerida en un entorno redox agresivo. Los compuestos de polímeros rellenos no cumplen con los requisitos críticos de conductividad a través del plano ni con los requisitos de permeabilidad a los gases.

10

Entre los tipos compuestos, las partículas de grafito moldeadas por compresión en un polímero termoplástico se han examinado en detalle. El proceso implica mezclar grafito y gránulos termoplásticos en un molde, y calentarlo por encima de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del polímero a presión hasta que los materiales se mezclan y fluyen dentro del molde. La principal ventaja reivindicada por este método es la capacidad de cargar fracciones de mayor volumen de la carga, lo que aumenta así la conductividad eléctrica. Sin embargo, este método está marcado por un ciclo de producción lento limitado por el ciclo de enfriamiento del molde.

15

Los compuestos de carbono-carbono son, además, materiales adecuados para placas bipolares. Los sistemas compuestos de grafito simple-carbono se destacan por sus ventajas de menor resistencia de contacto, alta resistencia a la corrosión y facilidad de fabricación. Sin embargo, están limitados por la mala conducción eléctrica global, la baja densidad de volumen por potencia y las tasas de saturación de gas que dejan un gran margen de mejora. Los sistemas más complejos, por ejemplo, un sistema de tres componentes de carbono-polímero-metal, pueden proporcionar un mejor rendimiento, pero el costo de fabricación es prohibitivo.

20

25

Los metales tales como aluminio, titanio, níquel o aleaciones como acero inoxidable como materiales para placas bipolares tienen ventajas debido a sus mejores propiedades mecánicas, conductividad eléctrica superior, menor permeabilidad a los gases y bajo costo de fabricación. Sin embargo, los metales tienen dos serias limitaciones en términos de los procesos electroquímicos que tienen lugar en sus superficies: (a) formación de óxidos de superficie no conductores (corrosivos) en el entorno de la celda de combustible PEM lo que resulta en una alta resistencia de contacto que, finalmente, disminuye la eficiencia del sistema de celda de combustible PEM y (b) la disolución de cationes metálicos de las aleaciones y su subsecuente contaminación del ensamblaje del electrodo de membrana (por ejemplo, el ensamblaje del ánodo, el separador y el cátodo) causará el fallo final del sistema.

30

Un método reconocido para resolver el problema de la corrosión ha sido revestir la superficie de la placa bipolar de metal con un material que forme una barrera a la corrosión y, al mismo tiempo, que no disminuirá las propiedades ventajosas de la placa bipolar metálica. Algunos de los prometedoros revestimientos de barrera contra la corrosión que se han probado en placas de metal, que incluyen las superficies de placas de acero inoxidable, incluyen nitruro de cromo (CrN) y nitruro de titanio (TiN). Sin embargo, condiciones de alto vacío y altas temperaturas (cerca de 900 °C) requeridas para asegurar la formación de fases no frágiles de CrN, necesarias para este enfoque, limitan su escala y, por lo tanto, la posibilidad de fabricación a bajo costo de este enfoque. Además, la presencia de iones metálicos de la capa de barrera deja el potencial para la contaminación difusa por la capa de barrera dentro del ensamblaje del electrodo de membrana.

40

45

Los nanotubos de carbono (CNT) son tubos lisos formados a partir de una única lámina de grafito (grafeno). Los CNT son bien conocidos por sus propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas superiores que surgen de su estructura electrónica única.

50

Los nanotubos de carbono se han usado para revestir placas bipolares de metal. Los CNT se depositan mediante un método químico de deposición de vapor, principalmente para hacer que la placa bipolar sea hidrófila para mejores propiedades de gestión del agua en la celda de combustible PEM. El crecimiento de capas libres de defectos de nanotubos de carbono por deposición química de vapor sobre sustratos metálicos de área grande es prohibitivamente costoso para el uso práctico.

55

El documento US2008/0268318 menciona una placa de campo de flujo que se fabrica de un compuesto moldeado en lámina, que comprende una lámina superior de grafito flexible (FG), una lámina inferior de FG y una mezcla de resinas intercalada entre dos láminas de FG. La lámina superior de FG se fabrica de plaquetas de grafito que se orientan paralelas al plano de la lámina.

60

Resumen

Se describe un método rentable y efectivo para lograr revestimientos resistentes a la corrosión en las placas bipolares.

65

Un método rentable y a baja temperatura para la formación de revestimientos de carbono nanoestructurados en placas bipolares, incluye la deposición de una dispersión estable de materiales de carbono nanoestructurados en disolventes

industriales comunes que incluyen agua. Las dispersiones son compatibles con los métodos de revestimiento industrial bien establecidos y rentables, como revestimiento por aspersión, inmersión o compresión.

5 En un aspecto, una celda de combustible se describe de conformidad con las reivindicaciones 1 a 4. Los nanotubos de carbono como parte del revestimiento de NCM tienen orientación en el plano y fuerte interacción  $\pi$ - $\pi$  entre los nanotubos de carbono en comparación con los bosques crecidos por CVD de nanotubos de carbono en donde los nanotubos de carbono por deposición química de vapor se orientan perpendiculares a la superficie bipolar metálica revestida.

10 En cualquiera de las modalidades mencionadas anteriormente, el revestimiento de NCM posee orientación *en el plano* y superposición fuerte de los CNT depositados en la solución, lo que resulta en una conductividad en el plano aumentada del revestimiento de NCM en comparación con la conductividad en el plano del revestimiento proporcionado por un bosque de CNT crecido verticalmente.

15 En una o más modalidades, los nanotubos de carbono orientados en el plano tienen la estructura reticular hexagonal de carbono de los nanotubos de carbono hibridados  $sp^2$  alineados horizontalmente hacia la placa bipolar metálica lo que deja los orbitales  $p_z$  en los sitios de carbono orientados perpendiculares hacia las placas bipolares metálicas.

20 En cualquiera de las modalidades mencionadas anteriormente, el revestimiento es una capa compuesta de NCM-carbono, y, por ejemplo, ambas primera y segunda placas de flujo comprenden un revestimiento de NCM.

En un aspecto, se describe un método de proporcionar una celda de combustible de conformidad con la reivindicación 5.

25 En cualquiera de las modalidades mencionadas anteriormente, las condiciones de calentamiento incluyen una atmósfera que comprende aproximadamente 1 a 100 por ciento en volumen de gas inerte mezclado con la porción restante de gas oxidante en volumen, y por ejemplo, las condiciones incluyen una temperatura en el intervalo de aproximadamente 100 a 700 °C.

30 En cualquiera de las modalidades mencionadas anteriormente, el método incluye, además, el ciclo electroquímico de la placa revestida con NCM a través de un intervalo de voltaje y corriente elegido en un medio ácido o un medio básico como parte de la preparación o acondicionamiento de la superficie.

35 En cualquiera de las modalidades mencionadas anteriormente, la dispersión de NCM comprende, además, un surfactante. En un aspecto, se describe una placa bipolar para celdas de combustible de conformidad con las reivindicaciones 7 a 14.

Descripción detallada de los dibujos

40 La invención se describe con referencia a las siguientes figuras, que se presentan solo con fines de ilustración y no se pretende que sean limitativas.

La Figura 1 es un diagrama esquemático de una sección transversal de una pila de celdas de combustible PEM típica (A) en sección transversal y (B) en una vista en despiece.

45 La Figura 2 es un diagrama esquemático de una superficie de placa bipolar que muestra una trayectoria de flujo de gas de tipo serpentina (A) en una vista plana y (B) en una vista en despiece de la trayectoria de flujo.

50 La Figura 3(A) es un diagrama esquemático de una superficie de placa bipolar revestida con un revestimiento de NCM (300) que muestra una trayectoria de flujo de gas de tipo serpentina; 3(B) es un esquema de la sección transversal de la placa con un zoom en la vista del canal de flujo de gas y el revestimiento de NCM (los espesores del revestimiento de la placa y el revestimiento no son correspondientes); y 3(C) es una micrografía electrónica de barrido de un revestimiento denso típico de una red de nanotubos de carbono de una sola pared, de conformidad con una o más modalidades.

55 La Figura 4(A) es una fotografía de un área activa de 0.012 m<sup>2</sup> (18 pulgadas cuadradas), placa bipolar comercial de acero inoxidable con una trayectoria de flujo paralela revestida con una red densa de nanotubos de carbono de la suspensión; 4(B) es una micrografía electrónica de barrido de la superficie de la placa a bajo aumento; y 4(C) micrografía electrónica de barrido a gran aumento.

60 La Figura 5 es un esquema de la celda experimental usada para medir el potencial de celda abierta de la muestra de placa de metal revestida con CNT y el control.

La Figura 6 muestra gráficos de la variación del potencial de celda abierta de la pieza de metal de acero inoxidable, revestida con CNT y la muestra de control correspondiente sin el revestimiento.

65 La Figura 7 es un gráfico de Nyquist del ensamblaje membrana/electrodo de BASF Celtec P1000 de 14.28 cm<sup>2</sup> de área activa a 150 °C con alimentación de H<sub>2</sub>.

al ánodo y  $O_2$  al cátodo con el uso de placas revestidas bajo amplitudes de modulación de AC variables a una corriente de carga de 1A ( $70 \text{ mA/cm}^2$ ).

5 La Figura 8 es un gráfico de Nyquist de una celda de combustible PEM de alta temperatura (HTPEM) con placas revestidas que muestran la variación de impedancia a diferentes corrientes de carga.

La Figura 9 muestra los gráficos de Nyquist de una celda de combustible HTPEM con placas revestidas que muestran la variación de la impedancia a varias amplitudes de modulación de AC cuando se ejecuta como un electrodo de bloqueo.

10 La Figura 10 ilustra la impedancia de una celda de combustible HTPEM con placas bipolares tanto revestidas como no revestidas cuando se ejecuta como un electrodo de bloqueo.

La Figura 11 ilustra la impedancia de una celda de combustible HTPEM con placas bipolares tanto revestidas como no revestidas cuando se ejecuta como un electrodo de bloqueo.

15 Descripción detallada

Esta descripción proporciona un revestimiento ultrafino y denso de materiales de carbono nanoestructurados (NCM) depositados a partir de una solución para proporcionar una capa anticorrosiva sobre placas bipolares para su uso, por ejemplo, en células de combustible PEM. Sin estar limitada por el tipo de celda de combustible, esta descripción se enfoca, a modo de ejemplo, en celdas de combustible que emplean membranas electrolíticas de polímero como medio de conducción de protones. Las Figuras 3A-C son una ilustración de una celda de flujo con un revestimiento de NCM de conformidad con una o más modalidades. El diagrama esquemático de una superficie de placa bipolar (300) revestida con un revestimiento de NCM (310) muestra una trayectoria de flujo de gas de tipo serpentina como ejemplo. Toda la superficie (o sustancialmente toda la superficie) que incluye la superficie no plana de la trayectoria del canal de flujo (320) para los gases de entrada está revestida con una red ultrafina densa de NCM (310). La placa define trayectorias de flujo (320) en el lado del cátodo (y trayectoria de flujo similar (330) en el lado del ánodo) para una celda de combustible. La celda bipolar puede incluir otras características tales como canales de enfriamiento llenos de líquido de enfriamiento para controlar la temperatura de la celda de combustible. La Figura 3B proporciona una ilustración de la sección transversal de la placa con un zoom a la vista del canal de flujo de gas y el revestimiento de NCM. Los espesores de revestimiento de la placa y el revestimiento no son correspondientes. La Figura 3C es una micrografía electrónica de barrido de un revestimiento denso típico de una red de nanotubos de carbono de una sola pared depositada sobre un sustrato de zafiro mostrado como ejemplo. El revestimiento de NCM proporciona una cobertura sustancialmente completa y la ausencia de espacios vacíos a microescala en el revestimiento.

Las placas bipolares se fabrican de un material eléctricamente conductor adecuado. En una o más modalidades, las placas bipolares se fabrican de metal y pueden fabricarse de cualquier metal como hierro, cobalto, níquel, aluminio o una aleación como acero inoxidable, y en cualquier forma. Pueden formarse, por ejemplo, moldearse o estamparse de una sola lámina o pueden estamparse con la impresión de un lado de la placa y soldadas entre sí. La placa bipolar puede fabricarse, además, de un polímero, plástico o un compuesto de plástico reforzado.

El espesor de las placas bipolares puede variar desde una fracción de una milésima de una pulgada (mil) hasta varias decenas de milésimas de pulgada. Los patrones de flujo de gas y fluido en las placas bipolares metálicas pueden grabarse, estamparse, tallarse o esculpirse químicamente. En el caso de plásticos o compuestos de plásticos, las placas bipolares pueden moldearse por compresión o por inyección.

El NCM incluye nanotubos de carbono de simple, doble o múltiples paredes lo que incluye con bajos niveles de residuo metálico del catalizador. Los nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) se forman al enrollar una lámina de grafeno con el vector de enrollado definido por un conjunto de índices  $(n, m)$  en la estructura reticular de carbono hexagonal que indica el diámetro y la helicidad de los tubos. Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT) son estructuras formadas por la imbricación de dos o más tubos concéntricamente uno dentro del otro.

Los nanotubos de carbono como parte del revestimiento de NCM tienen orientación en el plano y fuerte interacción  $\pi$ - $\pi$  entre los nanotubos de carbono en comparación con los bosques crecidos por CVD de nanotubos de carbono que se orientan perpendiculares a la superficie bipolar metálica revestida. Además, tales nanotubos depositados por CVD se limitan con sustratos metálicos revestidos con el catalizador apropiado.

La orientación *en el plano* y la fuerte superposición de los CNT depositados en solución, proporcionan una conductividad aumentada en el plano del revestimiento de NCM en comparación con la conductividad en el plano del revestimiento proporcionado por un bosque de CNT crecidos verticalmente.

Los nanotubos de carbono orientados en el plano tienen la estructura reticular hexagonal de carbono de los nanotubos de carbono hibridados  $sp^2$  alineados horizontalmente hacia la placa bipolar metálica lo que deja los orbitales  $p_z$  en los sitios de carbono orientados perpendiculares hacia las placas bipolares metálicas. Esta es la estructura química de la superficie que más estrechamente se asemeja a esa en una placa bipolar de grafito rectificado.

El revestimiento de NCM se forma en la superficie de la placa mediante deposición del NCM a partir de una suspensión del NCM en un sistema disolvente que consiste en uno o más disolventes orgánicos y/o agua. Los disolventes adecuados incluyen, N-metilpirrolidona, dimetilformamida, tolueno, xileno, trimetilbenceno, ciclohexanona, clorobenceno, orto-diclorobenceno, acetato de propilenglicol monometil éter y dimetilsulfóxido, entre otros. El revestimiento de NCM puede estar en uno o ambos lados de la placa según sea necesario. Particularmente, los NCM se depositan en el área superficial que está expuesta a los gases reactivos y las membranas de intercambio de protones y las áreas de superficie que entrarán en contacto con el agua refrigerante.

Aunque no se limitan a las siguientes clases, las dispersiones de NCM descritas en esta invención pueden caer en varias categorías amplias.

(a) La dispersión consiste en un surfactante iónico o no iónico en un medio, que permanece total o parcialmente como parte del revestimiento de NCM, después de la última etapa del procesamiento posterior del revestimiento.

(b) La dispersión consiste en un auxiliar de dispersión iónico o no iónico que se elimina del revestimiento de NCM sustancial o completamente durante la deposición del revestimiento, o después de la última etapa de procesamiento posterior del revestimiento.

La dispersión del NCM incluye un contenido sólido de NCM en el intervalo de aproximadamente 1mg/L a aproximadamente 10 g/L. El NCM se suspende en el sistema disolvente para formar una dispersión estable o metaestable con o sin la ayuda de un sistema surfactante como un auxiliar de dispersión. En una o más modalidades, el surfactante puede ser un surfactante catiónico, aniónico o no iónico. Los surfactantes comunes incluyen surfactantes aniónicos tales como dodecilsulfonato de sodio, dodecilsulfonato de sodio y poliestireno sulfonato, entre otros.

La dispersión del NCM así formada se aplica sobre sustratos de placas bipolares mediante cualquier técnica de revestimiento de fluidos adecuada. Las técnicas adecuadas incluyen revestimiento por centrifugación, revestimiento por inmersión, revestimiento por aspersión, revestimiento con rasqueta o por revestimiento con rodillo de goma. El revestimiento de NCM puede depositarse sobre sustratos calentados o no calentados, por ejemplo, el sustrato puede estar en el intervalo de 20-300 °C. Alternativamente, el líquido aplicador que contiene el NCM puede calentarse. Las temperaturas se limitan por las temperaturas de ebullición o descomposición del líquido portador y cualquiera de los aditivos incluidos en el líquido. El revestimiento de NCM puede aplicarse mediante el uso de una sola etapa o en múltiples etapas, y el revestimiento puede recocerse entre aplicaciones para eliminar el exceso de disolvente, eliminar cualquiera de los aditivos residuales de la capa y/o formar una segunda fase de carbono residual. La etapa de revestimiento puede seleccionarse para proporcionar el espesor y la cobertura deseados del sustrato. Por ejemplo, aumentar el volumen de la dispersión de NCM o el tiempo de aplicación de la suspensión de NCM aplicada al sustrato puede aumentar la cantidad de NCM en el revestimiento. En algunas modalidades, el revestimiento tiene un espesor en el intervalo de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 5 µm, y por ejemplo, puede ser de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 200 nm. En algunas modalidades, el revestimiento tiene una cobertura o densidad con una porosidad inferior a 1 %, según se determina por el área de poros en la capa superior expuesta en relación con el área total de la superficie metálica revestida por el NCM, determinada por la cobertura de superficie en un monocapa multiplicada por el número de monocapas. En una o más modalidades, el revestimiento cubre al menos 95 % de la superficie. El proceso de revestimiento puede acoplarse con el proceso de secado en una sola etapa al llevar a cabo el revestimiento entre temperaturas que varían de la ambiente a 300 °C. Alternativamente el secado puede llevarse a cabo en una segunda etapa separada.

El revestimiento de NCM así formado se recuece para formar un revestimiento de la red de CNT en la superficie de la placa bipolar. El recocido puede producirse en un intervalo de condiciones, tales como temperaturas que varían de 90 °C a 400 °C en un ambiente de aire, inerte gas o vacío. El tiempo de recocido puede variar de pocos minutos a varias horas. El recocido de las placas bipolares puede llevarse a cabo, además, al pasar las placas a través de un horno de flujo continuo con múltiples zonas de calentamiento.

En una o más modalidades, se proporciona un revestimiento compuesto de NCM que tiene una segunda fase de carbono.

En algunas modalidades, el revestimiento compuesto consiste en carbono nanoestructurado, grafito, grafeno suspendido o carbonos amorfos sin estructura suspendidos. La segunda fase del carbono se proporciona en la suspensión como un aditivo en la dispersión de nanotubos de carbono o puede generarse *in situ* para mejorar la conductividad eléctrica de la red de nanotubos de carbono y/o mejorar el control del espesor de la capa de NCM y/o mejorar el control de la porosidad en la capa de NCM (mediante relleno de los espacios vacíos generados en una red aleatoria de nanotubos de carbono) y/o mejorar la adhesión a la placa bipolar metálica (mediante aumento del contacto superficial) y/o mejorar la resistencia a la corrosión (mediante disminución de la porosidad) y/o mejorar la adhesión a la capa de difusión de gas.

Pueden usarse múltiples etapas de revestimiento y las operaciones de revestimiento mencionadas anteriormente pueden usarse repetidas, solas o en combinación entre sí, para formar revestimientos de carbono conductores densos y químicamente resistentes sobre placas bipolares metálicas. En dispositivos ilustrativos, la capa de NCM tiene un espesor de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 5 µm, o por ejemplo, aproximadamente 100 nm a 200 nm.

La placa bipolar revestida con NCM puede pasivarse adicionalmente antes de usarla en un ensamblaje de celda de combustible, mediante un proceso de ciclado electroquímico, en el que la placa revestida se coloca en una solución ácida o solución básica y se cicla a través de un intervalo de voltaje elegido durante uno o más ciclos. El ácido puede ser cualquier ácido mineral inorgánico que incluye sulfúrico, clorhídrico, nítrico, fosfórico en formas diluidas o concentradas. En este proceso, los ácidos pueden intercalar haces delgados de nanotubos de carbono de paredes simples y formar una capa pasiva resistente al ácido. Alternativamente, puede usarse una capa básica tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de amonio.

Además de servir como una barrera anticorrosión como se describió anteriormente, el revestimiento de NCM sobre la placa bipolar metálica sirve, además, como una barrera para la difusión de iones metálicos de las placas bipolares, lo que contamina el ensamblaje de intercambio de membrana (MEA) y para reducir la resistencia de contacto entre las capas de difusión de gas (GDL) y la placa bipolar en condiciones normales y bajo compresión también.

El método y el revestimiento proporcionan varias ventajas distintas sobre los revestimientos de CNT crecidos con CVD. Las condiciones de CVD tienden a producir MWNT crecidos verticalmente que pueden eliminarse fácilmente debido a su poca adhesión a los sustratos. Además, la conductividad en el plano de los CNT es mucho menor en los CNT alineados verticalmente, en comparación con los CNT alineados horizontalmente. Debido al crecimiento de CNT en una dirección perpendicular a la superficie de crecimiento, la lixiviación de iones metálicos de una placa bipolar metálica a través de los canales y espacios intersticiales no puede evitarse y se potenciará adicionalmente mediante revestimientos hidrofílicos de CNT. La contaminación de la membrana de PEM por los iones metálicos lixiviados de las placas bipolares es uno de los principales bloqueos en su uso práctico.

Otras técnicas generalmente usadas para depositar CNT incluyen métodos físicos de deposición de vapor tales como evaporación de haz de electrones, pulverización por magnetrón y procesos de plasma pulsado. El Revestimiento de Cepillado Electromagnético (EMB) o simplemente el revestimiento con cepillos puede usarse como una técnica de revestimiento a base de polvo para revestir los CNT. Estos métodos tienen un tamaño de sustrato limitado y son más costosos que los procesos de deposición de vapor químico. Además, el revestimiento con cepillo requiere la etapa adicional de sintetizar los CNT en una etapa separada y transferir los CNT en forma de polvo al equipo de revestimiento con cepillos; los CNT depositados en seco son propensos a una mala adhesión sobre el sustrato revestido.

Los métodos actuales depositan películas en las que el carbono nanoestructurado es horizontal a la superficie y forma revestimientos de conformación que protegen efectivamente las superficies subyacentes. Además, la orientación y la densidad de la capa de carbono nanoestructurado mejora la adhesión al área subyacente y reduce la difusión del metal desde una placa metálica subyacente.

## EJEMPLOS

Ejemplo 1: La Figura 4A es una fotografía de una placa bipolar cuadrada de área activa de  $0.005\text{m}^2$  (8 pulgadas cuadradas) (con una trayectoria paralela de flujo de gas que se fabrica de acero inoxidable SS316) disponible comercialmente revestida por ambos lados con una capa densa de nanotubos de carbono de pared simple, mediante empleo de una suspensión de CNT en agua que está libre de surfactantes iónicos o polímeros. La composición del NCM en este caso está dominada por más de 90 % por nanotubos de carbono de paredes simples y el resto por carbono amorfo que forma una sobrecapa sobre los nanotubos de carbono. Los tubos se depositaron a partir de una tinta a base de agua, libre de surfactante. La capa de NCM se recoció después de la deposición en un horno de vacío ( $130\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $133.3\text{ Pa}$  (1 Torr) durante la noche) y se enfrió lentamente a temperatura ambiente. La Figura 4B es una micrografía electrónica de barrido de la superficie de la placa a bajo aumento (antes del revestimiento) y la Figura 4C es una micrografía electrónica de barrido a gran aumento de la superficie de la placa de metal después del revestimiento.

Ejemplo 2: Una pequeña porción de la placa bipolar depositada de NCM fabricada como se describió en el Ejemplo 1 anterior, se cortó con tijeras de cizallamiento para formar un electrodo de un área de aproximadamente  $19\text{mm} \times 51\text{mm}$  ( $3/4" \times 2"$ ) El electrodo se sumergió en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M para cubrir la mitad del área de la placa de metal y se empleó como electrodo de trabajo en la estación de trabajo electroquímica de instrumentos CH (modelo #600). Se usó un alambre de platino como contraelectrodo. Se usó un electrodo de calomelano estándar (instrumentos CH) como electrodo de referencia. El potencial de celda abierta en el circuito se midió como una función del tiempo. La Figura 5 es un esquema de la celda experimental usada para medir el potencial de celda abierta de la muestra de placa de metal revestida con CNT y el control. La celda consiste en un vaso de precipitado que contiene  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (500) 1M, la muestra a estudiar en forma de un electrodo de trabajo (510), un cable de platino como contraelectrodo (520) y un electrodo de calomelano estándar (530) como electrodo de referencia. Además, se realizó un experimento de control en una pieza de muestra idéntica de electrodo de trabajo sin un revestimiento protector de nanotubos de carbono. La muestra con superficie metálica no protegida mostró una caída rápida en el potencial del circuito abierto frente a una lectura muy estable para la muestra protegida, durante el mismo período. Los resultados se muestran en la Figura 6. La celda revestida de carbono demostró una retención significativa del potencial de circuito abierto a lo largo del tiempo, en comparación con la celda no revestida.

Ejemplo 3: Se fabricaron dos placas bipolares de acero inoxidable revestidas de NCM como se muestra en la Figura 4A

y se describió en el Ejemplo 1 anterior y se construyó una celda de combustible PEM a alta temperatura, mediante empleo de las placas revestidas y un ensamblaje de intercambio de membrana (MEA) BASF Celtec P1000 de área activa de 14.28 cm<sup>2</sup> en diferentes condiciones de carga para medir la impedancia de la celda. Se construyó una celda de control con la placa bipolar no revestida mediante un procedimiento idéntico.

Ejemplo 4: La celda construida con SS316 revestida con NCM como se describió en el Ejemplo 3 anterior, se puso en funcionamiento a 150 °C con H<sub>2</sub> alimentado al ánodo y O<sub>2</sub> al cátodo. La estequiometría se mantuvo en una relación de tasas de flujo de 3 volúmenes de hidrógeno con 2 volúmenes de oxígeno. La impedancia de la celda se mide mediante el uso de una técnica espectroscópica de impedancia electroquímica (EIS) a diferentes corrientes de carga de 1A (70mA/cm<sup>2</sup>) y 2A (140mA/cm<sup>2</sup>) respectivamente y en diferentes amplitudes de modulación. La Figura 7 muestra la impedancia de la celda en amplitudes de modulación de AC crecientes bajo una carga de 1A. Como se ve en la figura, la impedancia de la celda no cambió a bajas amplitudes de modulación de AC pero comenzó a disminuir a valores más altos. La Tabla 1 muestra la impedancia interna de la celda a diferentes voltajes de modulación de AC a una corriente de carga de 1 A.

Tabla 1. Impedancia de una celda HTPEM con placas bipolares SS316 revestidas de NCM 1 A de carga y a diferentes voltajes de modulación de AC

Voltaje de modulación de AC (mV)	Impedancia Interna (ohm)	Impedancia Superficial (ohm-cm <sup>2</sup> )
25	0.066	0.94248
50	0.066	0.94248
100	0.054	0.77112

La Figura 8 muestra la impedancia de la celda de combustible en diferentes condiciones de carga a 100 mV de amplitud de modulación de AC. El semicírculo del cátodo se reduce debido a la cinética más rápida que se espera con una mayor corriente de carga. La Tabla 2 enumera la impedancia medida en diferentes cargas. Tener en cuenta que la impedancia a la frecuencia más alta (resistencia de membrana y metal) para la celda a 2 A es ahora de 0.95 ohmio, que es similar a los 0.94 Ohm encontrados para la celda a 1 A de carga con amplitud de modulación de AC de 25 y 50 mV.

Tabla 2. Impedancia de una celda HTPEM con placas bipolares SS316 revestidas de NCM a 100 mV de voltaje de modulación de AC y diferentes cargas.

Densidad de corriente, mA/cm <sup>2</sup>	Impedancia Interna (ohm)	Impedancia Superficial (ohm-cm <sup>2</sup> )
70	0.054	0.77112
140	0.0667	0.95247

La suma en serie de la resistencia de la membrana conductora de protones y la resistencia del metal conductor de electrones para el área total de la celda parece estar entre 0.94 y 0.95 ohm cuando se evalúa a cargas de 1 A y 2 A. Esto es lógico ya que la resistencia debe ser casi constante a temperatura e hidratación constantes.

Ejemplo 5: La celda de combustible PEM de alta temperatura construida como se describió en el Ejemplo 3 se puso en funcionamiento, además, en un modo de electrodo de bloqueo con N<sub>2</sub> alimentado al ánodo y N<sub>2</sub> al cátodo también. La temperatura de la celda se mantuvo constante a 150° C y las velocidades de flujo se mantuvieron en una proporción de 1:1. La Figura 9 muestra la impedancia de la celda de combustible HTPEM con placas revestidas cuando se pone en funcionamiento como un electrodo de bloqueo a diferentes amplitudes de modulación de AC. En todos los casos se observó la impedancia total de celdas que era de aproximadamente 0.037 Ohm por 14 cm<sup>2</sup> que corresponde a 0.53 Ohm cm<sup>2</sup>.

Ejemplo 6: En otro ejemplo más, la celda con placas bipolares revestidas con NCM construidas como se describió en el Ejemplo 3 se puso en funcionamiento en un modo de electrodo de bloqueo en comparación con una celda idéntica construida con placas bipolares no revestidas como control. La Figura 10 muestra la impedancia de la celda de combustible HTPEM con placas revestidas y no revestidas cuando se pone en funcionamiento como electrodo de bloqueo. Para la placa revestida la impedancia es 0.106 - 0.069 Ohm o 0.037 Ohm por 14 cm<sup>2</sup> que corresponde a 0.53 Ohm cm<sup>2</sup>. Para la placa no revestida la impedancia es 0.1305- 0.109 Ohm o 0.022 Ohm por 14 cm<sup>2</sup> o 0.31 Ohm.cm<sup>2</sup>. Hay un ligero aumento de la impedancia debido a la presencia del revestimiento de la superficie sobre el metal.

Ejemplo 7: La Figura 11 muestra los diagramas de impedancia de una celda de combustible HTPEM con placas bipolares revestidas y no revestidas. Sin embargo, dado que los datos no están en estado estable, la impedancia de las celdas no puede compararse en este punto cuando se pone en funcionamiento como una simple celda de Randles. La impedancia de frecuencia más alta de la placa revestida es 0.053 ohm por 14 cm<sup>2</sup> que corresponde a una resistencia superficial de 0.75 Ohm cm<sup>2</sup> con hidrógeno alimentado al ánodo y oxígeno al cátodo. La impedancia de frecuencia más alta de la placa no revestida es 0.125 ohm, que corresponde a una resistencia superficial de 1.785 Ohm cm<sup>2</sup> con

alimentación de hidrógeno al ánodo y oxígeno al cátodo. Con gas reactivo en las placas no revestidas, la alta frecuencia aumentó sustancialmente a  $1.785 \text{ Ohm.cm}^2$ . Sin embargo, las placas bipolares recubiertas con NCM se mantuvieron a una resistencia superficial relativamente baja de  $0.75 \text{ Ohm cm}^2$  lo que indica un comportamiento resistente a la corrosión de los revestimientos de NCM en las placas SS316.

5

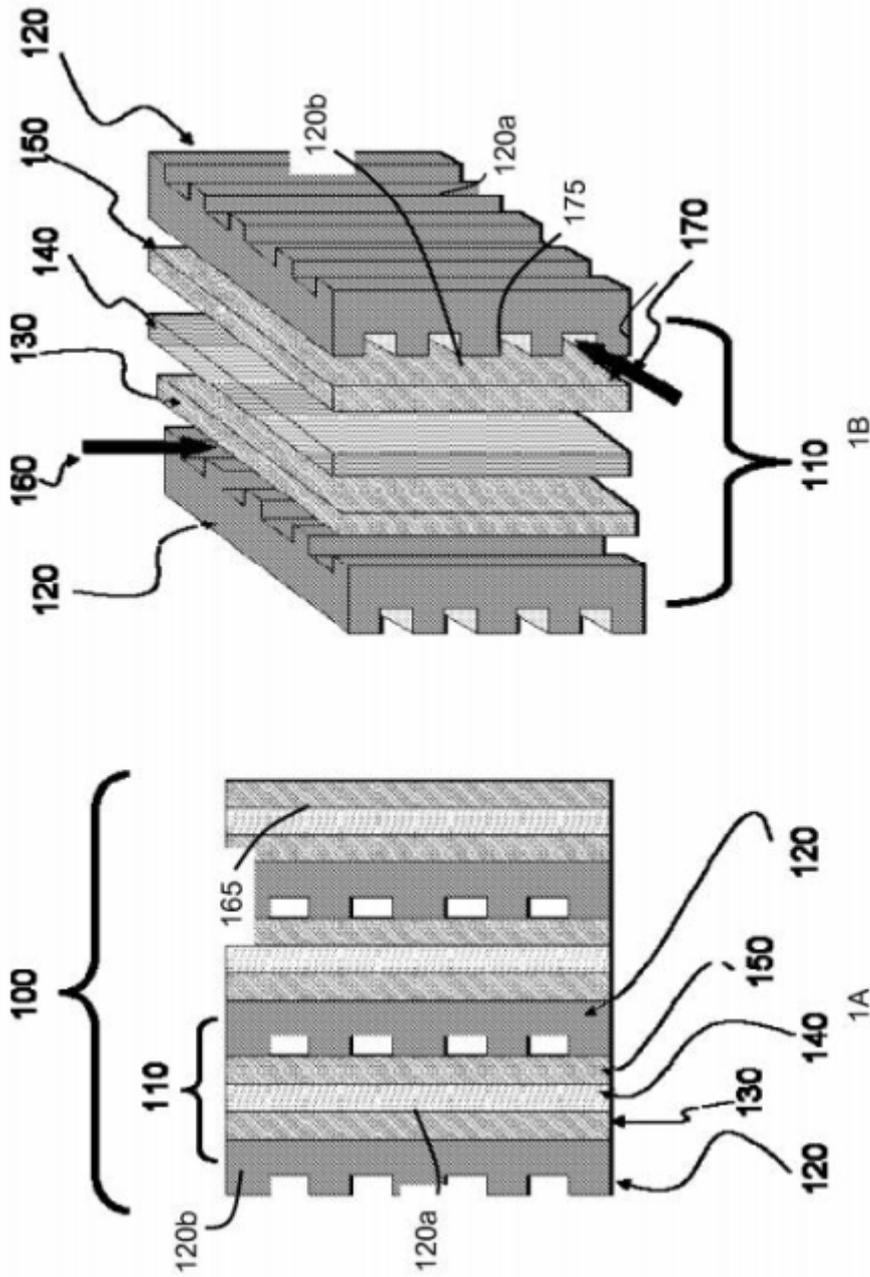
Se apreciará que aunque se ha mostrado y descrito una secuencia particular de etapas para fines de explicación, la secuencia puede variarse en ciertos aspectos, o las etapas pueden combinarse, mientras se obtiene la configuración deseada. Adicionalmente, son posibles modificaciones a la modalidad descrita y la invención según se reivindica y están dentro del alcance de esta invención descrita.

10

Reivindicaciones

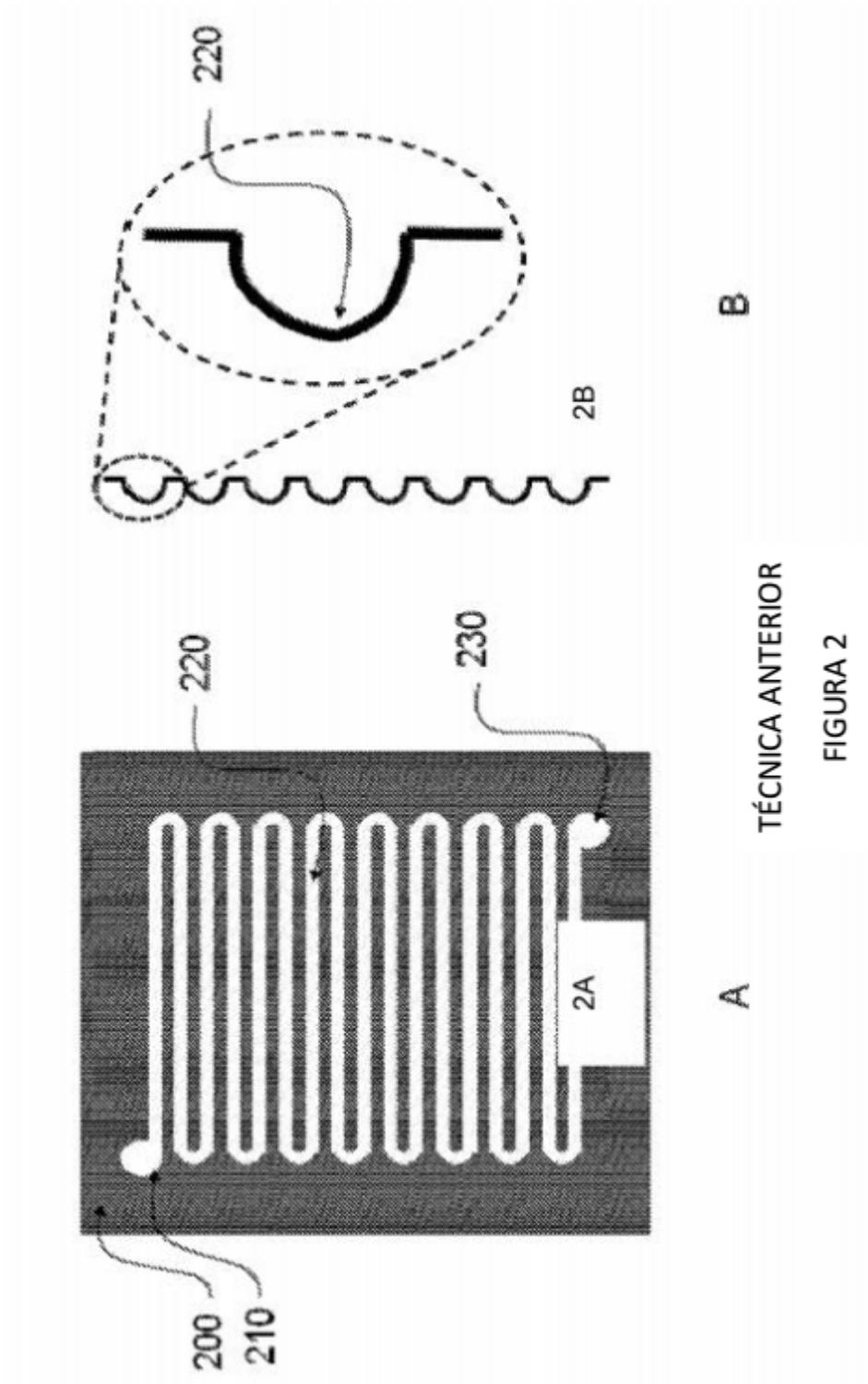
1. Una celda de combustible, que comprende:  
 5 una primera placa de flujo para la introducción de gas combustible de hidrógeno y vapor de agua, un ánodo poroso, un electrolito, un cátodo y una segunda placa de flujo para la introducción de un gas que contiene oxígeno,  
 en donde al menos una de la primera y segunda placas de flujo se fabrica de metal o grafito y comprende un revestimiento de material de carbono nanoestructurado (NCM) libre de polímeros, depositado sobre ella, en donde el material de carbono nanoestructurado comprende nanotubos de carbono orientados sustancialmente paralelos a la superficie de la placa de flujo.
2. La celda de combustible de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicho revestimiento tiene un espesor en el intervalo de 1 nm a 5  $\mu\text{m}$ ;  
 15 en donde el material de carbono nanoestructurado comprende además uno o más materiales de carbono seleccionados del grupo que consiste en carbono amorfo sin estructura, láminas de grafito exfoliado y grafeno; o en donde el revestimiento se deposita en solución.
3. La celda de combustible de conformidad con la reivindicación 1, en donde el revestimiento es sustancialmente conforme con una superficie de la primera y/o segunda placa de flujo, opcionalmente, en donde el contenido de carbono del nanotubo de carbono del revestimiento de material de carbono nanoestructurado es al menos 10 % y tan alto como 99 %.
4. La celda de combustible de conformidad con la reivindicación 1, en donde el revestimiento comprende una capa compuesta de material de carbono nanoestructurado-carbono; o  
 25 en donde la primera y/o segunda placa es electrónicamente conductora; o en donde el revestimiento cubre al menos 95 % de la superficie de un área seleccionada de la primera y/o segunda placa de flujo.
5. Un método para proporcionar una celda de combustible de conformidad con la reivindicación 1, que comprende:  
 30 proporcionar una primera placa de flujo para la introducción de gas combustible de hidrógeno y vapor de agua, un ánodo poroso, un electrolito, un cátodo y una segunda placa de flujo para la introducción de un gas que contiene oxígeno; en donde al menos una de la primera y la segunda placa de flujo se fabrica de metal o grafito;  
 depositar una capa de carbono sobre la primera y/o segunda placa de flujo que se fabrica de metal o grafito, que comprende:  
 35 aplicar una capa de material de carbono nanoestructurado (NCM) que comprende nanotubos de carbono a la primera y/o segunda placa de flujo de una dispersión libre de polímeros de NCM en un líquido portador; y  
 calentar la dispersión de NCM; en donde los nanotubos de carbono en la capa de carbono depositada, se orientan sustancialmente paralelos a la superficie de la primera o segunda placa de flujo.
6. El método de conformidad con la reivindicación 5,  
 en donde el calentamiento se lleva a cabo en una atmósfera que comprende 1 a 100 por ciento en volumen de atmósfera inerte mezclada con la porción restante de la atmósfera oxidante en volumen, opcionalmente, en donde el calentamiento se lleva a cabo a unas temperaturas en el intervalo de  
 45 aproximadamente 100 a 700 C; o en donde la dispersión del material NCM comprende entre 1 mg/L a 10 g/L de material NCM; o en donde se obtiene una cobertura de NCM preseleccionada de la placa de flujo mediante el control del volumen de dispersión de NCM aplicado o la duración de la aplicación de la dispersión de NCM; o en donde el método comprende, además: ciclo electroquímico de la placa revestida de NCM a través de  
 50 un intervalo de voltaje elegido en una solución ácida o básica; o en donde la dispersión de NCM comprende además un surfactante; o en donde la dispersión de NCM comprende además un agente espesante.
7. Una placa bipolar para celdas de combustible, que comprende:  
 55 una placa de flujo que se fabrica de metal o grafito y que tiene una primera superficie para la introducción de gas combustible de hidrógeno y vapor de agua y una segunda superficie para la introducción de un gas que contiene oxígeno,  
 en donde la placa de flujo comprende un revestimiento de material de carbono nanoestructurado (NCM) libre de polímeros, depositado sobre ella, en donde el material de carbono nanoestructurado comprende  
 60 nanotubos de carbono que se orientan sustancialmente paralelos a la superficie de la placa de flujo.
8. La placa bipolar de conformidad con la reivindicación 7, en donde dicho revestimiento tiene un espesor en el intervalo de 1 nm a 5  $\mu\text{m}$ ;  
 en donde dicho revestimiento tiene un espesor en el intervalo de 100 nm a 200 nm; o  
 65 en donde el material de carbono nanoestructurado incluye uno o más materiales de carbono seleccionados del grupo que consiste en carbono amorfo sin estructura, láminas de grafito exfoliado y grafeno.

9. La placa bipolar de conformidad con la reivindicación 7, en donde el revestimiento se deposita en solución.
- 5 10. La placa bipolar de conformidad con la reivindicación 7, en donde el revestimiento es sustancialmente conforme con una superficie de la placa de flujo.
11. La placa bipolar de conformidad con la reivindicación 7, en donde el revestimiento comprende una capa compuesta de material de carbono nanoestructurado-carbono.
- 10 12. La placa bipolar de conformidad con la reivindicación 7, en donde las primera y segunda placas de flujo comprenden un revestimiento de material de carbono nanoestructurado.
13. La placa bipolar de conformidad con la reivindicación 7, en donde la placa bipolar es electrónicamente conductora.
- 15 14. La placa bipolar de conformidad con la reivindicación 7, en donde el revestimiento cubre al menos 95 % de la superficie de un área seleccionada de la placa bipolar.



TÉCNICA ANTERIOR

FIGURA 1



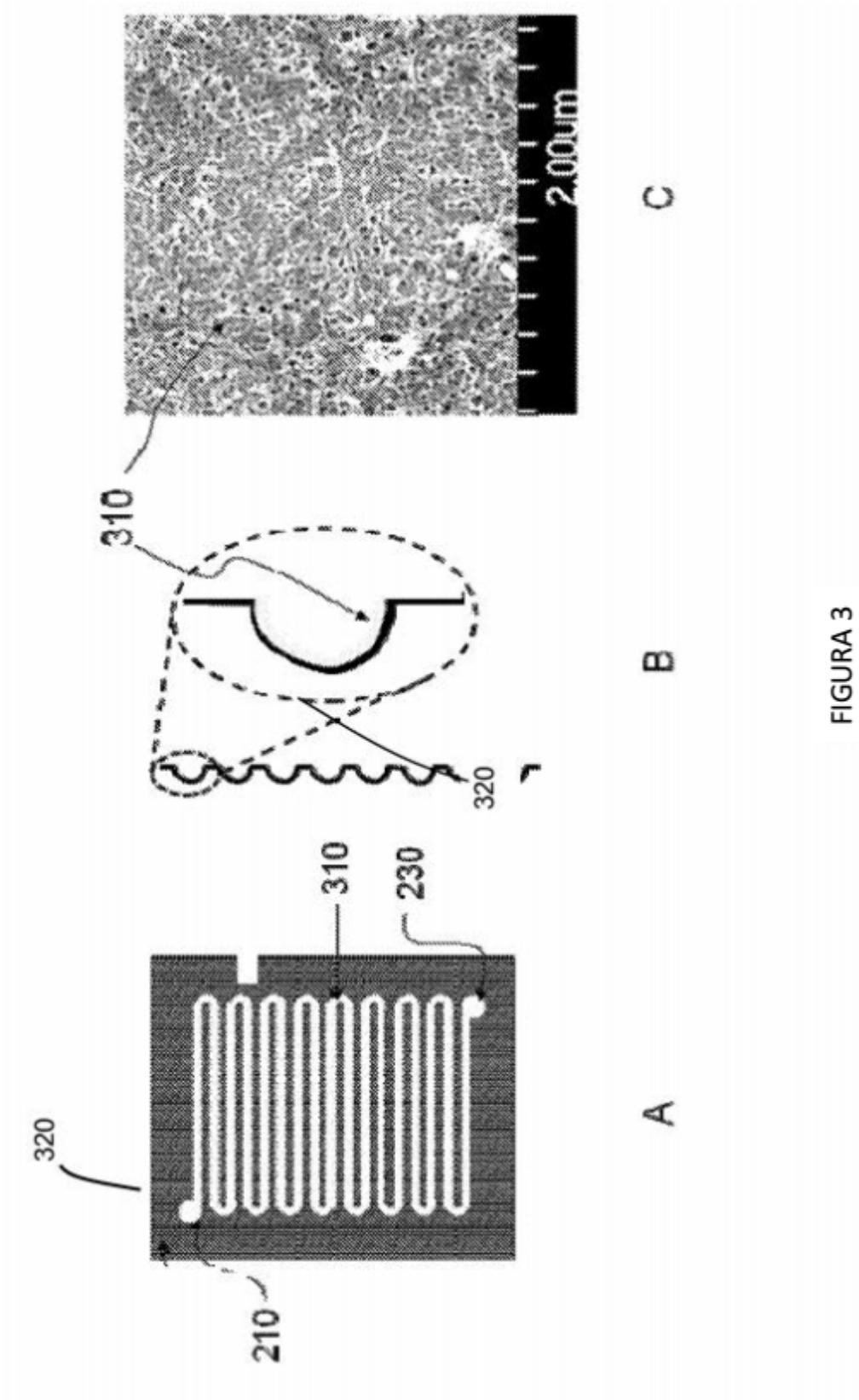


FIGURA 3

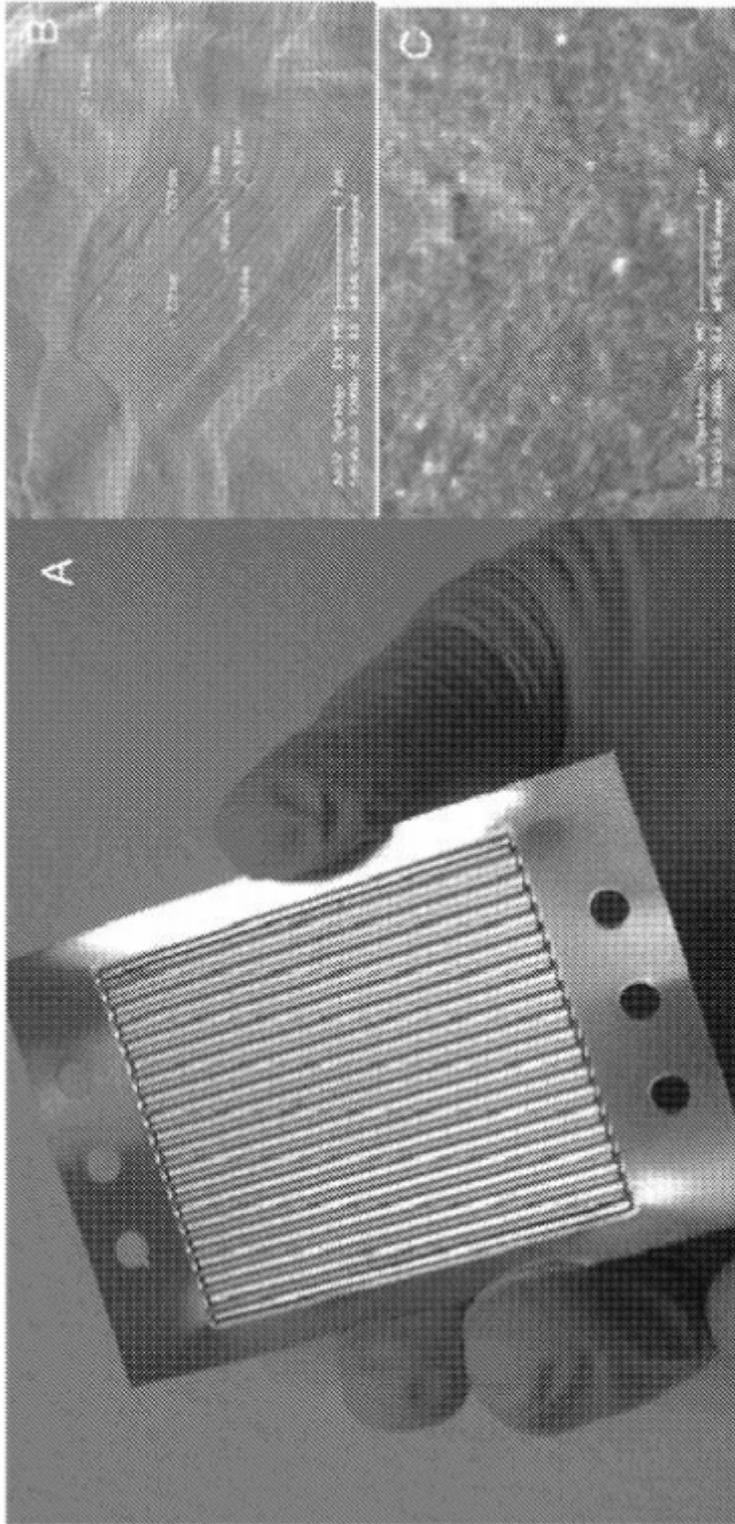


FIGURA 4

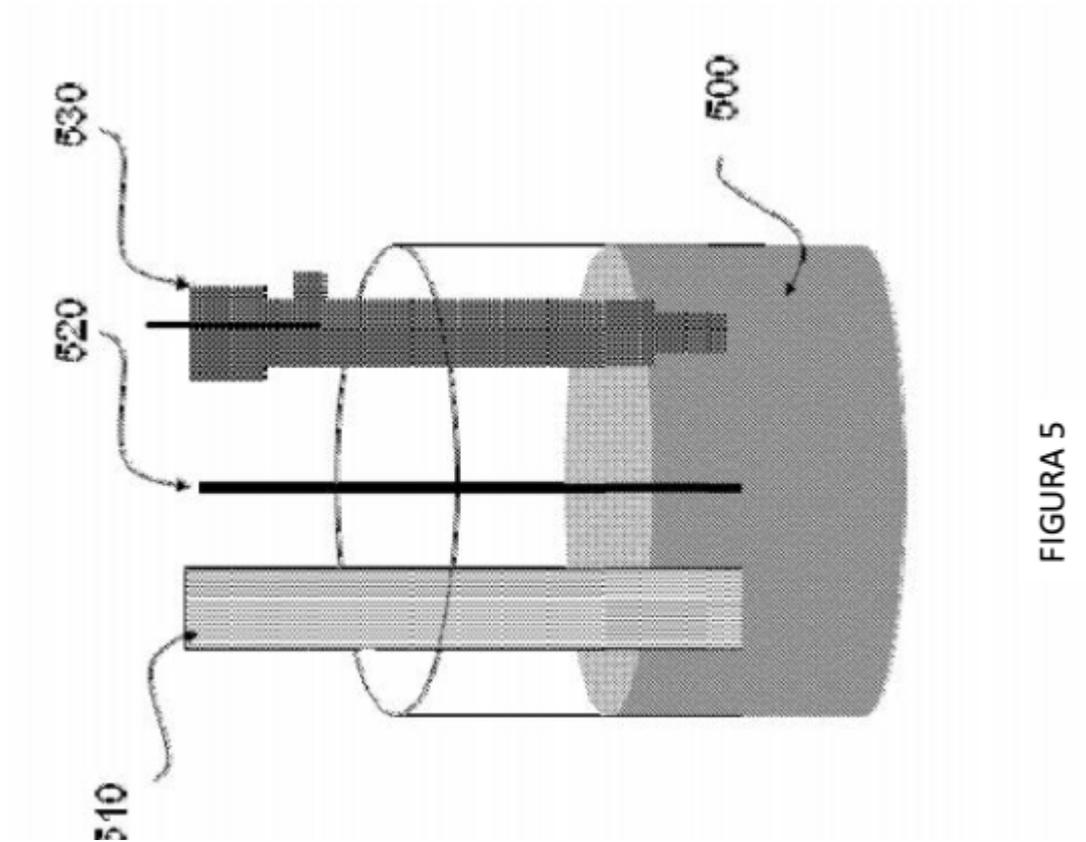


FIGURA 5

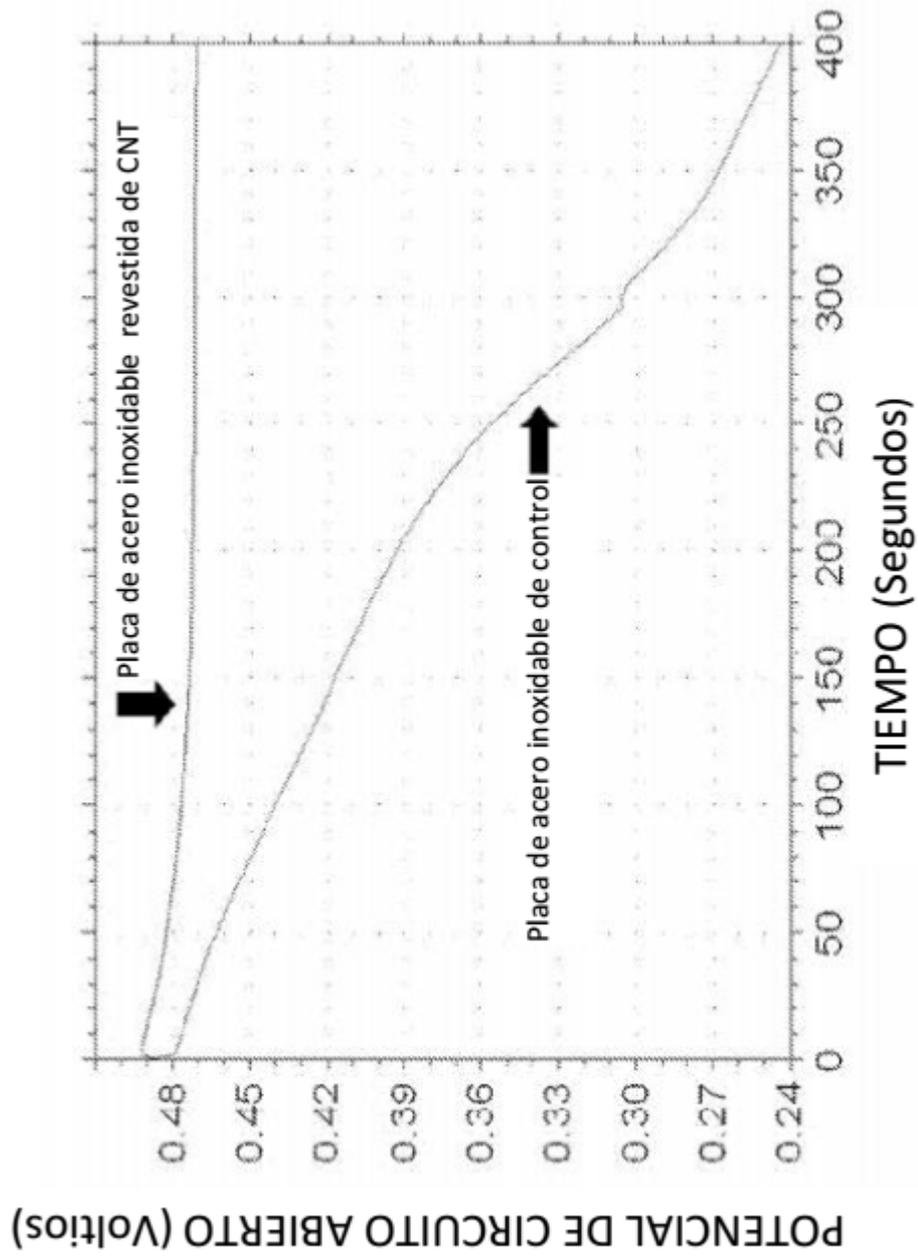


FIGURA 6

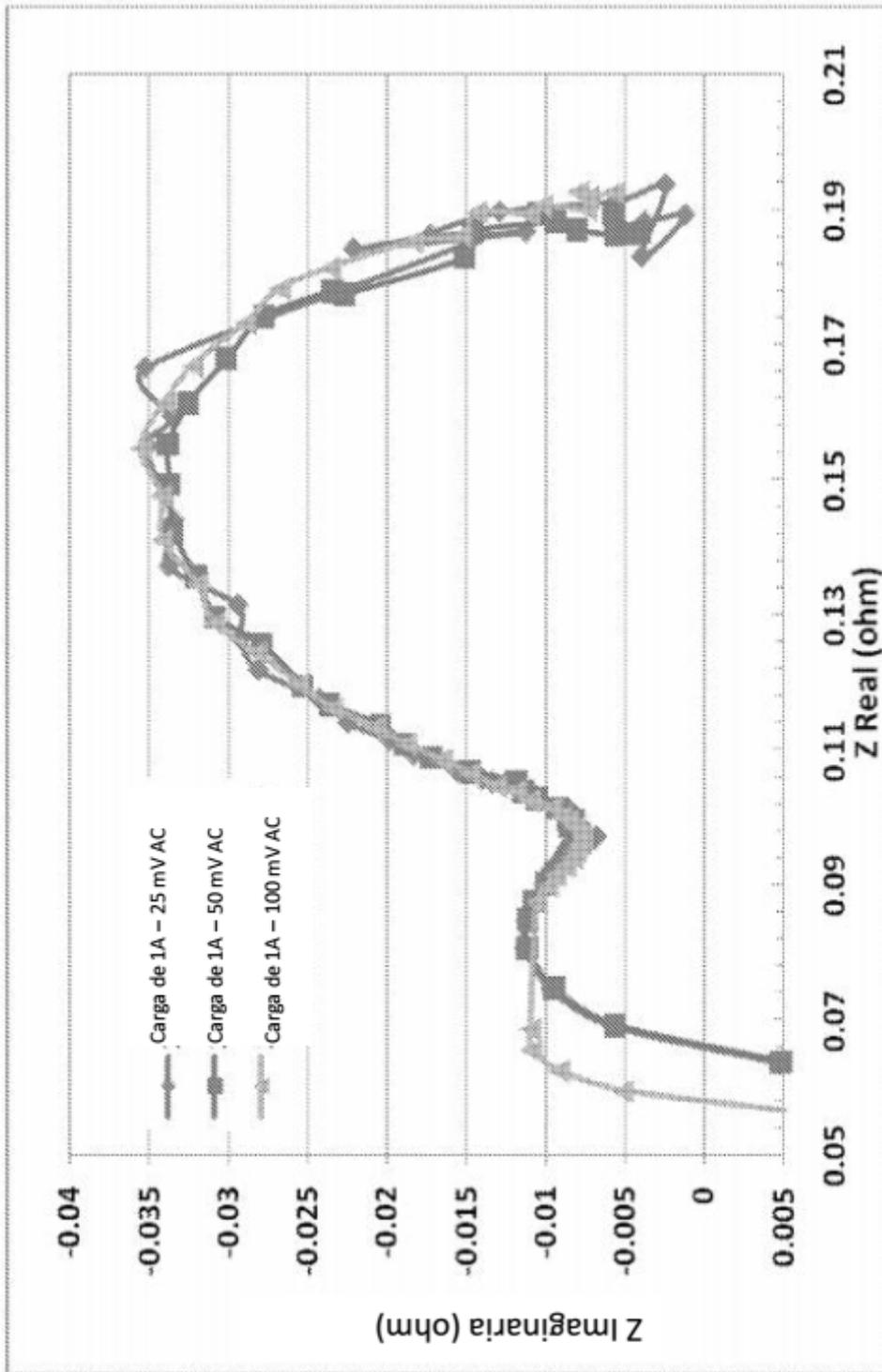


FIGURA 7

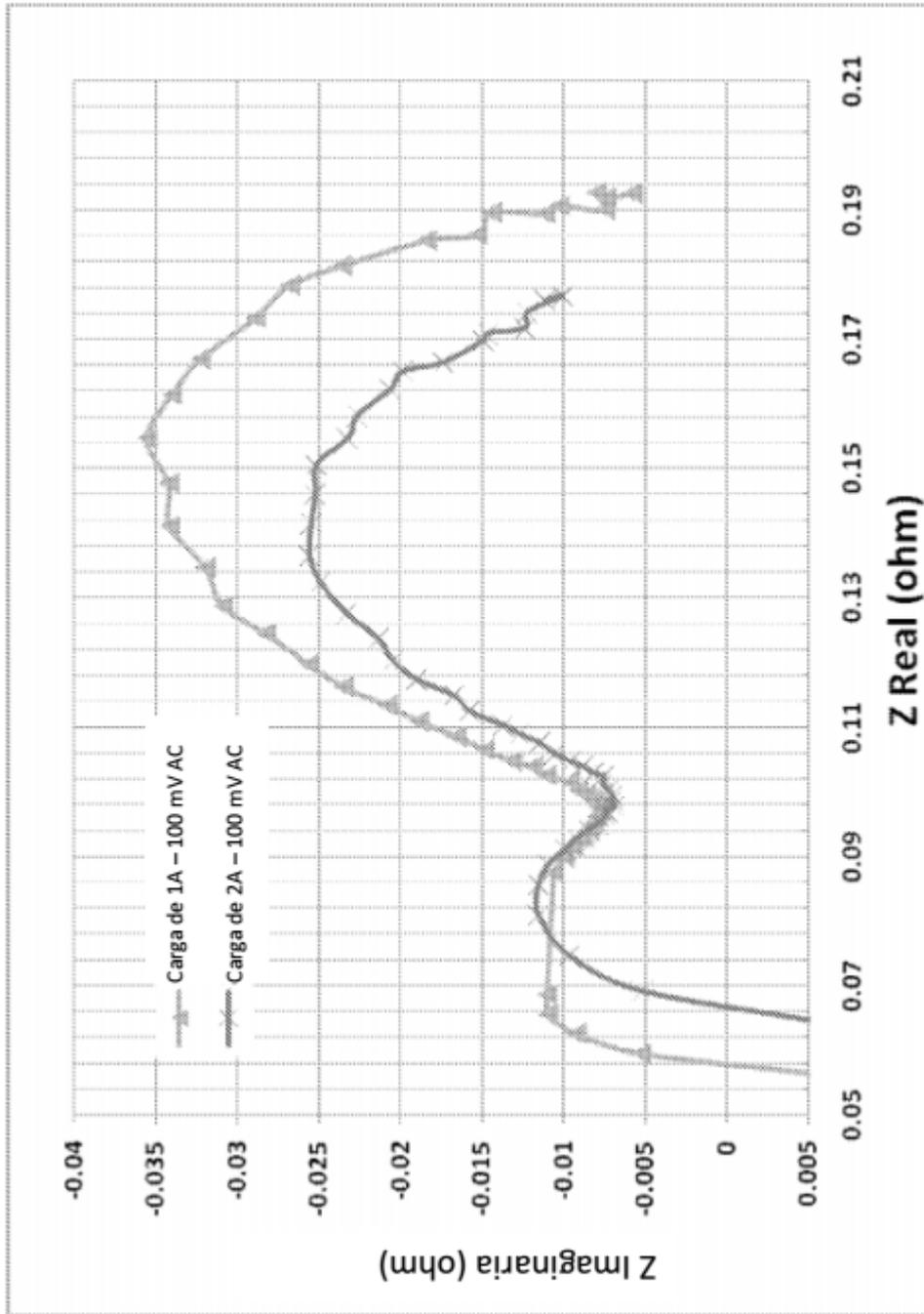


FIGURA 8

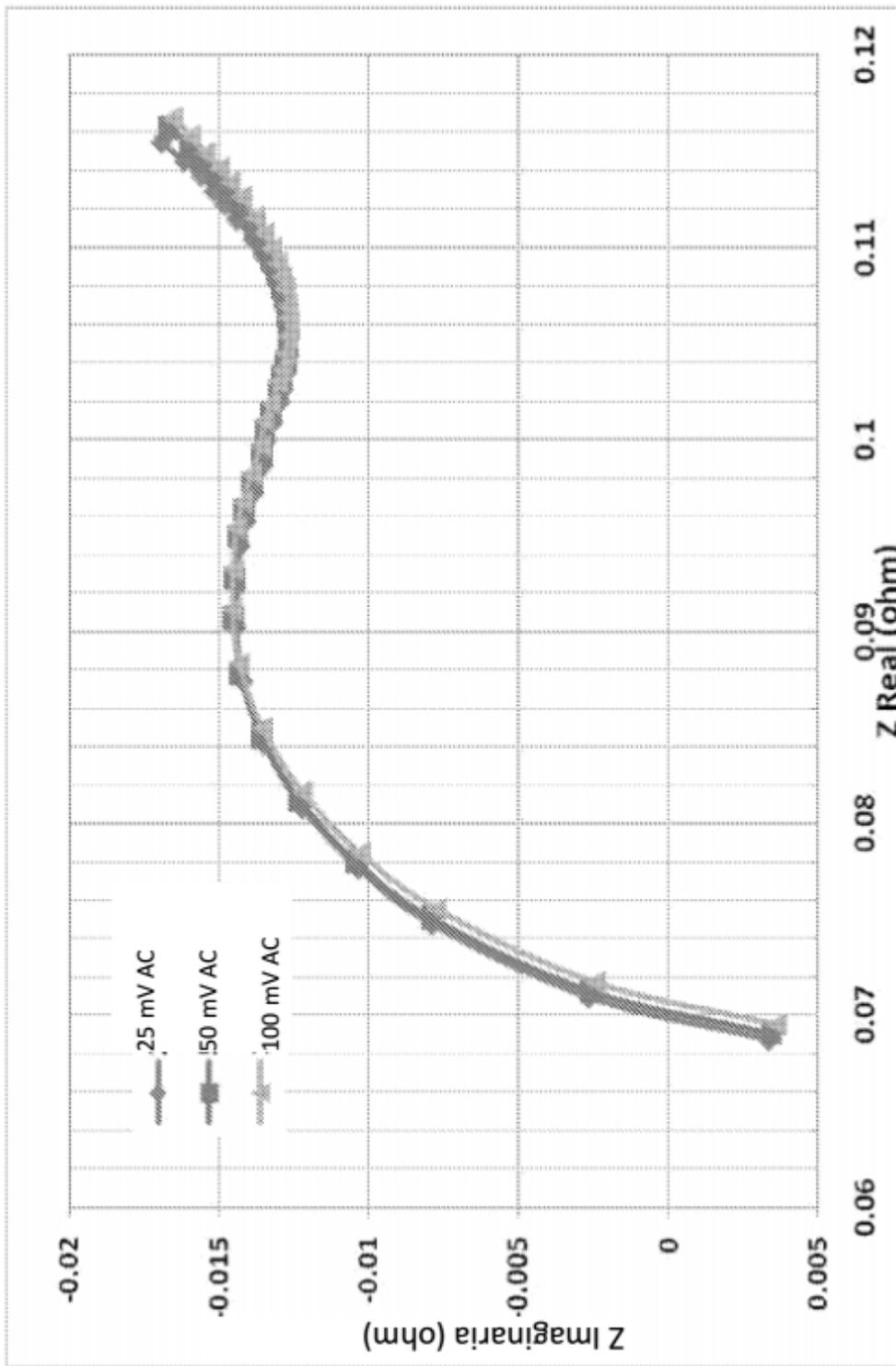


FIGURA 9

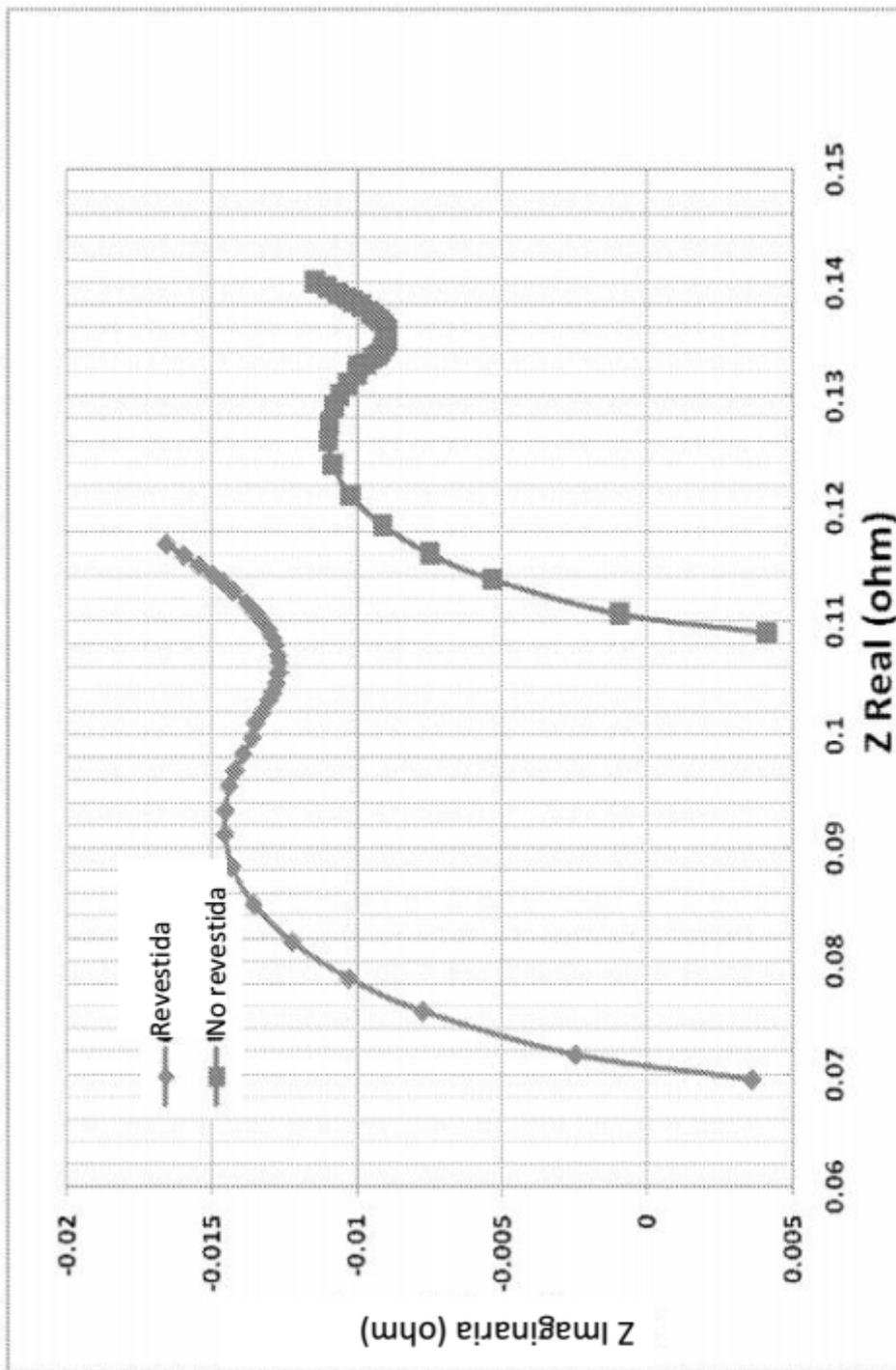


FIGURA 10

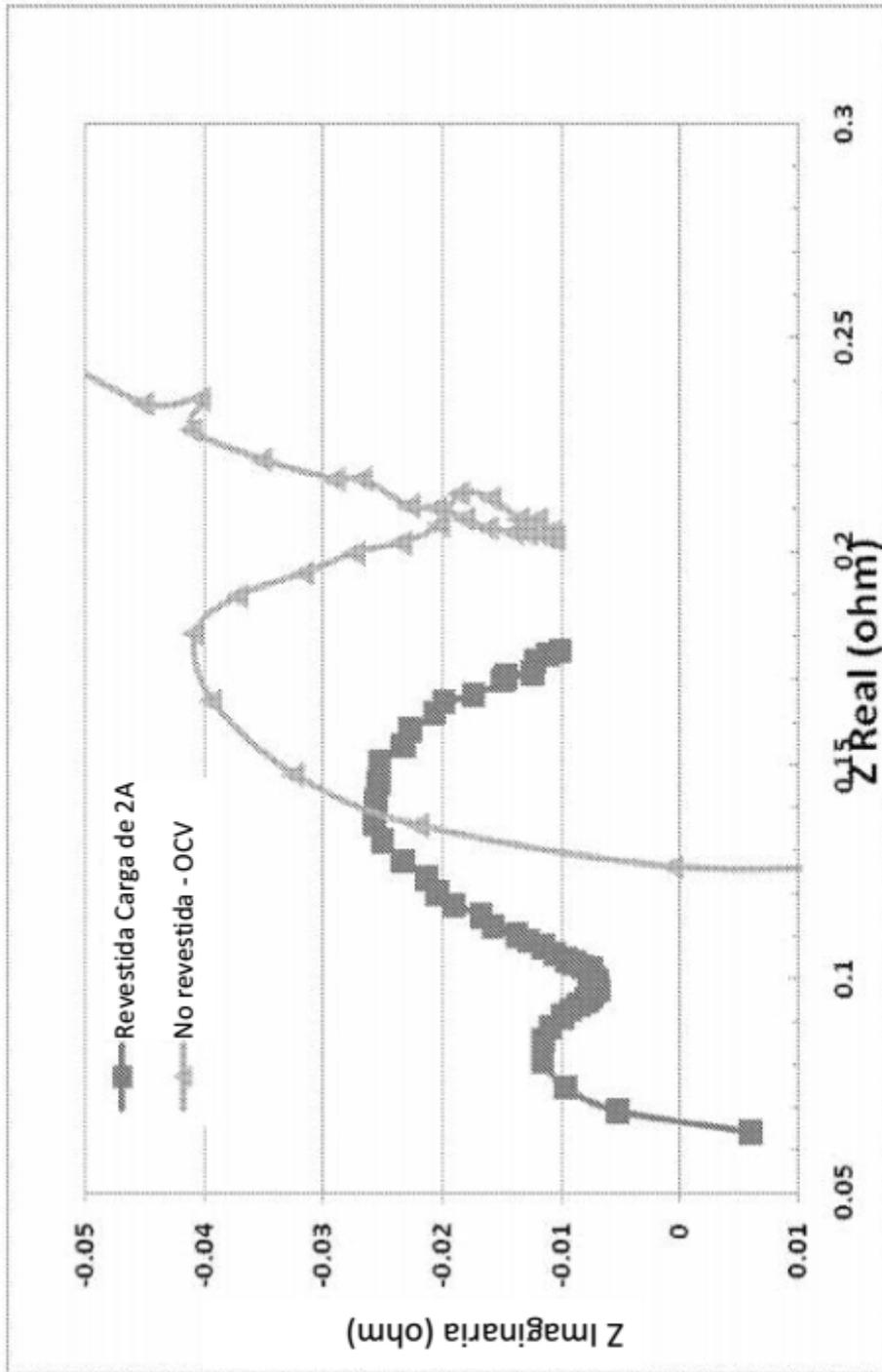


FIGURA 11