

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 935**

51 Int. Cl.:

H01M 8/0213 (2006.01)

H01M 8/0221 (2006.01)

H01M 8/0226 (2006.01)

H01M 8/1011 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2015 PCT/EP2015/061716**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2015 WO15181238**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2015 E 15725610 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 3149795**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de una placa bipolar compuesta, placa bipolar compuesta, sus usos y celda de combustible que comprende tal placa bipolar compuesta**

30 Prioridad:

27.05.2014 FR 1454768

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

26.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BUVAT, PIERRICK;
TONEGUZZO, PHILIPPE;
DAGAZ, SÉBASTIEN y
PAGE, BRICE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 673 935 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

Procedimiento de fabricación de una placa bipolar compuesta, placa bipolar compuesta, sus usos y celda de combustible que comprende tal placa bipolar compuesta

5

Campo técnico

La presente invención se refiere al campo de las celdas de combustible y, en particular, al de las celdas de combustible tipo membrana de intercambio protónico, también conocidas con la terminología de celdas de combustible tipo membrana de electrolito polimérico (en inglés, *proton exchange membrane fuel cells* o *Polymer Electrolyte Membrane Fuels Cells* y abreviado PEMFC). Entre las celdas del tipo PEMFC, se pueden citar las celdas de combustible de metanol directo (en inglés, *Direct-Metanol Fuel Cell* y abreviado DMFC).

10

Estas celdas de combustible tipo PEMFC y DMFC son constituidas por un apilamiento de células electroquímicas elementales, también denominadas conjuntos de membrana-electrodos y abreviadas AME. Estas células electroquímicas elementales o AME están formadas por un ánodo, un cátodo y una membrana de electrolito dispuesta entre dichos ánodo y cátodo, esta membrana de electrolito conduce a los protones.

15

Las células electroquímicas elementales o AME están separadas unas de otras por placas bipolares. Tales placas bipolares pueden estar fabricadas en metal, grafito o un material compuesto, es decir, un material obtenido a partir de una composición que comprende grafito y un polímero termoplástico o termoendurecible. Cuando la placa bipolar está fabricada de un material compuesto de este tipo, se habla entonces de "*placa bipolar compuesta*".

20

La invención se refiere más particularmente a un procedimiento de fabricación de una placa bipolar compuesta, tal placa bipolar compuesta está destinada a entrar en la constitución de las celdas de combustible y, en particular, las celdas de combustible del tipo PEMFC y DMFC.

25

Estado de la técnica anterior

Las celdas de combustible del tipo PEMFC son dispositivos que producen simultáneamente electricidad y calor, por reacción electroquímica entre los protones H^+ resultantes de la oxidación de dihidrógeno H_2 en el ánodo que, después de haber migrado a través la membrana de electrolito de intercambio protónico, reaccionarán con el dióxígeno O_2 en el cátodo.

30

Como se ha indicado anteriormente, tales celdas de combustible están constituidas por un apilamiento de células electroquímicas elementales o AME, separadas unas de otras por placas bipolares.

35

Estas placas bipolares tienen varias funciones.

La primera función de estas placas bipolares es suministrar la celda de combustible de gas (dihidrógeno H_2 o metanol en el caso de una celda de tipo DMFC) y gas comburente (dióxígeno O_2 , puro o presente en el aire), pero también evacuar los productos de reacción generados por las reacciones electroquímicas que se producen en las AME de la celda de combustible, tales como agua, calor y gases no consumidos. Las placas bipolares deben ser asimismo enfriadas y, por lo tanto, comprenden, además, una circulación de fluido caloportador, tal como un refrigerante.

40

45

Para asegurar esta primera función, las placas bipolares, que se presentan convencionalmente en la forma de piezas con forma de paralelepípedo y con un espesor de unos pocos milímetros (normalmente comprendido entre 0,2 mm y 6,0 mm) comprenden, en cada una de sus caras, redes de canales que permiten la distribución de gases combustible y comburante, la circulación de refrigerante así como la evacuación de los gases no consumidos y los productos de reacción generados por las reacciones electroquímicas implicadas.

50

Además de permitir el envío, la circulación y la evacuación de fluidos diferentes, las placas bipolares aseguran una segunda función de orden mecánico. De hecho, las placas bipolares deben presentar características mecánicas suficientes para permitir la yuxtaposición de un gran número de AME, su mantenimiento, en particular por compresión entre las dos placas de extremo, así como la cohesión del conjunto que forman junto con estas AME.

55

Además, las placas bipolares aún tienen por tercera función asegurar la conducción eléctrica entre el ánodo y el cátodo de cada una de las MEA adyacentes y recoger la corriente eléctrica producida durante las reacciones electroquímicas.

60

Por lo tanto, para asegurar estas diferentes funciones de circulación de fluidos, cohesión mecánica y conducción eléctrica, las placas bipolares deben, en particular y de manera acumulativa, presentar una buena conductividad eléctrica plana, ser estancas a los diferentes fluidos que circulan, así como presentar una estabilidad química frente a estos diversos fluidos, gases y otros líquidos, tales como agua y/o refrigerante. A modo de ejemplo, una buena conductividad eléctrica plana significa que esta última es superior o igual a 70 S/cm, ventajosamente superior o igual

65

a 80 S/cm y, preferentemente, superior o igual a 100 S/cm.

Como se ha mencionado anteriormente, las placas bipolares pueden estar fabricadas de metal, grafito o un material compuesto.

5 Las placas bipolares metálicas, generalmente de acero inoxidable, son satisfactorias en términos de resistencia mecánica y conductividad eléctrica plana. Sin embargo, su resistencia química es todavía insuficiente. Por lo tanto, con el tiempo, se observa la formación de una capa superficial resistiva a la superficie de las placas bipolares metálicas así como la liberación de iones metálicos que perturban el funcionamiento de la membrana de electrolito de las AME. Para superar estos inconvenientes importantes, se puede proceder a la deposición, sobre las caras externas de las placas bipolares metálicas, de una capa conductora de protección, por ejemplo de carbono o un metal precioso, lo cual repercute en el coste global del procedimiento de fabricación de tales placas bipolares compuestas así recubiertas.

15 Si las placas bipolares fabricadas de grafito presentan, a su vez, una buena resistencia a la corrosión así como una buena conductividad eléctrica plana, no obstante siguen siendo frágiles y tienen un coste de manufactura prohibitivo relacionado con la mecanización de las redes de canales de distribución, circulación y evacuación de los diversos fluidos implicados en una celda de combustible.

20 Las placas bipolares compuestas, que presentan buenas propiedades mecánicas, son fabricadas a partir de composiciones que comprenden un alto porcentaje másico de al menos una carga eléctricamente conductora y un polímero, que puede ser un polímero termoplástico o un polímero termoendurecible. Los procedimientos de fabricación de tales placas bipolares compuestas comprenden, de manera convencional, una etapa de procesamiento por inyección, que presenta la ventaja de permitir velocidades de producción elevadas, o por termocompresión. En el caso de una etapa de transformación por termocompresión, la composición se introduce en un molde ventajosamente dotado de una cavidad del molde imprimida, en dichas placas bipolares compuestas, las redes de canales de distribución, circulación y evacuación de los diferentes fluidos.

30 Las cargas eléctricamente conductoras confieren a las placas bipolares compuestas una buena conductividad eléctrica plana mientras que el polímero termoplástico o termoendurecido aporta una estabilidad química frente a fluidos involucrados en las celdas de combustible y participa en la buena resistencia mecánica de las placas bipolares compuestas.

35 Sin embargo, si se ha demostrado que el aumento del porcentaje másico de cargas eléctricamente conductoras mejora las propiedades de conductividad eléctrica, incluidas las de conductividad eléctrica plana, se observa que esta mejora se produce a expensas de las propiedades mecánicas y de las propiedades de estanqueidad a los gases de las placas bipolares compuestas fabricadas a partir de tales composiciones. Además, solo un procedimiento de fabricación que implica una etapa de transformación por termocompresión sigue siendo posible, ya que, más allá de un cierto porcentaje másico de cargas eléctricamente conductoras, la transformación por inyección resulta imposible debido al fuerte aumento de la viscosidad de la composición en función del aumento de dicho porcentaje másico.

45 El documento US 7.494.740, referenciado [1] al final de la presente descripción, describe un procedimiento de fabricación de una placa bipolar compuesta, por extrusión o por inyección, de un polvo microcompuesto a base de de plaquetas de grafito y un fluoropolímero. Si bien la inyección de dicho polvo microcompuesto, en particular a 240 °C en una máquina de moldeo por inyección con un tornillo que presenta un perfil de tipo PVC, se describe en el documento [1], la experiencia muestra que la inyección, que es un procedimiento de transformación que presenta la ventaja de asegurar una velocidad de producción más elevada que la extrusión, no es industrialmente viable.

50 Este polvo microcompuesto comprende:

- plaquetas de grafito, denotadas G_{LP} , de 50 μm a 1.000 μm de lado y 5 μm a 50 μm de espesor, constituidas de aglomerados de partículas de grafito más elementales unidas entre sí y superpuestas de manera que sus planos principales son paralelos entre sí,
- 55 - estas plaquetas de grafito G_{LP} , están, además, recubiertas con partículas de 0,1 μm a 0,5 μm de un fluoropolímero.

60 Estas partículas de grafito más elementales aglomeradas están constituidas de plaquetas elementales de grafito expandido de 5 μm a 20 μm de lado y 0,1 μm a 5 μm de espesor.

El polvo microcompuesto descrito en el documento [1] puede, además, comprender además un grafito natural o sintético de forma laminar, denotado G1, que tiene un tamaño de partículas comprendido entre 10 μm y 600 μm , este grafito G1 está recubierto con partículas de 0,1 μm a 0,5 μm de un fluoropolímero.

65 Ventajosamente, el polvo microcompuesto descrito en el documento [1] comprende un porcentaje másico de 10 % a 40 % de fluoropolímero para un porcentaje másico de 60 % a 90 % de plaquetas de grafito G_{LP} y, en su caso, grafito

con forma laminar G1.

El procedimiento de fabricación de una placa bipolar compuesta descrito en el documento [1] realiza una mezcla formada por una dispersión acuosa que comprende plaquetas de grafito de características dimensionales de 100 µm a 1.000 µm con una media de partículas de 300 µm de lado, un segundo grafito de características dimensionales de 10 µm a 80 µm de lado con una media de 30 µm, una emulsión de polifluoruro de vinilideno (PVDF), un agente antiespumante y un tensioactivo, mezcla que a continuación se bombea y acto seguido se coatomiza en forma de un polvo. Este polvo se prensa a 1 T/cm² y a 185 °C para formar una placa bipolar compuesta.

10 El documento [1] especifica que las placas bipolares compuestas obtenidas presentan una conductividad superficial elevada, en particular de 50 S/cm y 130 S/cm, así como conductividades térmicas, transversal y longitudinal, respectivamente, comprendidas entre 2 W/m.K y 50 W/m.K, por una parte, y entre 10 W/m.K y 200 W/m.K, por otra parte. Además, este documento [1] añade que tales placas pueden ser muy impermeables o, por el contrario, porosas de acuerdo con las condiciones de implementación. Sin embargo, este documento no da ningún detalle en cuanto a tales condiciones de implementación, con la excepción de la adición de un agente soplador en el polvo microcompuesto. Por lo demás, nada en el documento [1] indica que en ausencia de tal agente soplador, se obtiene una placa bipolar compuesta que presenta una estanqueidad a los gases satisfactoria.

20 Por otra parte, la experiencia demuestra que el agente antiespumante implementado en el procedimiento de fabricación de una placa bipolar compuesta descrito en el documento [1] provoca una caída en el rendimiento de estas placas cuando estas últimas se utilizan en una celda de combustible. De hecho, durante el funcionamiento de una celda de combustible que comprende placas bipolares compuestas de acuerdo con la enseñanza del documento [1], se produce un fenómeno de exudación de este agente antiespumante. Este fenómeno de exudación provoca una modificación significativa de las propiedades de estas placas bipolares compuestas que, convirtiéndose en muy hidrófilas, resultan insuficientes para asegurar la circulación y la evacuación de ciertos fluidos tales como los fluidos acuosos y, en particular, el agua generada por las reacciones electroquímicas. En otras palabras, la presencia residual del agente antiespumante implementado en el procedimiento de fabricación como se enseña en el documento [1] provoca una "saturación" de la celda de combustible.

30 Por consiguiente, el objetivo de la presente invención es superar los inconvenientes presentados por el procedimiento descrito en el documento [1] y proponer un procedimiento que permite, a partir de una composición que comprende al menos una carga eléctricamente conductora y un polímero, fabricar una placa bipolar compuesta que presenta simultáneamente el conjunto de las siguientes características:

- 35 - una conductividad eléctrica plana elevada, normalmente superior o igual a 70 S/cm, ventajosamente superior o igual a 80 S/cm y, preferentemente, superior o igual a 100 S/cm, directamente relacionada con un porcentaje másico de cargas eléctricamente conductoras que debe ser de al menos 70 % con respecto a la masa total de la composición,
- 40 - una muy buena estanqueidad a los gases y, en particular, al dihidrógeno y al dioxígeno, siempre que la estanqueidad a los gases sea evaluada en relación con un índice de rechazo al ensayo de estanqueidad a los gases que se detallará a continuación,

este procedimiento permite, además, fabricar dichas placas bipolares compuestas con una productividad perfectamente compatible con una producción industrial, y en particular, con un tiempo de ciclo de fabricación inferior al del procedimiento de fabricación por extrusión descrito en el documento [1], este tiempo de ciclo de fabricación es ventajosamente inferior a 5 minutos.

Este procedimiento de acuerdo con la invención debe, además, permitir fabricar una placa bipolar compuesta capaz de implementarse en una celda de combustible, sin riesgo de saturación de esta última.

Otro procedimiento de fabricación de una placa bipolar se describe también en el documento EP1750320.

Exposición de la invención

55 El objetivo, así como otros, se consiguen, en primer lugar, mediante un procedimiento de fabricación de una placa bipolar compuesta a partir de una composición del tipo mencionado anteriormente, es decir, que comprende al menos una carga eléctricamente conductora y un polímero.

60 De acuerdo con la invención, el procedimiento de fabricación de una placa bipolar compuesta se realiza a partir de una composición que comprende al menos un grafito laminar y al menos un polímero termoplástico, y comprende las siguientes etapas sucesivas:

- (a) tamizado en seco de la composición por medio de un tamiz cuyo diámetro de malla es inferior o igual a 1.000 µm,
- 65 (b) mezclado en seco de la composición tamizada,
- (c) deposición de la composición mezclada en un molde, este molde se precalienta preferentemente,

- (d) moldeo por termocompresión de la composición con calentamiento por inducción del molde, y
- (e) desmoldeo de la composición termocomprimida que conduce a la obtención de la placa bipolar compuesta.

- 5 Los inventores han observado que, de forma inesperada y sorprendente, la combinación de etapas de
homogeneización (a) y (b) y de moldeo por termocompresión con calentamiento por inducción (d) permiten fabricar
una placa bipolar compuesta que se caracteriza por la ausencia de porosidad abierta, favoreciendo así la
estanqueidad de la placa polar compuesta a los gases como el dihidrógeno y el dioxígeno y, más generalmente, a
los fluidos que están destinados a circular en las redes de canales de esta placa polar compuesta.
- 10 Además, se observa que el procedimiento de acuerdo con la invención también permite fabricar una placa bipolar
compuesta que presenta una distribución homogénea y uniforme de grafito laminar en la totalidad del espesor de la
placa bipolar compuesta, en ausencia de formación de una capa superficial resistiva de polímero termoplástico unida
a la difusión de dicho polímero termoplástico tal como se produce durante una etapa de moldeo por
termocompresión convencional en la que el calentamiento del molde se lleva a cabo por convección o por
15 conducción. Esta distribución homogénea y uniforme es observable en una escala submilimétrica, es decir, en una
escala inferior al milímetro y, normalmente, a una escala del orden de 100 μm . Gracias al procedimiento de acuerdo
con la invención, se obtiene una placa bipolar compuesta dotada de una excelente conductividad plana,
normalmente superior o igual a 80 S/cm, o incluso superior o igual a 100 S/cm, en ausencia de cualquier etapa
adicional con el fin de eliminar esta capa superficial resistiva, por ejemplo por abrasión o por mecanizado. La placa
20 bipolar compuesta tal como se obtiene por el procedimiento de fabricación de acuerdo con la invención está,
además, dotada de una excelente conductividad eléctrica transversal, normalmente superior o igual a 15 S/cm, así
como una excelente conductividad térmica transversal, normalmente superior o igual a 12 W/m.K. Tal placa bipolar
compuesta es totalmente compatible con los requisitos del Departamento de Energía (DOE) de los Estados Unidos.
- 25 El procedimiento de acuerdo con la invención permite así pues fabricar placas bipolares compuestas de excelente
calidad, con una productividad superior a la de los procedimientos actuales y, en particular, con una productividad
que no se puede lograr con el procedimiento de fabricación por extrusión descrito en el documento **[1]**, haciendo que
el procedimiento de acuerdo con la invención sea muy interesante desde el punto de vista de una producción
industrial.
- 30 La composición comprende al menos un grafito laminar específico y al menos un polímero termoplástico, cada uno
de estos compuestos se presentan en forma de un polvo.
- 35 Antes de proceder a la etapa (a) de tamizado de la composición, es bastante probable proceder a una primera
mezcla, o premezcla, de polvos de grafito laminar y polímero termoplástico.
- Tal premezcla se puede efectuar manualmente o por medio de un mezclador de polvo de tipo Turbula®. Sin
embargo, se especifica que una premezcla manual es suficiente para optimizar el tiempo de obtención de la
composición mezclada para depositar en el molde. A modo de ejemplo, una premezcla manual durante un periodo
40 de 1 min permite un ahorro de tiempo de 20 min para la obtención de tal composición mezclada.
- La etapa (a) de tamizado en seco de la composición puede ser realizada por medio de un tamiz que puede ser
automático y que puede ventajosamente estar equipado con un dispositivo de descolmatado, un dispositivo de este
tipo permite la retirada gradual de polvos que obstruyen el tamiz durante la etapa (a) de tamizado en seco. Se puede
45 en particular y ventajosamente utilizar un tamiz automático equipado con un dispositivo de descolmatado del tipo Ro-
Tap®.
- En una variante ventajosa del procedimiento de acuerdo con la invención, el diámetro de malla del tamiz
implementado en la etapa (a) se selecciona para tener el mismo orden de magnitud o incluso ligeramente superior,
50 que el tamaño medio de partículas como el presentado para al menos una cantidad de 90 % de las partículas de los
compuestos presentes en la composición.
- Se afirma que este tamaño medio de partículas presentado para al menos una cantidad del 90 % de las partículas
es, posteriormente, indicado como " d_{90} " en la presente solicitud.
- 55 Este diámetro de malla de dicho tamiz implementado en la etapa (a) puede, en particular, estar comprendido entre
100 μm y 600 μm , ventajosamente entre 200 μm y 500 μm y preferentemente entre 250 μm y 400 μm .
- Se afirma también que la expresión "*comprendido(a) entre ... y ...*", que se acaba de mencionar, y que se utiliza en la
presente solicitud debe ser comprendido como que define no solo los valores del intervalo, sino también los valores
60 de los límites de este intervalo.
- Se observa, en efecto, que la implementación de tales intervalos ventajosos y preferidos para el diámetro de malla
de tamiz permite mejorar aún más la homogeneidad de la composición mezclada obtenida tras la etapa (b) de
mezclado y, por consiguiente, las propiedades de la placa bipolar compuesta tal como se obtiene al final del
65 procedimiento de fabricación de acuerdo con la invención, como se discute a continuación.

En un modo de implementación particular del procedimiento de acuerdo con la invención, la etapa (b) de mezclado en seco de la composición tamizada se lleva a cabo por medio de un mezclador de polvo convectivo del tipo Turbula®.

5 La homogeneidad de la composición obtenida al final de esta etapa (b) de mezclado en seco aumenta con la duración de esta etapa (b).

10 Las etapas (a) de tamizado en seco y (b) de mezclado en seco de la composición que comprende el grafito laminar y el polímero termoplástico permiten obtener una composición que se presenta en forma de una mezcla homogénea de diferentes polvos que forman la composición, si bien los polvos de grafito laminar y de polímero termoplástico se diferencian generalmente por sus granulometrías, sus densidades y sus formas de partículas. Estas etapas (a) y (b) permiten obtener una mezcla homogénea, incluso en el caso en el que el polímero termoplástico sea electrostático.

15 Al final de la etapa (b) de mezclado en seco de los polvos de grafito laminar y de polímero termoplástico, se procede a la etapa (c) de deposición de la composición tal como se obtiene, denominada en el resto de la presente solicitud por la expresión "*composición mezclada*", en un molde en el que se realiza acto seguido la etapa (d) de moldeo por termocompresión.

20 Este molde comprende una cavidad del molde que determina la forma final de la placa bipolar compuesta. Por lo tanto, la placa bipolar compuesta tal como se obtiene al final del procedimiento de fabricación de acuerdo con la invención puede comprender, en cada una de sus caras, redes de canales de distribución, circulación y evacuación de los diversos fluidos implicados en una celda de combustible, especialmente las redes que se presentan convencionalmente en forma de serpentines, sin que sea necesario proceder a una etapa adicional de mecanizado. Sin embargo, nada impide tal mecanizado posterior.

25 Normalmente, el molde está constituido de una matriz, o una parte hembra, en la que se deposita la composición mezclada, y de un punzón, o parte macho, que permite cerrar el molde.

30 En un modo de realización ventajoso del procedimiento de acuerdo con la invención, el molde se calienta antes de la implementación de la etapa (c) de deposición de la composición mezclada en dicho molde. De manera más particularmente ventajosa, el molde se precalienta utilizando un calentamiento por inducción para acortar el tiempo requerido para calentar este molde.

35 La etapa (c) de deposición de la composición mezclada puede efectuarse mediante una descarga manual de esta última en la cavidad del molde, pero también por una descarga automática. A modo de ejemplo de implementación, se puede proceder a la eliminación de la cantidad de composición mezclada a depositar por medio de un dosificador automático y acto seguido depositar esta cantidad por medio de un sistema de vibración que se mueve por encima de la cavidad del molde. La deposición de la composición mezclada en la cavidad del molde también se puede efectuar en uno o más pases.

40 Cualesquiera que sean las modalidades de derramamiento escogidas, se recomienda que esta etapa (c) conduzca a una distribución uniforme de la composición mezclada en la cavidad del molde.

45 Después del cierre del molde, se procede a la etapa (d) de moldeo por termocompresión por medio de un calentamiento por inducción del molde. Esta etapa (d) puede, en particular, llevarse a cabo por medio de la tecnología conocida con la terminología "3iTech®" y desarrollada por la sociedad Roctool.

50 Esta etapa (d) de moldeo por termocompresión se lleva a cabo ventajosamente mediante la aplicación de una presión comprendida entre $5 \cdot 10^7$ Pa y $15 \cdot 10^7$ Pa, el molde es además calentado preferentemente a una temperatura superior a la temperatura de fusión del polímero termoplástico presente en la composición mezclada.

Preferentemente, en esta etapa (d), la presión aplicada se comprende entre $7 \cdot 10^7$ Pa y $10 \cdot 10^7$ Pa.

55 Como se ha indicado previamente, la composición comprende al menos un grafito laminar y al menos un polímero termoplástico. Por lo tanto, puede estar constituida de un solo grafito laminar y de un solo polímero termoplástico. También puede comprender uno o más grafitos laminares y/o uno o más polímeros termoplásticos.

60 En una variante de la invención, el porcentaje másico de grafito(s) laminar(es) representa el porcentaje másico mayoritario de la composición a partir de la cual está fabricada la placa bipolar compuesta.

En una variante particular la composición comprende los porcentajes másicos que se refieren a la masa total de la composición:

- 65
- al menos 70 % de al menos dicho grafito laminar, y
 - al menos 10 % de al menos dicho polímero termoplástico.

En lo anterior y en lo que sigue, se entiende, por "*grafito laminar*", un grafito que se presenta en forma de láminas individuales y no en forma de aglomerados de láminas, tal como se presenta por las plaquetas de grafito G_{LP} del documento [1].

- 5 Se especifica que las expresiones tales como "*grafito en láminas*", "*láminas de grafito*" y "*plaquetas de grafito*" se consideran como sinónimos de "*grafito laminar*."

El grafito laminar puede ser un grafito laminar sintético, es decir, un grafito laminar que se obtiene por síntesis o es un grafito laminar natural.

- 10 Un grafito laminar sintético, sin embargo, es un grafito de gran pureza, se preferirá, por lo tanto, a un grafito laminar natural.

- 15 Un grafito como el que se describe y denota G1 en el documento [1] puede ser utilizado en especial como grafito laminar en el sentido de la presente invención.

Las plaquetas elementales de grafito expandido que, en una forma aglomerada constituyen las plaquetas de grafito G_{LP} del documento [1], también se pueden utilizar como tal, es decir en forma individual como grafito laminar en el sentido de la presente invención.

- 20 De acuerdo con un modo de realización particular de la invención, cada grafito laminar se presenta en forma de partículas en las que al menos una cantidad del 90 % tiene un tamaño medio de partículas d₉₀ comprendido entre 1 µm y 300 µm, ventajosamente entre 5 µm y 200 µm y preferentemente entre 10 µm y 180 µm.

- 25 Se puede, en particular, implementar los grafitos laminares sintéticos designados por el nombre de "*grafitos sintéticos primarios*" y comercializados por la sociedad Timcal con la denominación comercial Timrex®KS Graphite. Como se verá en los ejemplos a continuación, se utilizaron los grafitos laminares sintéticos que tienen las referencias comerciales Timrex®KS75 y Timrex®KS150.

- 30 De acuerdo con un modo de realización particular de la invención, el porcentaje másico de grafito(s) laminar(es) está comprendido entre 75 % y 90 %, ventajosamente entre 80 % y 88 % y preferentemente entre 82 % y 86 %, con respecto a la masa total de la composición.

- 35 La composición comprende, además, al menos un polímero termoplástico.

- 40 En una versión particularmente ventajosa de la invención, cada grafito laminar y cada polímero termoplástico se presentan en forma de partículas cuyo tamaño medio de partículas d₉₀ son del mismo orden de magnitud. Es evidente que se debe entender que las partículas de grafito laminar se corresponden con las láminas de este grafito. Así, cada grafito laminar y cada polímero termoplástico se presentan en forma de partículas en las que una cantidad de al menos 90 % tiene un tamaño medio de partículas d₉₀ comprendido en el mismo intervalo, preferentemente comprendido entre 1 µm y 300 µm.

- 45 En tal versión preferente de la invención, y en particular después de la etapa (b) de mezclado de la composición en seco, se está ante la presencia de una composición mezclada particularmente homogénea formada por las partículas de cada uno de los grafitos laminares y polímeros termoplásticos. Esta homogeneidad particular de la composición mezclada tiene una incidencia directa sobre las propiedades de la placa bipolar compuesta como se ha obtenido al final de la etapa (e) del procedimiento de acuerdo con la invención.

- 50 De hecho, cuanto más elevada sea la homogeneidad de la composición mezclada, mayor será la placa bipolar compuesta obtenida por el procedimiento de acuerdo con la invención que presenta una tasa de porosidad particularmente baja y, que parte de una conductividad térmica así como una resistencia al ensayo de estanqueidad a los gases significativamente mejoradas. Además, la placa bipolar compuesta, cuyo aspecto visual es bastante satisfactorio, presenta una superficie particularmente lisa y regular que reproduce exactamente la cavidad del molde dejada por el molde y no requiere ninguna etapa de mecanizado complementaria.

- 55 Tal homogeneidad no puede en ningún caso lograrse mediante el procedimiento de fabricación descrito en el documento [1], que implementa un polvo microcompuesto formado por partículas de grafito(s) parcialmente recubiertas de partículas de fluoropolímero que presentan un tamaño mucho menor a dichas partículas de grafito(s).

- 60 De acuerdo con un modo de realización particular de la invención, cada polímero termoplástico se presenta en forma de partículas en las que al menos una cantidad del 90 % tiene un tamaño medio de partícula d₉₀ comprendido entre 1 µm y 200 µm, ventajosamente entre 2 µm y 100 µm y preferentemente entre 3 µm y 50 µm.

- 65 De acuerdo con un modo de realización particular de la invención, cada polímero termoplástico se selecciona ventajosamente entre una poliolefina, un fluoropolímero y un poli(sulfuro de fenileno) (PPS).

Preferentemente, este polímero termoplástico es un fluoropolímero.

Este fluoropolímero puede ser un homopolímero de fluoruro de vinilideno (VDF, también denotado VF2), es decir, un polifluoruro de vinilideno (PVDF).

5 Este fluoropolímero puede ser también un copolímero de fluoruro de vinilideno (VDF) y al menos otro comonómero fluorado copolimerizable con VDF. Al menos otro comonómero fluorado puede ser, por ejemplo, seleccionado entre comonómeros fluorados mencionados en el documento [1], líneas 40 a 58 de la columna 7. Este otro comonómero puede seleccionarse especialmente entre:

- 10
- fluoruro de vinilo,
 - trifluoroetileno (TFE o VF3),
 - clorotrifluoroetileno (CTFE),
 - 1,2-difluoroetileno,
 - 15 - hexafluoropropileno (HFP), y
 - perfluoro(alquilveril) éteres.

20 En una variante ventajosa de la invención, el fluoropolímero es un polifluoruro de vinilideno (PVDF) o un poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) (PVDF-HFP).

De acuerdo con un modo de realización particular de la invención, el porcentaje másico de polímero(s) termoplástico(s) se comprende entre 11 % y 25 %, ventajosamente entre 12 % y 20 % y preferentemente entre 14 % y 18 % con respecto a la masa total de la composición.

25 De acuerdo con un modo de realización de la invención, la composición comprende además al menos un aditivo.

30 En una versión ventajosa del procedimiento de acuerdo con la invención, este aditivo es un aditivo eléctricamente conductor, y preferentemente, un aditivo eléctricamente conductor no metálico. En efecto, cuando este aditivo es no metálico, presenta la ventaja de conferir, a la placa bipolar compuesta fabricada a partir de una composición que la comprende, una mayor resistencia a la corrosión en las condiciones de uso de las celdas de combustible del tipo PEMFC, a saber, una temperatura de funcionamiento del orden de 80 °C, en un entorno oxidante, en presencia de agua ligeramente ácida.

35 En una versión preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, el aditivo eléctricamente conductor se selecciona entre un grafito expandido, un grafito en forma de láminas o plaquetas, negro de carbón, carbón activo, fibras de carbono, nanotubos de carbono y sus mezclas, siempre que el grafito en forma de láminas o plaquetas tenga dimensiones diferentes a las del grafito laminar específico de la composición implementada en el procedimiento de acuerdo con la invención.

40 Las plaquetas de grafito, como se describen y denotan G_{LP} en el documento [1], pueden utilizarse en particular como un aditivo eléctricamente conductor.

Más preferentemente, el aditivo eléctricamente conductor es un grafito expandido. En los siguientes ejemplos, se utilizó el grafito expandido disponible de la sociedad Timcal y que lleva la referencia comercial Timrex@BNB90.

45 De acuerdo con un modo de realización de la invención, el porcentaje másico de aditivo(s) puede representar hasta un 10 % de la masa total de la composición.

50 De acuerdo con un modo particular de realización de la invención, este porcentaje másico de aditivo(s) está ventajosamente comprendido entre 2 % y 5 % y preferentemente entre 3 % y 4 %, con respecto a la masa total de la composición.

55 Los ejemplos de realización descritos a continuación, en relación con la figura 3, ponen de manifiesto, de forma inesperada y sorprendente, que una composición que comprende, además del polímero termoplástico y del grafito laminar, un porcentaje másico de grafito expandido comprendido entre 3 % y 4 %, confiere una conductividad eléctrica plana notable.

La invención se refiere, en segundo lugar, a una placa bipolar compuesta.

60 De acuerdo con la invención, esta placa bipolar compuesta es fabricada por la implementación del procedimiento que acaba de ser definido anteriormente.

65 Más particularmente, esta placa bipolar compuesta se fabrica a partir de una composición que comprende al menos un grafito laminar y al menos un polímero termoplástico por el procedimiento que comprende las siguientes etapas sucesivas:

- (a) tamizado en seco de la composición por medio de un tamiz cuyo diámetro de malla es inferior o igual a 1.000 μm ,
 (b) mezclado en seco de la composición tamizada,
 (c) deposición de la composición mezclada en un molde, este molde se precalienta preferentemente,
 (d) moldeo por termocompresión de la composición mezclada con calentamiento por inducción del molde, y
 (e) desmoldeo de la composición termocomprimida que conduce a la obtención de la placa bipolar compuesta.

Para las características ventajosas del procedimiento que permite fabricar dicha placa bipolar compuesta, se hará referencia a lo que se ha definido anteriormente.

La invención se refiere, en tercer lugar, al uso de una placa bipolar compuesta como se define anteriormente.

De acuerdo con la invención, esta placa bipolar compuesta puede ser utilizada ventajosamente en una celda de combustible.

Esta celda de combustible puede, en particular, ser una celda de combustible tipo membrana de electrolito polimérico (PEMFC) y, en particular, una celda de combustible de metanol directo (DMFC).

La invención se refiere, en cuarto lugar, a una celda de combustible que comprende al menos una placa bipolar compuesta como se ha definido anteriormente.

De acuerdo con la invención, esta celda de combustible puede, en particular, ser una celda de combustible tipo membrana de electrolito polimérico (PEMFC) y, en particular, una celda de combustible de metanol directo (DMFC).

Otras características y ventajas de la invención resultarán evidentes tras la lectura del complemento de la siguiente descripción, que se refiere a modos particulares de realización de la invención.

Se especifica que este complemento de descripción, que se refiere en particular a las figuras 1 a 4 tales como las anexas, se da a modo de ilustración del objeto de la invención y de ninguna manera constituye una limitación de este objeto.

En particular, el procedimiento de fabricación de una placa bipolar compuesta que se detalla a continuación se entiende como aplicable a la fabricación de una placa bipolar compuesta que se obtendría a partir de una composición que comprende al menos un grafito laminar como el que se ha definido anteriormente y al menos un polímero termoendurecible, en lugar de un polímero termoplástico.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 ilustra las curvas que traducen la evolución de la temperatura (denotada T y expresada en $^{\circ}\text{C}$) así como la presión (denotada P y expresada en Pa) en función del tiempo (denotado t y expresado en s), durante las fases A a G del ciclo de fabricación de una placa bipolar compuesta a partir de la composición 6, sometida previamente a un tamizado en seco y después a un mezclado en seco.

La figura 2 representa la evolución de la conductividad eléctrica plana (denotada $\sigma//$ y expresada en S/cm) de las placas bipolares fabricadas a partir de las composiciones 1 a 4, en función del porcentaje másico de grafito laminar (denotado P_G y expresado en %) presente en dichas composiciones 1 a 4.

La figura 3 representa la evolución de la conductividad eléctrica plana (denotada G // y expresada en S/cm) de las placas bipolares fabricadas a partir de las composiciones 5 a 7, en función del porcentaje másico de aditivo (denotado P_A y expresado en %) presente en dichas composiciones 5 a 7.

La figura 4 representa la evolución de la conductividad eléctrica plana (denotada $\sigma//$ y expresada en S/cm) y la tasa de rechazo al ensayo de estanqueidad a los gases (denotado Rechazo y expresado en %) de placas bipolares compuestas fabricadas a partir de las composiciones 8 a 12, en función del porcentaje másico de grafito laminar (denotado P_G y expresado en %) presente en dichas composiciones 8 a 12.

Descripción detallada de los modos de realización particulares

-I- Compuestos utilizados

En el contexto del presente ejemplo, se utilizaron los siguientes compuestos:

- los grafitos laminares son grafitos laminares sintéticos, denominados "*grafitos sintéticos primarios*" comercializados por la sociedad Timcal con las referencias Timrex®KS 75 y Timrex®KS 150, en el que al menos una cantidad de 90 % de las partículas presenta un tamaño medio de partículas, denotado d_{90} , de 55,8 μm para Timrex®KS 75 (denotado KS 75 a continuación) y de 180 μm para Timrex®KS 150 (denotado KS 150 a continuación),
- el aditivo es un grafito expandido, comercializado por la sociedad Timcal con la referencia Timrex®BNB90 (denotado BNB90 a continuación), que presenta un tamaño medio de partículas d_{90} de 85 μm , y

- el polímero termoplástico es un polifluoruro de vinilideno, comercializado por la sociedad Arkema con la referencia Kynar®301-F (denotado PVDF en adelante), que se caracteriza por una viscosidad en estado fundido comprendida entre 28,0 kP y 34,0 kP a una temperatura de 232 °C y a una velocidad de cizallamiento de 100/s (medida de acuerdo con la norma ASTM D3835), por un índice de fluidez en caliente comprendido entre 2,0 g/10 min y 6,0 g/10 min a una temperatura de 232 °C y bajo una carga de 21,6 kg (medida de acuerdo con la norma ASTM D1238) así como un punto de fusión comprendido entre 155 °C y 165 °C, este polímero se presenta, además, en forma de un polvo cuyo tamaño de partículas d_{90} es de aproximadamente 5,0 μm .

-II- Preparación de las composiciones después de las composiciones mezcladas

Las composiciones 1 a 12 se prepararon a partir de los compuestos descritos en el capítulo -I-, en las proporciones másicas indicadas en las tablas 1 y 2 a continuación:

Tabla 1

Composición	1	2	3	4	5	6	7
PVDF (en %)	15	15	10	10	14	14	14
KS 75 (en %)	85	-	90	-	-	-	-
KS 150 (en %)	-	85	-	90	84	82,5	81
BNB90 (en %)	-	-	-	-	2	3,5	5

Tabla 2

Composición	8	9	10	11	12
PVDF (en %)	15	14	13	12	10
KS 150 (en %)	80	81	82	83	85
BNB90 (en %)	5	5	5	5	5

Las composiciones mezcladas producidas a partir de las composiciones 1 a 12 detalladas en las tablas 1 y 2 anteriores se prepararon de acuerdo con un mismo protocolo que se describe a continuación, con referencia a la preparación de la composición mezclada 6.

Para la preparación de 10 kg de la composición mezclada 6, se pesaron las siguientes cantidades de los compuestos:

- 8.250 g ($\pm 0,5$ g) de KS 150,
- 350 g ($\pm 0,5$ g) de BNB90, y
- 1.450 g ($\pm 0,5$ g) de PVDF.

Tras un premezclado manual durante un periodo de 1 min de las cantidades mencionadas anteriormente, se procedió al tamizado en seco de la composición 6 por medio de una tamizadora automática Ro-Tap® RX 29-10 disponible de la sociedad Tyler. Esta tamizadora automática está equipada con un tamiz que presenta un diámetro de malla de 300 μm así como un dispositivo de descolmatado. Esta etapa de tamizado en seco duró 45 min.

Tras la etapa de tamizado en seco, se procedió a un mezclado en seco de la composición tamizada 6 por medio de un mezclador Turbula® T50 A disponible de la sociedad Wab, la etapa de mezclado en seco se lleva a cabo a una velocidad de rotación de 40 rev/min, durante un periodo de 20 min. Se especifica que este periodo de 20 min permite conferir una dispersión óptima de los tres compuestos en la composición mezclada 6 correspondiente así obtenida, en particular con respecto a una duración inferior que sería de 10 min para una misma cantidad de composición mezclada obtenida (como en el presente caso, 10 kg).

Al final de esta etapa de mezclado en seco, se obtuvo una composición mezclada 6 que se presenta en forma de una mezcla seca homogénea, esta homogeneidad es observable a escala submilimétrica como se ha definido anteriormente.

-III- Fabricación de placas bipolares compuestas a partir de las composiciones

Las placas bipolares compuestas preparadas a partir de las composiciones 1 a 5 y 7 a 12 se fabricaron de acuerdo con un ciclo de fabricación idéntico al que se describe más adelante para la fabricación de una placa bipolar compuesta a partir de la composición 6.

Las diferentes fases A a G del ciclo de fabricación se describen con detalle a continuación, con referencia a la figura 1. La figura 1 ilustra, además, la evolución de la temperatura y la presión aplicadas en función del tiempo.

La composición mezclada 6, tal como se obtiene después de las etapas de tamizado en seco y de mezclado en seco, se deposita en la cavidad de un molde previamente calentado a una temperatura de 80 °C por medio de un calentamiento por inducción. Esta fase de deposición corresponde a la fase A representada en la figura 1.

Durante el ciclo de fabricación descrito en la presente memoria, la deposición de una cantidad previamente pesada de la composición mezclada 6 en el molde se efectuó manualmente.

5 Durante la fase B, se procede a la extensión de la composición mezclada 6 para obtener una distribución uniforme de esta última en la cavidad del molde.

10 El molde se cierra entonces y se calienta en 40 s hasta una temperatura de 210 °C, a una temperatura de 55 °C superior a la temperatura de fusión del PVDF. Este aumento de la temperatura del molde, que corresponde a la fase C de la figura 1, se lleva a cabo lo más rápidamente posible con respecto a la configuración de los inductores, la forma de la placa bipolar compuesta para ser fabricada y la potencia de los generadores.

15 Se especifica que la temperatura aplicada al molde debe seguir siendo compatible con la temperatura máxima admisible que puede ser impuesta por un tratamiento de superficie, tal como un tratamiento anti-adherente, realizado en la cavidad del molde. En el caso del molde utilizado en el presente ciclo de fabricación, la temperatura máxima admisible es de 220 °C.

20 Durante la fase D, que sigue a la fase C, se realiza un intervalo de la isotérmica de una duración de 1 s a 210 °C antes de la aplicación de una presión al molde así como la composición 6 que lo contiene, y que corresponde a la fase E.

Durante la fase E, se procede a un aumento gradual de la presión aplicada hasta un valor de presión aplicada nominal de $9,4 \cdot 10^7$ Pa, la temperatura se mantiene siempre a 210 °C. Este aumento gradual se lleva a cabo en 5 s, mediante el aumento de la presión aplicada a un ritmo de 300 kN/s.

25 Durante la fase F, que sigue a la fase E, se realiza un intervalo de la isoterma e isobara de una duración de 10 s a 210 °C y en el valor de la presión nominal de $9,4 \cdot 10^7$ Pa.

30 Al final de la fase F, que se sitúa en un tiempo de 150 s después del inicio de la fase A de deposición de la composición mezclada 6 en la cavidad del molde, la presión aplicada se libera y la temperatura del molde se reduce hasta un valor de 100 °C, temperatura en la cual se extrae la placa bipolar compuesta obtenida a partir de la composición mezclada 6 del molde, por ejemplo, por eyección. Esta fase G, que comienza con la liberación de la presión aplicada y termina con la extracción de la placa bipolar compuesta, corresponde a la etapa de enfriamiento del molde y a una duración de aproximadamente 110 s.

35 Cabe señalar que, para las placas bipolares compuestas fabricadas a partir de las composiciones 1 a 12, es necesario bajar la temperatura del molde hasta alcanzar un valor de 100 °C, como máximo, para permitir una extracción de las placas bipolares compuestas sin deformación de estas últimas, en particular cuando se procede a esta extracción por eyección.

40 Se observa que el ciclo de fabricación, constituido por las fases sucesivas A a G, se lleva a cabo a una duración inferior a 5 min, a condición de que el tiempo global del procedimiento de fabricación que tiene en cuenta las etapas de premezclado, tamizado en seco y mezclado en seco de la composición, se establezca en menos de 75 min.

45 -IV- Evaluación de la conductividad eléctrica plana

La evaluación de la conductividad eléctrica plana se realizó por el método a 4 puntas aplicando el modelo semi-infinito, el espesor es considerado infinito con relación a la separación de las puntas. La conductividad eléctrica plana, denotada $\sigma_{//}$ y expresada en S/cm se deduce a partir de la siguiente fórmula:

$$\sigma_{//} = \frac{I}{2\pi sU}$$

en la que

- I es la intensidad
- s es la separación entre las puntas, y
- U es la tensión.

60 Para la evaluación de esta conductividad eléctrica plana, las placas bipolares compuestas se fabricaron de acuerdo con el ciclo de fabricación descrito anteriormente en el capítulo -III-, a partir de las composiciones 1 a 7 preparadas de acuerdo con el protocolo descrito en el capítulo -II- anterior.

La figura 2 ilustra la evolución de la conductividad eléctrica plana, denotada $\sigma_{//}$, de las placas bipolares compuestas fabricadas a partir de las composiciones 1 a 4, en función del porcentaje másico de grafito laminar presente en

dichas composiciones 1 a 4.

Además de confirmar el aumento esperado de la conductividad eléctrica plana de las placas bipolares compuestas con el porcentaje másico de grafito laminar, los diagramas de barras de la figura 2 muestran que, para un mismo porcentaje másico de grafito laminar, se obtiene una mejor conductividad eléctrica plana para las placas bipolares compuestas fabricadas a partir de composiciones 2 y 4 que comprenden el grafito laminar Timrex®KS 150 que para las placas bipolares compuestas fabricadas a partir de las composiciones 1 y 3, que comprenden el grafito laminar Timrex®KS 75.

La figura 3 ilustra la evolución de la conductividad eléctrica plana $\sigma//$ de las placas bipolares compuestas fabricadas a partir de las composiciones 5 a 7, en función del porcentaje másico de grafito expandido presente en dichas composiciones 5 a 7. Se especifica que estas composiciones 5 a 7 comprenden un porcentaje másico total de 86 % de una mezcla de grafito laminar (Timrex®KS 150) y grafito expandido (Timrex®BNB90), con porcentajes respectivos de grafito laminar y grafito expandido variables, como se indica en la tabla 1 anterior.

La observación de la curva de la figura 3 indica los valores de conductividad eléctrica plana para las placas bipolares compuestas fabricadas a partir de las composiciones 5 a 7 que oscilan entre 77 S/cm y 84 S/cm, dichos valores son superiores al valor de 74 S/cm, que se obtiene para la conductividad eléctrica plana de la placa bipolar compuesta fabricada a partir de la composición 2 que comprende solo grafito laminar Timrex®KS 150, en un porcentaje másico comparable del 85 %.

Esta comparación pone de relieve el hecho de que la sustitución de grafito expandido en grafito laminar, incluso en un porcentaje másico reducido, y especialmente comprendido entre 2 % y 5 % con relación a la masa total de la composición, permite optimizar las propiedades de conductividad eléctrica plana. De hecho, la presencia de grafito expandido favorece la formación de puentes conductores de la electricidad en placas bipolares compuestas fabricadas a partir de composiciones que comprenden tal aditivo.

La figura 3 muestra, además, que se logra el valor máximo de conductividad eléctrica plana para un porcentaje másico de 3,5 % de grafito expandido. En otras palabras, una sustitución del orden de 3,5 % en masa de grafito laminar con grafito expandido permite fabricar una placa compuesta bipolar que presenta propiedades de conductividad eléctrica, en particular, de conductividad eléctrica plana, optimizadas.

-V- Evaluación de la conductividad eléctrica plana y propiedades de estanqueidad

La evaluación de la conductividad eléctrica plana se realizó de acuerdo con el método especificado en el capítulo -IV- anterior.

Las propiedades de estanqueidad a los gases fueron evaluadas por medio de una célula estanca en la que se insertó cada placa, de modo que define dos cámaras, una cámara aguas arriba y una cámara aguas abajo. Con el uso de un manómetro, se aplica una presión de 10^5 Pa de dinitrógeno N_2 en la cámara aguas arriba y, a continuación sigue la evolución, en función del tiempo, de la diferencia en las presiones respectivas de las cámaras aguas arriba y aguas abajo. Se considera que una placa es estanca, es decir que no presenta ninguna red de porosidades abiertas, cuando esta diferencia de presiones respectivas de las cámaras aguas arriba y aguas abajo es inferior o igual a 10^3 Pa. Más allá de este valor de umbral, la placa se descarta. Por lo tanto, se determina una tasa de rechazo correspondiente al número de placas no estancas en relación con el número total de placas ensayadas, siempre que, para cada composición 8 a 12, un número total de 20 placas se someta al presente ensayo de estanqueidad.

Para la evaluación de la conductividad eléctrica plana, así como las propiedades de estanqueidad a los gases, las placas bipolares compuestas se fabricaron de acuerdo con el ciclo de fabricación descrito anteriormente en el capítulo -III-, a partir de las composiciones 8 a 12 preparadas de acuerdo con el protocolo descrito en el capítulo -II- anterior.

La figura 4 ilustra la evolución de la conductividad eléctrica plana, denotada $\sigma//$, así como la tasa de rechazo al ensayo de estanqueidad a los gases, denotado Rechazo, de las placas bipolares compuestas fabricadas a partir de las composiciones 8 a 12, en función del porcentaje másico de grafito laminar presente en dichas composiciones 8 a 12.

Como ya se ha observado anteriormente para la figura 2, la figura 4 muestra que la conductividad eléctrica plana de las placas bipolares compuestas aumenta gradualmente con el porcentaje másico de grafito laminar. En cambio, se observa que la tasa de rechazo al ensayo de estanqueidad a los gases también aumenta gradualmente en función de este mismo porcentaje másico de grafito laminar. En otras palabras, si el aumento del porcentaje másico de grafito laminar y grafito expandido permite mejorar la conductividad eléctrica plana, este aumento se realiza a expensas de las propiedades de estanqueidad a los gases de la placa bipolar compuesta.

Por tanto, parece necesario limitar el porcentaje másico de grafito laminar y, en su caso, un aditivo(s) eléctricamente

conductor(es), como el grafito expandido, para cumplir con el conjunto de las especificaciones del pliego de condiciones, en particular las impuestas para la conductividad eléctrica plana y para la tasa de rechazo al ensayo de estanqueidad a los gases para el cual un valor máximo de 5 % es convencionalmente retenido.

5 Los inventores fueron capaces de poner de manifiesto que, a partir de los compuestos enumerados en el capítulo -I-, una composición que comprende porcentajes máxicos de 14 % de PVDF y 86 % de grafito laminar Timrex®KS150 solo, o con un porcentaje máxico que va hasta el 10 % podría sustituirse con grafito expandido Timrex®BNB90, permite fabricar placas bipolares compuestas que cumplen simultáneamente las especificaciones de conductividad eléctrica plana y la tasa de rechazo al ensayo de estanqueidad a los gases convencionalmente fijadas por los
10 pliegos de condiciones.

-VI- Optimización de los parámetros del ciclo de fabricación

15 Se realizaron ensayos para determinar qué parámetros del ciclo de fabricación permiten optimizar la conductividad eléctrica plana y la tasa de rechazo al ensayo de estanqueidad a los gases de una composición de acuerdo con la invención.

Los parámetros (a) a (g) evaluados en estos ensayos son los siguientes:

- 20 (a) temperatura de precalentamiento del molde tal como se establece antes del inicio del ciclo de fabricación y deposición de la composición en la cavidad del molde,
 (b) temperatura de desmoldeo que corresponde a la temperatura alcanzada por el molde durante la extracción de la placa bipolar compuesta y que corresponde al final de la fase G,
 (c) temperatura del intervalo de la isoterma de la fase D,
 25 (d) duración de este intervalo de la isoterma de la fase D,
 (e) ritmo de aumento de la presión aplicada durante la fase E,
 (f) duración del intervalo de la isoterma e isobara de la fase F, y
 (g) presión nominal aplicada al final de la fase E y en la fase F.

30 Estas evaluaciones han demostrado que los valores de temperatura de precalentamiento llevados a cabo a 80 °C y a 100 °C (a), de temperatura de desmoldeo llevados a cabo a 80 °C y 100 °C (b) así como el ritmo del aumento de la presión aplicada (e) no tienen influencia real alguna en los valores de conductividad eléctrica plana o en los valores de las tasas de rechazo al ensayo de estanqueidad a los gases de las placas bipolares compuestas fabricadas a partir de la composición 6.
 35

En cambio, como muestran los resultados dados en la tabla 3 a continuación, los parámetros que son la temperatura del intervalo de la isoterma D (c), la duración de este intervalo de la isoterma D (d), la duración del intervalo de la isoterma e isobara F (f) así como la presión nominal aplicada al final de la fase E y en la fase F (g) tienen un impacto en estos valores de conductividad eléctrica plana (denotada $\sigma//$) y la tasa de rechazo al ensayo de estanqueidad a los gases.
 40

Tabla 3

Parámetro (c)	Parámetro (d)	Parámetro (f)	Parámetro (g)	$\sigma//$ (S/cm)	Rechazo (%)
Temperatura del intervalo de la isoterma de la fase D (°C)	Duración del intervalo de la isoterma de la fase D (s)	Duración del intervalo de la isoterma de la fase F (s)	Presión nominal aplicada de la fase F (Pa)		
210	30	60	$9 \cdot 10^7$	95	10
190	30	60	$9 \cdot 10^7$	73	0
210	10	60	$9 \cdot 10^7$	85	0
190	10	60	$9 \cdot 10^7$	87	0
210	30	10	$9 \cdot 10^7$	88	40
190	30	10	$9 \cdot 10^7$	83	0
210	10	10	$9 \cdot 10^7$	97	0
190	10	10	$9 \cdot 10^7$	82	0
210	30	60	$7,5 \cdot 10^7$	89	10
190	30	60	$7,5 \cdot 10^7$	80	40
210	10	60	$7,5 \cdot 10^7$	93	0
190	10	60	$7,5 \cdot 10^7$	86	0
210	30	10	$7,5 \cdot 10^7$	100	0
190	30	10	$7,5 \cdot 10^7$	80	30
210	10	10	$7,5 \cdot 10^7$	97	30
190	10	10	$7,5 \cdot 10^7$	80	30

La tabla 3 muestra que la conductividad eléctrica plana de las placas bipolares compuestas fabricadas a partir de la composición 6 es, casi sistemáticamente, más elevada cuando la temperatura del intervalo de la isoterma implementado durante la fase D (c) es de 210 °C en lugar de 190 °C o cuando esa temperatura en sí es incluso más elevada.

5 Los otros parámetros (d), (f) y (g) tienen, a su vez, un impacto menos marcado en los valores de conductividad eléctrica plana. Sin embargo, la tabla 3 muestra que, para que la tasa de rechazo al ensayo de estanqueidad a los gases sea la más baja, estos parámetros son, en orden de importancia decreciente:

- 10
- una presión nominal aplicada (g) en la fase F de $9 \cdot 10^7$ Pa en lugar de $7,5 \cdot 10^7$ Pa o más elevada,
 - una duración del intervalo de la isoterma (d) en la fase D, de 10 s en lugar de 30 s o más corta, y
 - una duración del intervalo de la isoterma e isobara (f) en la fase F, de 60 s en lugar de 10 s o más larga.

15 Para tener en cuenta las especificaciones de los pliegos de condiciones así como las limitaciones de productividad más exigentes con la composición 6, las condiciones operativas óptimas son:

- una temperatura del intervalo de la isoterma (c) en la fase D de 210 °C,
- una presión nominal aplicada (g) en la fase F de $9 \cdot 10^7$ Pa,
- una duración del intervalo de la isoterma (d) en la fase D, de 10 s, y
- 20 - una duración del intervalo de la isoterma e isobara (f) en la fase F, de 10 s.

Bibliografía

[1] Documento US 7.494.740.

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de una placa bipolar compuesta a partir de una composición que comprende al menos un grafito laminar y al menos un polímero termoplástico, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas sucesivas:
- 5 (a) tamizado en seco de la composición por medio de un tamiz cuyo diámetro de malla es inferior o igual a 1.000 μm ,
 (b) mezclado en seco de la composición tamizada,
 10 (c) deposición de la composición mezclada en un molde, estando este molde preferentemente precalentado,
 (d) moldeo por termocompresión de la composición mezclada con calentamiento por inducción del molde, y
 (e) desmoldeo de la composición termocomprimida que conduce a la obtención de la placa bipolar compuesta.
2. Procedimiento de fabricación de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el diámetro de malla del tamiz está comprendido entre 100 μm y 600 μm , ventajosamente entre 200 μm y 500 μm y preferentemente entre 250 μm y 400 μm .
3. Procedimiento de fabricación de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la etapa (d) se realiza mediante la aplicación de una presión comprendida entre 5.10^7 Pa y 15.10^7 Pa, el molde se calienta a una temperatura superior a la temperatura de fusión del polímero termoplástico.
- 20 4. Procedimiento de fabricación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la composición comprende los porcentajes máxicos basados en la masa total de la composición:
- 25 - al menos un 70 % de al menos dicho grafito laminar, y
 - al menos un 10 % de al menos dicho polímero termoplástico.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el porcentaje máxico de grafito(s) laminar(es) está comprendido entre el 75 % y el 90 %, ventajosamente entre el 80 % y el 88 % y preferentemente entre el 82 % y el 86 %, con respecto a la masa total de la composición.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 4 o 5, en el que el porcentaje máxico de polímero(s) termoplástico(s) está comprendido entre el 11 % y el 25 %, ventajosamente entre el 12 % y el 20 % y preferentemente entre el 14 % y el 18 %, con respecto a la masa total de la composición.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que cada grafito laminar se presenta en forma de partículas en las que al menos una cantidad del 90 % tiene un tamaño medio de partículas d_{90} comprendido entre 1 μm y 300 μm , ventajosamente entre μm 5 y 200 μm y preferentemente entre 10 μm y 180 μm .
- 40 8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que cada polímero termoplástico se selecciona entre una poliolefina, un fluoropolímero y un poli(sulfuro de fenileno) (PPS) y es preferentemente un fluoropolímero, por ejemplo un polifluoruro de vinilideno (PVDF) o un poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) (PVDF-HFP).
- 45 9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que cada polímero termoplástico se presenta en forma de partículas en las que al menos una cantidad del 90 % tiene un tamaño medio de partículas d_{90} comprendido entre 1 μm y 200 μm , ventajosamente entre 2 μm y 100 μm y preferentemente entre 3 μm y 50 μm .
- 50 10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que cada grafito laminar y cada polímero termoplástico se presentan en forma de partículas en las que al menos una cantidad del 90 % tiene un tamaño medio de partículas d_{90} comprendido en el mismo intervalo, preferentemente entre 1 μm y 300 μm .
- 55 11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la composición comprende además al menos un aditivo eléctricamente conductor no metálico, cada aditivo se selecciona ventajosamente entre un grafito expandido, un grafito laminar, negro de carbón, carbón activo, fibras de carbono, nanotubos de carbono y sus mezclas y es preferentemente un grafito expandido.
- 60 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el porcentaje máxico de aditivo(s) representa hasta el 10 % de la masa total de la composición, está ventajosamente comprendido entre el 2 % y el 5 % y preferentemente entre el 3 % y el 4 %, con respecto a la masa total de la composición.
13. Placa bipolar compuesta obtenida por el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
- 65 14. Uso de la placa bipolar compuesta de acuerdo con la reivindicación 13, en una celda de combustible, en particular, en una celda de combustible del tipo de membrana de electrolito polimérico (PEMFC), por ejemplo en una

celda de combustible de metanol directo (DMFC).

15. Celda de combustible que comprende al menos una placa bipolar compuesta de acuerdo con la reivindicación 13, esta celda de combustible puede ser una celda de combustible del tipo de membrana de electrolito polimérico (PEMFC) y, en particular, una celda de combustible de metanol directo (DMFC).
- 5

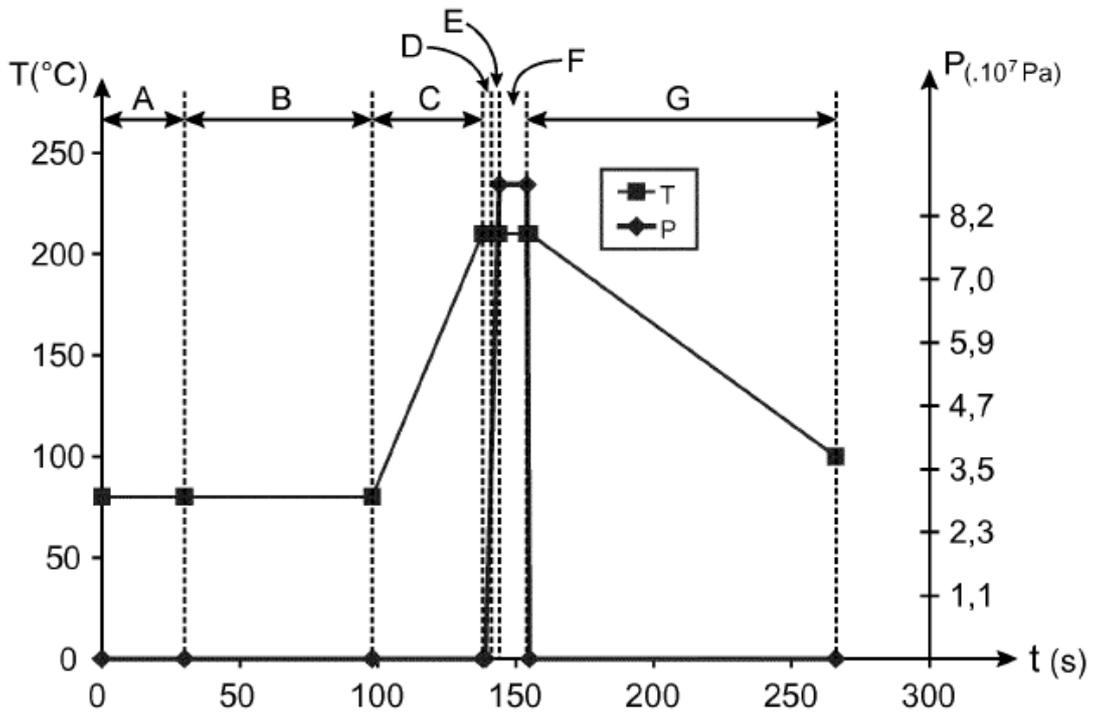


FIG.1

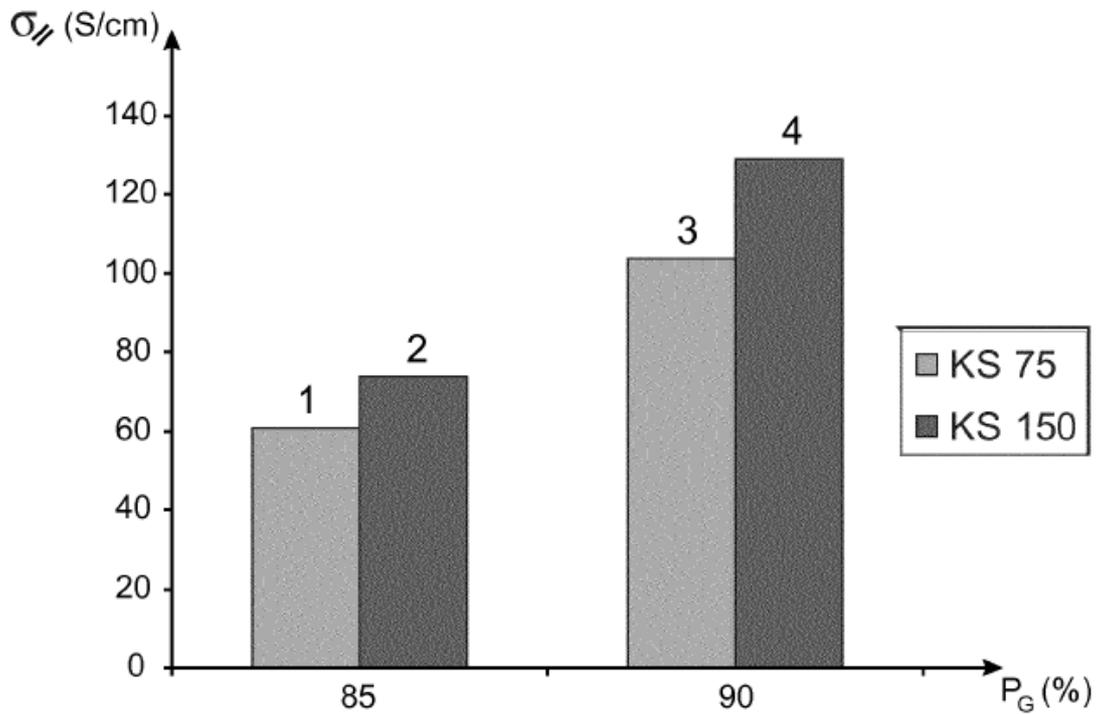


FIG.2

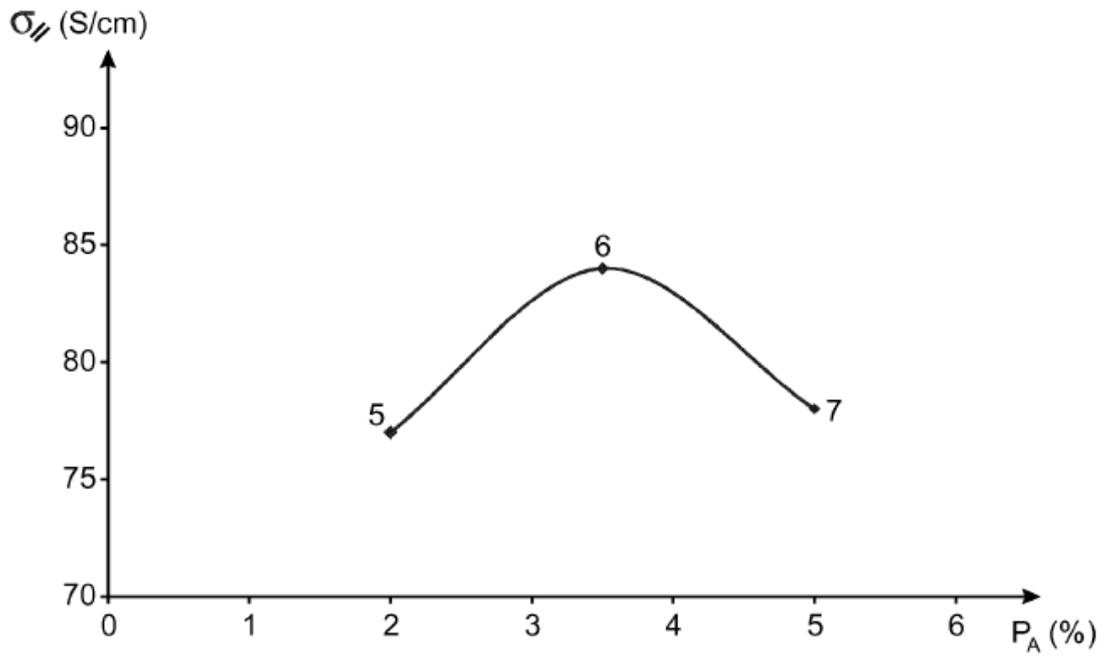


FIG.3

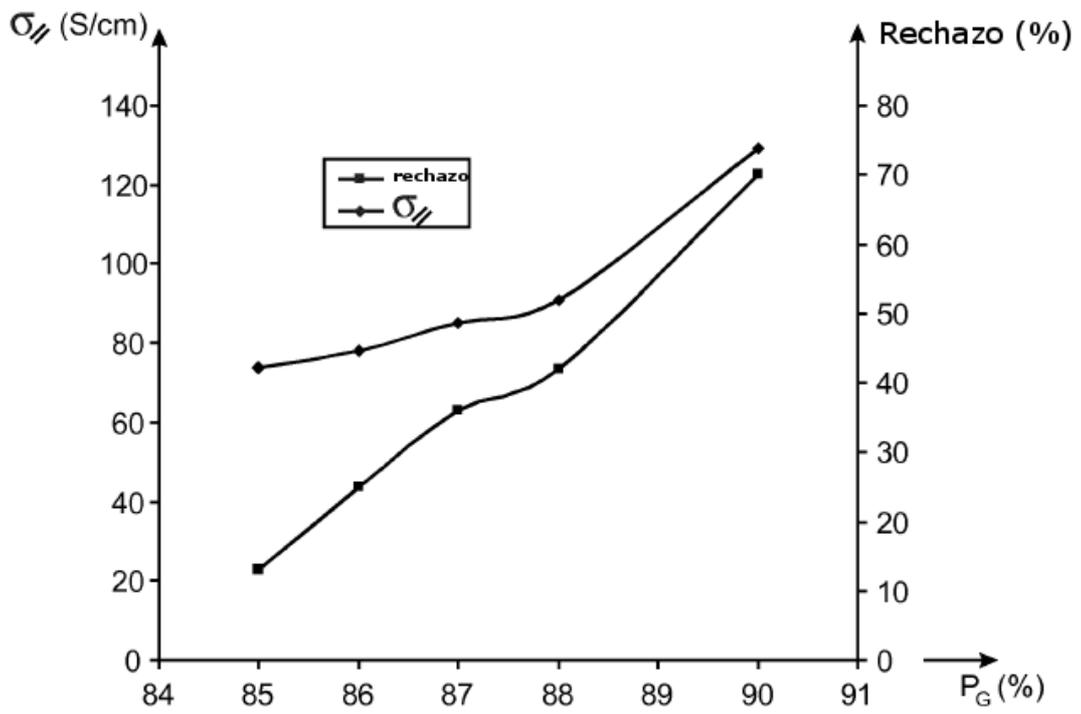


FIG.4