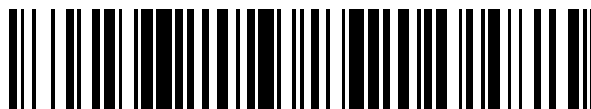


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 062**

51 Int. Cl.:

H01M 4/80 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
H01M 8/0232 (2006.01)
H01M 8/0245 (2006.01)
C25B 15/08 (2006.01)
H01M (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2013** **PCT/US2013/045474**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.12.2013** **WO13188568**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2013** **E 13731227 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018** **EP 2862221**

54 Título: **Estructuras de flujo para uso con una celda electroquímica**

30 Prioridad:

13.06.2012 US 201261659302 P
30.04.2013 US 201361817682 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
30.01.2019

73 Titular/es:

NUVERA FUEL CELLS, LLC (100.0%)
129 Concord Road, Building 1
Billerica, MA 01821 , US

72 Inventor/es:

BLANCHET, SCOTT y
VAN BOEYEN, ROGER

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 698 062 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

Estructuras de flujo para uso con una celda electroquímica

- 5 La presente divulgación se dirige hacia celdas electroquímicas, y más específicamente, el diseño y método de fabricación de estructuras de flujo para uso en celdas electroquímicas a alta presión diferencial.

10 Las celdas electroquímicas, usualmente clasificadas como celdas de combustible o celdas de electrólisis, son dispositivos utilizados para generar corriente a partir de reacciones químicas, o inducir una reacción química utilizando un flujo de corriente. Una celda de combustible convierte la energía química de un combustible (por ejemplo, hidrógeno, gas natural, metanol, gasolina, etc.) y un oxidante (aire u oxígeno) en electricidad y productos de desecho de calor y agua. Una celda de combustible básica comprende un ánodo cargado positivamente, un cátodo cargado negativamente y un material conductor de iones llamado electrolito.

15 Las diferentes tecnologías de pilas de combustible utilizan diferentes materiales de electrolitos. Una celda de combustible de Membrana de Intercambio de Protones (PEM), por ejemplo, utiliza una membrana conductora de iones polimérica como el electrolito. En una celda de combustible PEM de hidrógeno, los átomos de hidrógeno se dividen electroquímicamente en electrones y protones (iones de hidrógeno) en el ánodo. Los electrones fluyen a través del circuito hacia el cátodo y generan electricidad, mientras que los protones se difunden a través de la membrana del electrolito hacia el cátodo. En el cátodo, los protones de hidrógeno se combinan con los electrones y el oxígeno (suministrados al cátodo) para producir agua y calor.

20 Una celda de electrólisis representa una celda de combustible operada a la inversa. Una celda de electrólisis básica funciona como un generador de hidrógeno al descomponer el agua en gases de hidrógeno y oxígeno cuando se aplica un potencial eléctrico externo. La tecnología básica de una celda de combustible de hidrógeno o una celda de electrólisis se puede aplicar a la manipulación electroquímica del hidrógeno, tal como compresión, purificación o expansión electroquímica del hidrógeno. La manipulación electroquímica del hidrógeno se ha convertido en una alternativa viable a los sistemas mecánicos tradicionalmente utilizados para el manejo del hidrógeno. La comercialización exitosa de hidrógeno como portador de energía y la sostenibilidad a largo plazo de una "economía de hidrógeno" depende en gran medida de la eficiencia y la rentabilidad de las celdas de combustible, celdas de electrólisis y otros sistemas de manejo/manipulación de hidrógeno.

25 En funcionamiento, una sola celda de combustible generalmente puede generar aproximadamente 1 voltio. Para obtener la cantidad deseada de energía eléctrica, las celdas de combustible individuales se combinan para formar una pila de celdas de combustible. Las celdas de combustible se apilan secuencialmente, cada celda incluye un cátodo, una membrana de electrolito y un ánodo. Cada ensamble de cátodo/membrana/ánodo constituye un "ensamble de electrodo de membrana", o "MEA", que normalmente está apoyado en ambos lados por placas bipolares. Los gases (hidrógeno y aire) se suministran a los electrodos del MEA a través de los canales formados en las placas, que se conocen como campos de flujo. Además de proporcionar soporte mecánico, las placas bipolares (también conocidas como placas de campo de flujo) separan físicamente las celdas individuales en una pila mientras las conectan eléctricamente.

30 La Figura 1 es una vista esquemática en despiece que muestra los diversos componentes de una celda 10 de combustible PEM de la técnica anterior. Como se ilustra, las placas 2 bipolares flanquean el "ensamble de electrodo de membrana" (MEA), que comprende un ánodo 7A, un cátodo 7C y una membrana 8 de electrolito. Los átomos de hidrógeno suministrados al ánodo 7A se dividen electroquímicamente en electrones y protones (iones de hidrógeno). Los electrones fluyen a través de un circuito eléctrico al cátodo 7C y generan electricidad en el proceso, mientras que los protones se mueven a través de la membrana 8 del electrolito al cátodo 7C. En el cátodo, los protones se combinan con electrones y oxígeno (suministrados al cátodo) para producir agua y calor.

35 Adicionalmente, la celda 10 de combustible PEM de la técnica anterior comprende capas 5 de difusión de gas (GDL) eléctricamente conductoras dentro de la celda en cada lado del MEA. Las GDL 5 sirven como medios de difusión que permiten el transporte de gases y líquidos dentro de la celda, proporcionan conducción eléctrica entre las placas 2 bipolares y la membrana 8 del electrolito, ayudan a eliminar el calor y el agua de proceso de la celda y, en algunos casos, proporcionan soporte mecánico a la membrana 8 de electrolitos. Las GDL 5 pueden comprender una tela de carbono tejida o no tejida con electrodos 7A y 7C ubicados sobre los lados que miran hacia la membrana del electrolito. En algunos casos, los electrodos 7A y 7C incluyen un material de electrocatalizador recubierto sobre la GDL 5 adyacente o en la membrana 8 del electrolito. En general, las GDL basadas en fibra de carbono no cumplen con los requisitos de rendimiento de una celda de alta presión diferencial, particularmente debido a la dificultad de controlar los parámetros de poro. Por lo tanto, algunas celdas electroquímicas de alta presión, por ejemplo, compresores electroquímicos de hidrógeno, purificadores, etc., utilizan metales sinterizados densos del tipo "frita", paquetes de selección o metales expandidos para crear la GDL 5 con el fin de tener un mejor control sobre los parámetros de poros. Sin embargo, los medios de tipo "frita" con frecuencia resultan en bajas fracciones de vacío, alta resistencia al flujo de gas y se inundan fácilmente con agua durante la operación. Las estructuras en capas (es decir, paquetes de selección y metales expandidos) dan como resultado capas de difusión de gas relativamente gruesas adecuadas para operaciones de alta presión diferencial. Sin embargo, también introducen otras

penalizaciones de rendimiento, por ejemplo, alta resistencia de contacto, regiones de alta densidad de corriente que dificultan el enfriamiento de la pila, etc. Las limitaciones físicas de las estructuras de GDL convencionales limitan la aplicabilidad de las celdas electroquímicas en procedimientos que requieren altas presiones diferenciales. Esto ha creado una necesidad continua de mejorar el diseño, la durabilidad y la eficiencia de las celdas electroquímicas.

El documento EP-A2-1,403,954 se refiere a una celda unitaria para una pila de combustible de óxido sólido, proporcionada de un sustrato que incluye una porción que tiene una primera porosidad, un elemento de batería formado sobre el sustrato y que tiene una capa de electrodo y una capa de electrolito, y una capa de baja porosidad dispuesta en por lo menos uno del sustrato y el elemento de batería para tener una segunda porosidad más baja que la primera porosidad.

El documento US-A-2011/143254 se refiere a una celda de combustible con un electrodo en capas, en el que por lo menos uno de los ánodos y cátodos de la celda de combustible comprende una primera capa y una segunda capa en contacto íntimo entre sí. Tanto la primera capa como la segunda capa comprenden un catalizador capaz de catalizar una reacción electroquímica de un gas reactivo. La segunda capa tiene una porosidad más alta que la primera capa. También se describe un ensamble de electrodo de membrana (MEA) basado en la configuración de electrodo en capas y un proceso de fabricación de una celda de combustible.

La presente divulgación está dirigida hacia el diseño y fabricación de campos de flujo y capas de difusión de gas para uso con celdas electroquímicas. En particular, la presente divulgación está dirigida hacia el diseño y el método de fabricación de estructuras de flujo porosas tridimensionales para uso con celdas electroquímicas. Dichos dispositivos pueden utilizarse en celdas electroquímicas que operan bajo altas presiones diferenciales, que incluyen, pero no se limitan a, celdas de combustible, celdas de electrólisis, purificadores de hidrógeno, expansores de hidrógeno y compresores de hidrógeno.

De acuerdo con un primer aspecto, se proporciona un método para fabricar una estructura de flujo abierta y porosa para uso en una celda electroquímica como se establece en la reivindicación 1.

De acuerdo con otro aspecto, se proporciona una estructura de flujo para uso en una celda electroquímica como se establece en la reivindicación 7.

De acuerdo con aún otro aspecto, se proporciona una celda electroquímica para uso en operaciones de alta presión diferencial como se establece en la reivindicación 13.

Los dibujos acompañantes, que se incorporan y constituyen una parte de esta especificación, ilustran las realizaciones de la invención y, junto con la descripción, sirven para explicar los principios de los diversos aspectos de la invención.

La Figura 1 ilustra una vista esquemática en despiece que muestra los diversos componentes de una celda de membrana de intercambio de protones (PEM) de la técnica anterior;

La Figura 2A ilustra un material metálico poroso antes de compactación, de acuerdo con las realizaciones de ejemplo de la presente divulgación;

La Figura 2B ilustra un material metálico poroso después de compactación, de acuerdo con las realizaciones de ejemplo de la presente divulgación;

La Figura 3 ilustra las densidades relativas de tres diferentes materiales metálicos porosos como una función de la tensión de la exposición, de acuerdo con las realizaciones de ejemplo de la presente divulgación;

La Figura 4 ilustra la resistencia al contacto medida en la interfaz de membrana de estructura de flujo- electrolito como una función de la presión de contacto, de acuerdo con las realizaciones de ejemplo de la presente divulgación;

La Figura 5A ilustra un material metálico poroso no compactado, de acuerdo con las realizaciones de ejemplo de la presente divulgación;

La Figura 5B ilustra un material metálico poroso después de compactación y laminación con una capa de material microporoso, de acuerdo con las realizaciones de ejemplo de la presente divulgación;

La Figura 6A ilustra un método para formar una matriz metálica porosa compacta que tiene porosidad variable, de acuerdo con las realizaciones de ejemplo de la presente divulgación;

Las Figuras 6B-6D ilustran diversas configuraciones de matrices metálicas porosas compactas que tiene porosidad variable, de acuerdo con las realizaciones de ejemplo de la presente divulgación;

La Figura 7 ilustra otro método para formar matrices metálicas porosas compactas que tiene porosidad variable, de acuerdo con las realizaciones de ejemplo de la presente divulgación;

La Figura 8 ilustra una vista esquemática que muestra un material metálico poroso de acuerdo con las realizaciones de ejemplo de la presente divulgación;

La Figura 9 ilustra otra vista esquemática que muestra un material metálico poroso de acuerdo con las realizaciones de ejemplo de la presente divulgación; y

La Figura 10 ilustra la variación de la presión comprimida como una función del tiempo para una pila de compresión de hidrógeno electroquímica de dos celdas, de acuerdo con las realizaciones de ejemplo de la presente divulgación.

Se debe entender que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada son solo de ejemplo y explicativas y no son restrictivas de la invención, como se reivindica.

Ahora se hará referencia a ciertas realizaciones consistentes con la presente divulgación, cuyos ejemplos se ilustran en los dibujos acompañantes. Siempre que sea posible, se utilizan los mismos números de referencia en todos los dibujos para referirse a partes iguales o similares. Aunque se describe en relación con una celda de combustible de Membrana de Intercambio de Protones (PEM) que emplea hidrógeno, oxígeno y agua, se entiende que los dispositivos y métodos de la presente divulgación se pueden emplear con varios tipos de celdas electroquímicas, que incluyen aquellas que operan bajo presiones con alto diferencial. Como se utiliza en este documento, los términos "PEM" y "membrana de electrolito" se utilizan de manera intercambiable para referirse a la Membrana de Intercambio de Protones.

La presente divulgación está dirigida hacia la fabricación de sustratos porosos tridimensionales para utilizar como placas de campo de flujo y GDL de celdas electroquímicas de alta presión diferencial. En una realización ilustrativa de la presente divulgación, las placas de campo de flujo y las capas de difusión de gas se fabrican utilizando espumas metálicas u otros sustratos metálicos porosos. En una de dichas realizaciones, los gases reactivos en cada lado de la PEM fluyen a lo largo de las placas del campo de flujo y se difunden a través de las GDL porosas para alcanzar la PEM. En una realización alternativa, las placas de campo de flujo metálico poroso también pueden realizar las funciones normalmente requeridas de la GDL, introduciendo de esta manera la posibilidad de eliminar la GDL del ensamble de la celda electroquímica. En otra realización alternativa, un sustrato metálico poroso que consiste en dos capas distintas que tienen diferentes tamaños de poros promedio (poros más grandes que constituyen la placa de campo de flujo, y poros más pequeños que reemplazan la GDL) se pueden colocar en contacto con la PEM. De acuerdo con lo anterior, las placas de campo de flujo y las GDL se denominan colectivamente "estructura de flujo" en lo sucesivo, a menos que se especifique lo contrario. Sin embargo, está dentro del alcance de la presente divulgación fabricar placas de campo de flujo metálicas porosas para uso con las GDL convencionales, o fabricar GDLs metálicas porosas para uso en combinación con placas de campo de flujo de tipo de canal convencionales.

Un primer aspecto de la presente divulgación es un método para fabricar estructuras de flujo desde un material metálico poroso para uso en una celda electroquímica. En una realización ilustrativa, una estructura de flujo celular, abierta se puede formar al compactar un material metálico altamente poroso, tal como, una espuma, frita de metal sinterizada, o cualquier otro metal poroso. El material metálico poroso puede comprender un metal, tal como, acero inoxidable, titanio, aluminio, níquel, hierro, etc., o una aleación de metal, tal como, aleación de níquel cromo, etc. En algunas realizaciones ilustrativas, el tamaño de los poros en el material metálico puede variar desde aproximadamente 10 a aproximadamente 1000 μm . Por ejemplo, el tamaño de poro del material metálico puede variar desde aproximadamente 20 μm a aproximadamente 1000 μm , tal como desde aproximadamente 50 μm a aproximadamente 1000 μm , desde aproximadamente 20 μm a aproximadamente 900 μm , etc., desde aproximadamente 30 μm a aproximadamente 800 μm , desde aproximadamente 40 μm a aproximadamente 700 μm , desde aproximadamente 50 μm a aproximadamente 600 μm , desde aproximadamente 60 μm a aproximadamente 500 μm , desde aproximadamente 70 μm a aproximadamente 500 μm , desde aproximadamente 100 μm a aproximadamente 450 μm , desde aproximadamente 200 μm a aproximadamente 450 μm , y desde aproximadamente 350 μm a aproximadamente 450 μm . En realizaciones ilustrativas, el tamaño de poro promedio del material metálico es aproximadamente 400 μm , aproximadamente 500 μm , o aproximadamente 800 μm . En realizaciones adicionales, el volumen de vacío del material metálico varía desde aproximadamente 70% a aproximadamente 99%. Por ejemplo, el volumen de vacío del material metálico puede variar desde aproximadamente 70% a aproximadamente 98%, tal como desde aproximadamente 75% a aproximadamente 98%, desde aproximadamente 75% a aproximadamente 95%, desde aproximadamente 75% a aproximadamente 90%, desde aproximadamente 75% a aproximadamente 85%, desde aproximadamente 70% a aproximadamente 80%, desde aproximadamente 73% a aproximadamente 77%, desde aproximadamente 80% a aproximadamente 90%, desde aproximadamente 83% a aproximadamente 87%, desde aproximadamente 90% a aproximadamente 99%, y desde aproximadamente 93% a aproximadamente 97%. En realizaciones ilustrativas, el volumen de vacío del material metálico puede ser aproximadamente 75%, aproximadamente 85%, o aproximadamente 95%.

En dicha realización, un material metálico que tiene aproximadamente 95% de volumen de vacío y tamaño de poro promedio de aproximadamente 400 μm se utiliza como el material de partida. El material metálico poroso luego se puede compactar al utilizar una o más técnicas mecánicas (por ejemplo, prensado, laminado, acuñado, forja, etc.)

Las Figuras 2A y 2B ilustran un material metálico poroso antes y después del proceso de compactación. Como se muestra en la Figura 2A, los ligamentos 20 y vacíos 40 entre ligamentos 20 crean una estructura generalmente tridimensional en el material metálico poroso antes de compactación. Después del proceso de compactación, los ligamentos 20 forman una red sustancialmente bidimensional, aunque los vacíos 40 permanecen conectados en tres dimensiones, como se ilustra en la Figura 2B. En las realizaciones de ejemplo, el proceso de compactación puede provocar la deformación plástica de ligamentos 20 lo que aumenta el límite elástico del material (también conocido como endurecimiento por deformación o trabajo en frío). En algunas realizaciones, los ligamentos 20 se pueden plegar y tocar entre sí durante el proceso de compactación que puede aumentar adicionalmente la fuerza efectiva de la matriz. Por lo tanto, el proceso de compactación puede aumentar la fuerza del material metálico poroso. Por ejemplo, en una realización, el límite elástico del material metálico poroso antes de compactación es 30 psi (206.8 kPa) y después de compactación la fuerza aumenta a 14.000 psi (96.53 MPa). Dado que los vacíos 40 permanecen conectados en tres dimensiones luego del proceso de compactación, la estructura metálica porosa compacta puede mantener suficiente porosidad para permitir el paso de fluidos entre ellos.

En las realizaciones de ejemplo, un material metálico poroso destinado para formar una de las estructuras de flujo de una de las celdas electroquímicas se compacta a un nivel de tensión axial expuesto (" P_{expuesto} ") igual a o mayor de la presión operativa prevista (" $P_{\text{operación}}$ ") de la celda electroquímica. Por ejemplo, si se destina una celda electroquímica que se va a operar a una presión diferencial de aproximadamente 4.000 psi (27.58 MPa), luego un material metálico poroso que forma una de las estructuras de flujo en la celda se compacta a un nivel de tensión igual a o mayor de aproximadamente 4.000 psi (27.58 MPa). En las realizaciones de ejemplo de celdas electroquímicas a alta presión diferencial, la estructura de flujo de baja presión (es decir, la estructura de flujo sobre el lado del ánodo de la celda) se compacta a un mayor nivel de densidad que aquel de la estructura de flujo de alta presión (es decir, la estructura de flujo sobre el lado del cátodo de la celda). En algunas realizaciones, la relación de la tensión de la exposición y la presión operacional ($P_{\text{expuesto}}/P_{\text{operación}}$) varía desde un valor de aproximadamente 1 a aproximadamente 1.5.

La Figura 3 muestra las densidades relativas de tres diferentes materiales porosos como una función de la tensión de exposición, con tensión de exposición que varía desde aproximadamente 0 a aproximadamente 20.000 psi (137.9 MPa) y densidad relativa que varía desde aproximadamente 5% a aproximadamente 45% (volumen de vacío, definido como 1-densidad relativa, que varía desde aproximadamente 55% a aproximadamente 95%). Por ejemplo, en una realización ilustrativa, la densidad relativa del material metálico poroso es aproximadamente 35% a aproximadamente 14.000 psi (96.53 MPa) tensión de exposición. Como se muestra en la Figura 3, la densidad del material metálico poroso puede aumentar con la tensión de la exposición. Al ajustar la tensión de la exposición, el tamaño, forma, y distribución de poros en la estructura de flujo (es decir, la densidad resultante de la estructura de flujo) se puede adaptar para proporcionar la fuerza mecánica necesaria para operaciones electroquímicas de alta presión diferencial. En una realización, por ejemplo, la compactación puede proporcionar fuerza mecánica mayor de aproximadamente 12.000 psi (82.74 MPa) mientras que mantiene aproximadamente 55% de volumen de vacío (densidad relativa aproximadamente 45%) en la matriz resultante.

En algunas realizaciones, la estructura de flujo metálica porosa compactada puede ofrecer una baja resistencia de contacto eléctrico en la interfaz entre la membrana de electrolito y la estructura de flujo. La resistencia de contacto generalmente depende de la presión de contacto entre dos superficies que interactúan, con la resistencia de contacto disminuye a medida que aumenta la presión de contacto. La Figura 4 muestra la resistencia de contacto eléctrica de una matriz metálica compacta de ejemplo en función de la presión de contacto, con una presión de contacto que varía desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 300 kgf/cm^2 y una resistencia de contacto que varía desde aproximadamente 2 hasta 100 $\text{m}\Omega\text{-cm}^2$. A medida que aumenta la presión de contacto, la resistencia de contacto en la interfaz de la estructura de flujo-PEM puede disminuir, como se ilustra en la Figura 4. En una realización, la resistencia de contacto de una matriz metálica compactada puede ser baja (por ejemplo, menos de aproximadamente 50 $\text{m}\Omega\text{-cm}^2$) incluso a bajas presiones de contacto. La resistencia de contacto puede disminuir aún más si se aumenta la presión de contacto.

La resistencia de contacto en una interfaz también se rige por la topografía de la superficie del par en contacto. Las características de rugosidad en las superficies de contacto pueden disminuir el área real en contacto y la corriente fluye solo a través de las asperezas de contacto, lo que puede provocar una caída de voltaje en la interfaz. En las realizaciones de ejemplo de la presente divulgación, el proceso de compactación está diseñado para proporcionar estructuras de flujo metálico poroso que tienen por lo menos una superficie plana y lisa. Por ejemplo, en una realización, la rugosidad de la superficie medida (R_a) puede ser inferior a aproximadamente 32 μin (0.81 μm). En otras realizaciones, la herramienta de mecanizado utilizada para compactar se selecciona y configura para lograr una rugosidad de superficie de menos de aproximadamente 20 μin (0.51 μm), aproximadamente 10 μin (0.25 μm), o aproximadamente 5 μin (0.13 μm). La planitud de la superficie de la matriz metálica compactada también se puede medir para garantizar una resistencia de contacto óptima en la interfaz. En las realizaciones de ejemplo, la planitud medida puede ser inferior a aproximadamente 0.002 pulgadas (50.8 μm). En otras realizaciones, la planitud puede

ser menor de aproximadamente 0.001 pulgadas (25.4 μm), o aproximadamente 0.0005 pulgadas (12.7 μm). El alto grado de planitud y la baja rugosidad de la superficie de las estructuras de flujo metálicas porosas compactadas pueden proporcionar una resistencia de contacto óptima entre los componentes de celda de interacción.

En otro aspecto de la presente divulgación, la matriz metálica porosa compacta se puede laminar sobre un lado con una capa de material microporoso (MPL) para formar la estructura de flujo. Por ejemplo, la matriz metálica porosa se puede laminar con la MPL antes del proceso de compactación, o la matriz metálica porosa se puede laminar con la MPL después del proceso de compactación. Laminación puede incluir calandrar, prensar, o recubrir la MPL sobre el material poroso. La superficie plana, lisa laminada se puede ubicar adyacente a la membrana de electrolitos de una celda electroquímica.

En las realizaciones de ejemplo, el tamaño de poro de la MPL varía desde aproximadamente 0.1 a 50 μm . Por ejemplo, el tamaño de poro promedio de la MPL puede variar desde aproximadamente 0.1 μm a aproximadamente 40 μm , tal como desde aproximadamente 0.5 μm a aproximadamente 20 μm , desde aproximadamente 0.5-10 μm , desde aproximadamente 1 μm a aproximadamente 10 μm , etc. En realizaciones ilustrativas, el tamaño de poro promedio de la MPL laminada es menor del tamaño de poro promedio de la capa compacta, que puede crear un gradiente de porosidad a través de la estructura de flujo metálica y facilita la distribución de soporte mecánico para la membrana de electrolitos. Por ejemplo, la relación de los tamaños de poro promedio de la MPL y la matriz porosa compacta ($\text{poro}_{\text{MPL}}/\text{poro}_{\text{matriz_compacta}}$) puede ser menor de aproximadamente 0.5. En otra realización, el $\text{poro}_{\text{MPL}}/\text{poro}_{\text{matriz_compacta}}$ puede ser menor de aproximadamente 0.4, menor de aproximadamente 0.3, menor de aproximadamente 0.2, menor de aproximadamente 0.1, o menor de aproximadamente 0.05.

En las realizaciones de ejemplo, se puede crear un gradiente de porosidad al laminar una pluralidad de MPLs, cada una con un tamaño de poro promedio más pequeña que aquella de la capa inmediatamente anterior. El gradiente de tamaño de poro alcanzado al laminar una matriz porosa compacta con múltiples MPL se ilustra por los esquemas en la Figura 5A (antes de compactación) y la Figura 5B (después de compactación y laminación). El gradiente en el tamaño de los poros puede ser deseable para las celdas electroquímicas que operan bajo altas presiones diferenciales, ya que ayuda a redistribuir efectivamente la carga mecánica a lo largo de la estructura de flujo, mientras que al mismo tiempo mantiene un contacto fino con la membrana, proporcionando una porosidad óptima para la difusión de gas y previniendo la PEM de "formación de globos" en la estructura de flujo poroso.

En las realizaciones de ejemplo, la MPL se puede recubrir con una capa de electrocatalizador si el electrocatalizador no es parte integral del ensamble de electrodo de membrana. La estructura laminada resultante se puede disponer en la celda electroquímica con la capa de electrocatalizador colocada en contacto con la PEM.

En realizaciones ilustrativas, la porosidad variable dentro de una matriz metálica porosa compacta única se puede lograr al laminar dos o más matrices metálicas que tienen diferentes tamaños. En una de dichas realizaciones, las porosidades iniciales de las dos o más matrices metálicas porosas que forman la matriz compacta final son las mismas. En otra realización, las porosidades iniciales de las dos o más matrices metálicas porosas son diferentes entre sí. La Figura 6A ilustra cómo dos matrices 60, 65 metálicas porosas que tienen diferentes tamaños se pueden laminar juntas para formar una única matriz 70 metálica porosa compacta que tiene porosidad variable. En dicha realización, la matriz 70 resultante comprende dos regiones 72, 74 separadas que tienen diferentes densidades relativas - una región 72 de baja densidad y una región 74 de alta densidad. La región 72 de baja densidad tiene mayor porosidad y ofrece menor resistencia de flujo que la región 74 de alta densidad. También, en algunas realizaciones, la región 72 de baja densidad tiene un menor límite elástico que la región 74 de alta densidad.

Las Figuras 6B-6D muestran diversas realizaciones de matrices metálicas porosas compactadas de porosidad variable. Las Figuras 6B y 6C ilustran una matriz 70 compacta enmarcada rectangular y una matriz 70 compacta enmarcada circular, respectivamente, en la que la región 74 de alta densidad está rodeada en todos los lados por la región 72 de baja densidad. La Figura 6D ilustra una matriz 70 compactada de tiras rectangulares, en la que toda la región central de la matriz comprende una región 74 de alta densidad que está flanqueada en la parte superior e inferior por las regiones 72 de baja densidad.

En algunas realizaciones, un material metálico poroso destinado a formar una de las estructuras de flujo de una celda electroquímica puede tener defectos, como ligamentos faltantes, tamaños de poros grandes, baja carga de metal, etc., lo que resulta en áreas de baja densidad que probablemente tengan menor límite elástico y módulo elástico que las áreas circundantes del material metálico poroso. Las estructuras de flujo formadas con materiales metálicos porosos que tienen áreas de baja densidad pueden no ser capaces de soportar adecuadamente la membrana del electrolito cuando existe una presión diferencial alta en la celda electroquímica y pueden provocar la extrusión o ruptura de la membrana. Para evitar la formación de áreas débiles en la estructura de flujo, las áreas de baja densidad del material metálico poroso se colapsan en mayor medida, dando como resultado una matriz metálica porosa compacta que tiene un grosor no uniforme. En las realizaciones de ejemplo, como se muestra en la Figura 7, el proceso de compactación puede incluir colapsar las áreas de baja densidad en un material 50 metálico poroso con uno o más dispositivos 18 de compresión. La densidad relativa del material metálico puede variar desde aproximadamente 5% a aproximadamente 45% antes de compactación. Ejemplos del rango de densidad relativa incluyen, por ejemplo, desde aproximadamente 10% hasta aproximadamente 40%, desde aproximadamente 10%

hasta aproximadamente 35%, desde aproximadamente 10% hasta aproximadamente 30%, desde aproximadamente 10% hasta aproximadamente 25%, desde aproximadamente 10% hasta aproximadamente 20%, desde aproximadamente 15% hasta aproximadamente 40%, desde aproximadamente 15% hasta aproximadamente 35%, desde aproximadamente 15% hasta aproximadamente 30%, desde aproximadamente 15% hasta aproximadamente 25%, desde aproximadamente 20% hasta aproximadamente 40%, desde aproximadamente 20% hasta aproximadamente 35%, desde aproximadamente 20% hasta aproximadamente 30%, desde aproximadamente 25% a aproximadamente 40%, y desde aproximadamente 25% a aproximadamente 35%.

Como se describe con más detalle a continuación, el uno o más dispositivos 18 de compresión pueden proporcionar una presión generalmente uniforme al material 50 metálico poroso. Esto puede hacer que las áreas de baja densidad en el material 50 metálico poroso se colapsen en mayor medida, dando como resultado una matriz metálica porosa compactada que tiene un grosor no uniforme. Se puede aplicar un material de relleno conductor poroso a una superficie del material metálico poroso compactado para rellenar las áreas colapsadas y, por lo tanto, la matriz metálica porosa compactada puede tener una superficie lisa, generalmente de grosor uniforme, y un límite elástico y un módulo de elasticidad aproximadamente uniformes. El material 50 metálico poroso puede tener una resistencia mecánica mayor que aproximadamente 12.000 psi (82.74 MPa) y un módulo elástico de aproximadamente 500.000 psi (3.447 GPa) después de la compactación.

El uno o más dispositivos 18 de compresión pueden incluir, por ejemplo, cualquier dispositivo adecuado para compactar o comprimir material 50 metálico poroso. Por ejemplo, el uno o más dispositivos 18 de compresión pueden comprender uno o más rodillos, uno o más ladrillos o placas, una o más vejigas, o uno o más materiales configurados para aplicar alta presión. El uno o más dispositivos 18 de compresión pueden incluir dispositivos que tengan cumplimientos similares o diferentes. Los métodos adecuados para comprimir el material 50 metálico poroso con uno o más dispositivos de compresión pueden incluir, por ejemplo, estampado, calandrado o hidroformado.

En algunas realizaciones, el uno o más dispositivos 18 de compresión pueden incluir un primer rodillo 20 y un segundo rodillo 22. Uno o más rodillos 20, 22 pueden aplicar presión al material 50 metálico poroso a través de un proceso de calandrado. Por ejemplo, como se muestra en la Figura 7, el primer rodillo 20 puede entrar en contacto con una primera superficie 12 de material 50 metálico poroso y el segundo rodillo 22 puede contactar una segunda superficie 14 de material 50 metálico poroso, en el que la segunda superficie 14 es opuesta a la primera superficie 12. El primer y segundo rodillos 20, 22 pueden entrar en contacto con el material 50 metálico poroso sustancialmente de manera simultánea, de tal manera que el material 50 metálico poroso se comprime entre el primer y el segundo rodillo 20, 22. Como se muestra en la Figura 7, el primer rodillo 20 puede girar a lo largo del material 50 metálico poroso en una dirección opuesta a la rotación del segundo rodillo 22. Sin embargo, se contempla adicionalmente que el primero y segundo rodillos 20, 22 pueden girar a lo largo del material 50 metálico poroso en la misma dirección. El primer rodillo 20 y el segundo rodillo 22 pueden entrar en contacto con el material 50 metálico poroso a la misma velocidad o a diferentes velocidades.

En realizaciones seleccionadas, el primer rodillo 20 puede incluir un rodillo blando o compatible, y el segundo rodillo 22 puede incluir un material duro o desagradable. Por ejemplo, el primer rodillo 20 puede incluir polímeros de alto durómetro tales como, por ejemplo, poliuretano, polietileno y gomas. En algunas realizaciones, el primer rodillo 20 puede incluir una cubierta exterior suave o compatible, por ejemplo, un material de fieltro o elastómero que incluye poliuretano o goma. El segundo rodillo 22 puede incluir, por ejemplo, papel carbón, tela de carbón y materiales elastoméricos. En otra realización, el primero y segundo rodillos 20, 22 pueden incluir un material endurecido. El material endurecido puede incluir materiales que tienen altos valores de dureza, o materiales tratados para crear una superficie endurecida.

En algunas realizaciones, el primero y segundo rodillos 20, 22 pueden incluir placas planas duras o no flexibles, en lugar de rodillos cilíndricos. El material 50 metálico poroso puede comprimirse entre las placas. En otras realizaciones, el primero y segundo rodillos 20, 22 pueden incluir vejigas de hidroformación.

En otras realizaciones, el primero y segundo rodillos 20, 22 pueden aplicar presión al material 50 metálico poroso a través de un proceso de hidroformación. Por ejemplo, el primer rodillo 20 puede incluir fluido a alta presión inyectado en un molde, y el segundo rodillo 22 puede incluir un molde negativo. El fluido hidráulico se puede presurizar a un límite elástico deseado mayor que aquel del material metálico, por ejemplo, mayor de aproximadamente 12.000 psi (82.74 MPa). En algunas realizaciones, el fluido a alta presión puede inyectarse en una vejiga en lugar de un molde. El material 50 metálico poroso puede comprimirse entre la presión del primer rodillo 20 y el segundo rodillo 22. Por ejemplo, el material 50 metálico poroso se puede presionar a una presión mayor que el límite elástico deseada del material metálico, por ejemplo, mayor que aproximadamente 12.000 psi (82.74 MPa). Después de la compresión por uno o más dispositivos 18 de compresión, el material 50 metálico poroso puede incluir una densidad relativa del 35%. La rugosidad de la superficie del material 50 metálico poroso compactado puede variar entre aproximadamente 20 μin (0.51 μm) a aproximadamente 5 μin (0.13 μm). En algunas realizaciones, el material 50 metálico poroso puede incluir superficies con rugosidad variable después de la compresión por dispositivos 18 de compresión. Por ejemplo, después de la compresión, la primera superficie 12 puede incluir una superficie más lisa que la segunda superficie 14. Adicionalmente, el material 50 metálico poroso puede incluir un límite elástico de aproximadamente

12.000 psi (82.74 MPa) y un módulo de elasticidad de aproximadamente 500.000 psi (3.447 GPa) después de la compresión.

El primero y segundo rodillos 20, 22 pueden proporcionar una presión uniforme al material 50 metálico poroso suficiente para colapsar las áreas de baja densidad dentro del material metálico poroso. En algunas realizaciones, la presión uniforme puede proporcionar material 50 metálico poroso con una superficie variada o desigual. Por ejemplo, las áreas de baja densidad pueden colapsarse más que las áreas de mayor densidad del material 50 metálico poroso, de tal manera que las áreas de baja densidad pueden formar características 24 de superficie en una superficie exterior del material 50 metálico poroso. Como se muestra en la Figura 8, las características 24 de superficie pueden incluir desviaciones aleatorias naturales en la capa de la superficie externa, bolsillos, ranuras o hendiduras plegadas.

Se pueden aplicar uno o más rellenos 30 al material metálico poroso compactado para proporcionar una superficie exterior sustancialmente uniforme. Como se muestra en la Figura 8, el relleno 30 puede rellenar las características 24 de superficie y formar una superficie exterior sustancialmente lisa y plana. Una superficie exterior lisa y plana puede tener una superficie plana de menos de aproximadamente 0.0005 pulgadas (12.7 μm). En algunas realizaciones, como se muestra en la Figura 9, el relleno 30 puede formar una cubierta exterior sustancialmente lisa para el material metálico poroso compactado. La cubierta puede ser de aproximadamente 0.010 pulgadas (254 μm) a aproximadamente 0.001 pulgadas (25.4 μm) de grosor. Se contempla además que el grosor puede depender de la forma en que se deforma el material 50 metálico poroso en el proceso de compresión.

El relleno 30 se puede laminar sobre superficies de material 50 metálico poroso después del proceso de compactación. La laminación puede incluir calandrar, prensar o recubrir el material metálico poroso sobre el material 50 metálico poroso.

El relleno 30 puede ser poroso y de un material suficiente para soportar los dispositivos 18 de compresión y no ser empujado dentro del material 50 metálico poroso por el primer y segundo rodillo 20, 22. Dichos materiales pueden incluir materiales conductores tales como epoxi de grafito, negro de carbono, fibras de carbono, perlas de grafito o perlas de vidrio. El relleno 30 también puede funcionar como la MPL. En algunas realizaciones, el relleno 30 puede incluir un aglutinante 32, tal como epoxi de grafito, epoxi no conductor, NAFION®, TEFLON® o epoxi de grafito. Los aglutinantes 32 pueden aumentar la resistencia del material de relleno. El aglutinante 32 puede estar presente en el relleno 30 desde aproximadamente 100% v/v hasta aproximadamente 5% v/v. En una realización, el relleno 30 incluye una mezcla de negro de carbono y NAFION®. En otra realización, el relleno 30 incluye una mezcla de negro de carbono y TEFLON®. En otra realización más, tanto el relleno 30 como el aglutinante 32 incluyen epoxi de grafito.

Adicionalmente, el relleno 30 puede incluir uno o más aditivos, que incluyen formadores de poros, fibras y polvos. Los aditivos pueden estar presentes desde aproximadamente 95 v/v% hasta aproximadamente 0 v/v%. Los formadores de poros pueden incluir glicerol, PEG (polietilenglicol) o PVP (polivinilpirrolidona). Los formadores de poros se pueden hornear o disolver del material metálico poroso. La estructura de poros abiertos creada por los formadores de poros permite el paso de agua y gas hacia y desde los electrodos 7A, 7C.

En algunas realizaciones, como se muestra en la Figura 9, el relleno 30 se puede configurar para unir el material 50 metálico poroso con una placa 51 bipolar para formar una estructura de flujo completa. Por ejemplo, el aglutinante 32 en el relleno 30 puede unir el material 50 metálico poroso con la placa 51 bipolar colocada contra el material 50 metálico poroso.

Se contempla adicionalmente que el proceso de la presente divulgación puede incluir compresión repetida con uno o más dispositivos 18 de compresión. Por ejemplo, el material 50 metálico poroso se puede volver a comprimir con el primero y segundo rodillos 20, 22 después de la aplicación del relleno. Luego se puede aplicar un segundo relleno al material 50 metálico poroso, en el que el segundo relleno puede ser igual o diferente del relleno original.

Una estructura de flujo resultante producida por el método descrito puede incluir un grosor uniforme de aproximadamente 0.25 mm a aproximadamente 1 mm. Adicionalmente, la estructura de flujo puede comprender un límite elástico sustancialmente uniforme que varía de aproximadamente 12.000 psi (82.74 MPa) a aproximadamente 15.000 psi (103.4 MPa). Un módulo de elasticidad de la estructura de flujo puede variar desde aproximadamente 100.000 (0.689 GPa) a aproximadamente 500.000 (3.447 GPa).

Ejemplo: Uso de matrices metálicas porosas como estructuras de flujo en la compresión de hidrógeno electroquímica

El proceso de fabricación descrito en este documento se utilizó para fabricar las estructuras de flujo de una celda electroquímica PEM utilizada para la compresión de hidrógeno. Específicamente, las estructuras de flujo (una en cada lado del PEM) se fabricaron al compactar matrices metálicas altamente porosas para aumentar el límite elástico del material. El tamaño de poro promedio de las matrices metálicas porosas antes de la compactación fue de aproximadamente 400 μm . Después de la compactación, el tamaño promedio de los poros de las matrices metálicas fue del orden de 50-100 μm . Por lo menos una superficie de cada una de las matrices metálicas porosas compactadas se laminó con capas de material microporoso (MPL) que tienen un tamaño de poro del orden de

aproximadamente 0.5 μm a 10 μm para crear un gradiente de porosidad a través de las estructuras de flujo. Las estructuras de flujo se colocaron en la celda electroquímica con las superficies laminadas en contacto con la PEM. Se usó una membrana de 50 μm de PFSA (ácido perfluorosulfónico) como la PEM de la celda electroquímica.

- 5 La Figura 10 ilustra el rango de presión diferencial experimentado por la celda de compresión de hidrógeno electroquímica, midiéndose la presión diferencial como la diferencia entre la presión de hidrógeno de entrada y la presión de hidrógeno comprimido. La presión de hidrógeno en la entrada varió desde aproximadamente 0 hasta aproximadamente 25 psi (172.4 kPa) y la presión comprimida varió de aproximadamente 0 a aproximadamente 12.000 psi (82.74 MPa). Es decir, la celda electroquímica podía operar a presiones diferenciales superiores a
10 aproximadamente 12.000 psi (82.74 MPa) sin romper la membrana.

- La presente divulgación proporciona placas de campo de flujo que tienen una fuerza suficiente y uniforme para soportar y mantener adecuadamente el contacto con un MEA, y de ese modo evitar la ruptura o extrusión de una membrana de electrolito. Las placas de campo de flujo pueden compensar las áreas de baja densidad al tiempo que proporcionan una superficie exterior lisa y plana. Esto puede aumentar la eficiencia de una celda electroquímica y
15 evitar daños bajo un diferencial de alta presión de gas. Adicionalmente, las placas de campo de flujo de la presente divulgación pueden proporcionar un contacto eléctrico más uniforme entre el campo de flujo de baja presión y el electrodo, y mejorar de esta manera la eficiencia de la celda electroquímica.

- 20 Otras realizaciones de la invención serán evidentes para aquellos expertos en la técnica a partir de la consideración de la especificación y la práctica de la invención divulgada en el presente documento. Se pretende que la especificación y los ejemplos se consideren solo como ejemplos, con un verdadero alcance y espíritu de la invención que se indica en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar una estructura de flujo abierta y porosa para uso en una celda electroquímica, el método comprende:
 - 5 seleccionar un material (50) metálico poroso que tiene un primer volumen de vacío mayor de aproximadamente 70%, en el que el tamaño de poro promedio del material metálico poroso varía desde 10 μm a 1000 μm ; compactar el material (50) metálico poroso utilizando por lo menos una técnica mecánica reduciendo de esta manera el tamaño de poro promedio del material metálico poroso; y
 - 10 laminar por lo menos una capa de material microporoso sobre un lado del material metálico poroso compactado, en el que un tamaño de poro promedio de por lo menos una capa de material microporoso es más pequeño que un tamaño de poro promedio del material metálico poroso compactado.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el material metálico poroso compactado comprende un segundo volumen de vacío mayor de 55% y menor que el primer volumen de vacío.
3. El método de la reivindicación 1, en el que la relación de los tamaños de poro promedio de por lo menos una capa de material microporoso y el material metálico poroso compactado es menor de 0.5.
- 20 4. El método de la reivindicación 1, en el que el proceso de compactación aumenta el límite elástico del material (50) metálico poroso a igual a o mayor que una presión operativa prevista de una celda electroquímica.
5. El método de la reivindicación 1, en el que el material (50) metálico poroso comprende una espuma metálica o una frita metálica sinterizada.
- 25 6. El método de la reivindicación 1, en el que el material (50, 70) metálico poroso comprende dos o más distintas regiones (72, 74) con diferentes porosidades formadas al laminar juntos dos o más materiales (60, 65) metálicos porosos que tiene diferentes tamaños de poro.
- 30 7. Una estructura de flujo para uso en una celda electroquímica, que comprende:

un sustrato metálico poroso compactado que se puede obtener al seleccionar un material (50) metálico poroso que tiene un primer volumen de vacío mayor de aproximadamente 70%, en el que el tamaño de poro promedio del material metálico poroso varía desde 10 μm a 1000 μm ; y compactar el material (50) metálico poroso utilizando por lo menos una técnica mecánica reduciendo de esta manera el tamaño de poro promedio del material metálico poroso; y

35 por lo menos una capa de material microporoso laminado sobre un lado del sustrato metálico poroso compactado, en el que un tamaño de poro promedio de por lo menos una capa de material microporoso es más pequeño que un tamaño de poro promedio del sustrato metálico poroso compactado.
- 40 8. La estructura de flujo de la reivindicación 7, en la que el sustrato metálico poroso compactado comprende un volumen de vacío mayor de 55%.
9. La estructura de flujo de la reivindicación 7, en la que el sustrato metálico poroso compactado tiene un límite elástico mayor de 12.000 psi (82.74 MPa).
- 45 10. La estructura de flujo de la reivindicación 7, en la que un gradiente de porosidad se forma a través de la estructura de flujo al laminar una pluralidad de capas de material microporoso sobre el sustrato metálico poroso compactado, cada capa de material microporoso que tiene un tamaño de poro más pequeño que una capa inmediatamente precedente.
- 50 11. La estructura de flujo de la reivindicación 7, en la que el tamaño de poro de por lo menos una capa de material microporoso varía desde 0.5 μm a 10 μm .
- 55 12. La estructura de flujo de la reivindicación 7, en la que el sustrato (70) metálico poroso compactado comprende una región (74) de alta densidad y una región (72) de baja densidad, en la que la región de alta densidad tiene menor porosidad que la región de baja densidad; opcionalmente en la que la región de alta densidad tiene un mayor límite elástico que la región de baja densidad.
- 60 13. Una celda electroquímica para uso en operaciones de alta presión diferencial, que comprende:

un primer electrodo, un segundo electrodo, y una membrana de intercambio de protones dispuesta entre ellos;

una primera estructura de flujo que comprende un primer sustrato metálico poroso compactado que se puede obtener al seleccionar un material (50) metálico poroso que tiene un primer volumen de vacío mayor de aproximadamente 70%, en el que el tamaño de poro promedio del material metálico poroso varía desde 10 μm a 1000 μm ; y compactar el material (50) metálico poroso utilizando por lo menos una técnica mecánica reduciendo de
- 65

esta manera el tamaño de poro promedio del material metálico poroso, en el que la primera estructura de flujo está en comunicación fluida o directa con el primer electrodo; y una segunda estructura de flujo que comprende un segundo sustrato metálico poroso, en la que la segunda estructura de flujo está en comunicación fluida o directa con el segundo electrodo.

5 14. La celda electroquímica de la reivindicación 13, en la que por lo menos una de la primera y la segunda estructuras de flujo comprenden por lo menos una capa de material microporoso laminado sobre el sustrato metálico poroso; opcionalmente en el que un tamaño de poro promedio de por lo menos una capa de material microporoso es menor de un tamaño de poro promedio del sustrato metálico poroso compactado.

10 15. La celda electroquímica de la reivindicación 13, en la que por lo menos una de la primera y la segunda estructuras de flujo comprenden un gradiente de porosidad a lo largo de la estructura de flujo.

15 16. La celda electroquímica de la reivindicación 13, en la que la primera estructura de flujo se compacta a un mayor nivel de densidad que aquel de la segunda estructura de flujo.

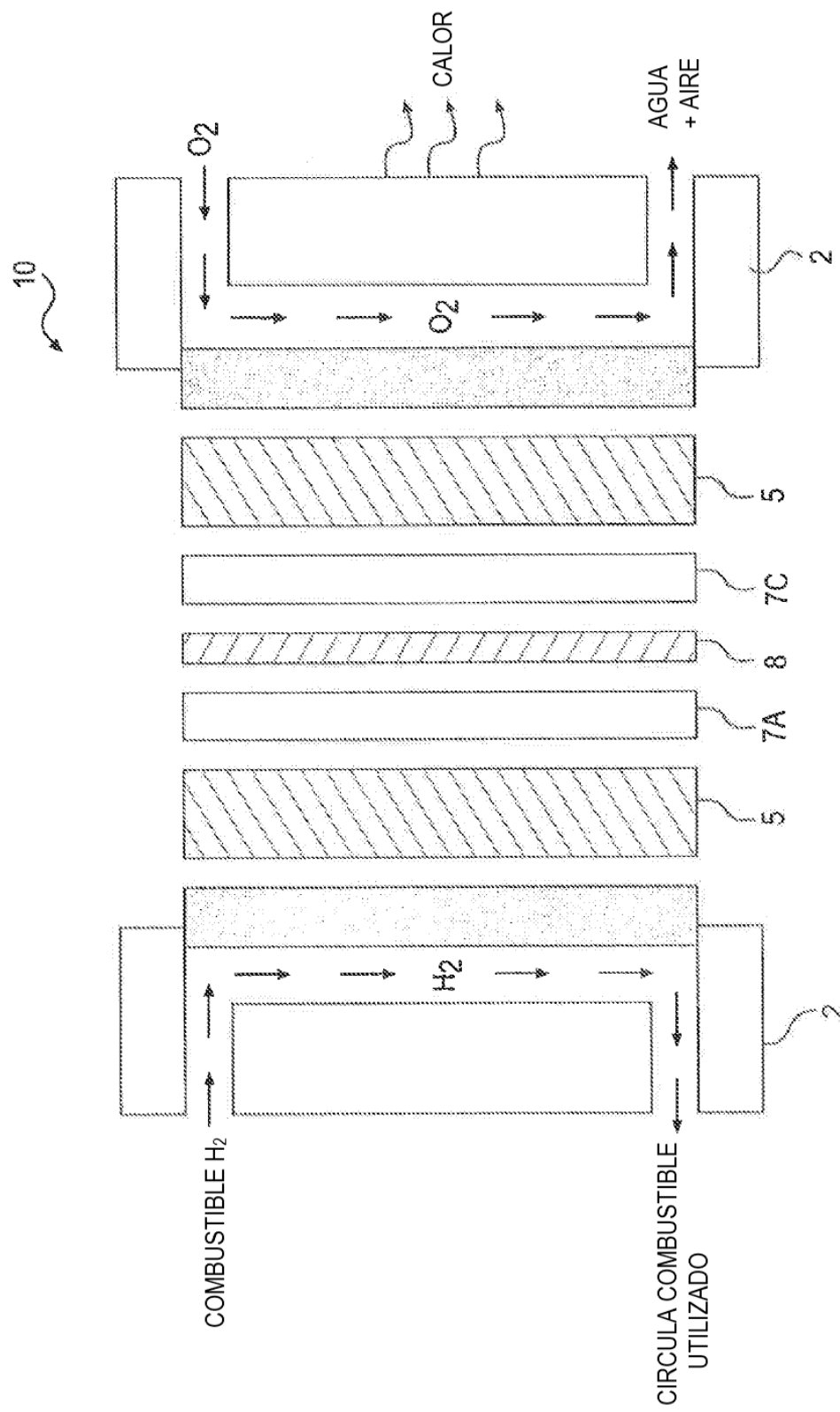


FIG. 1

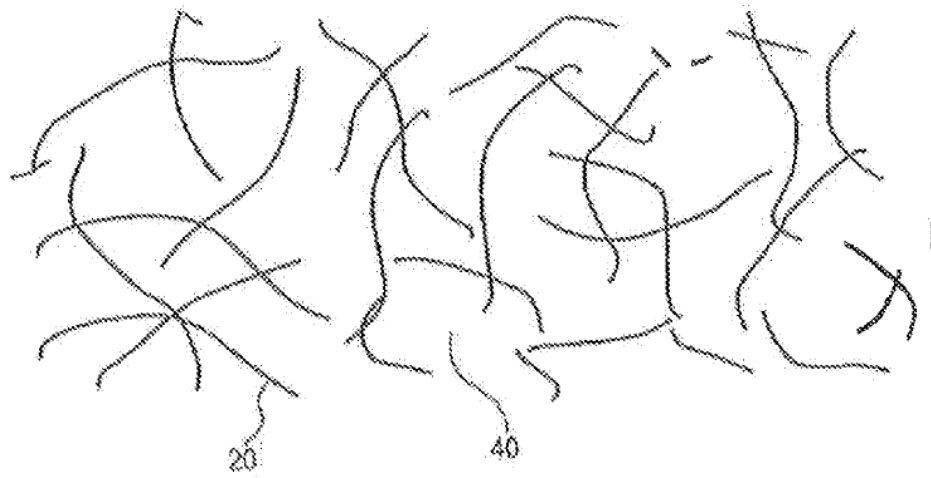
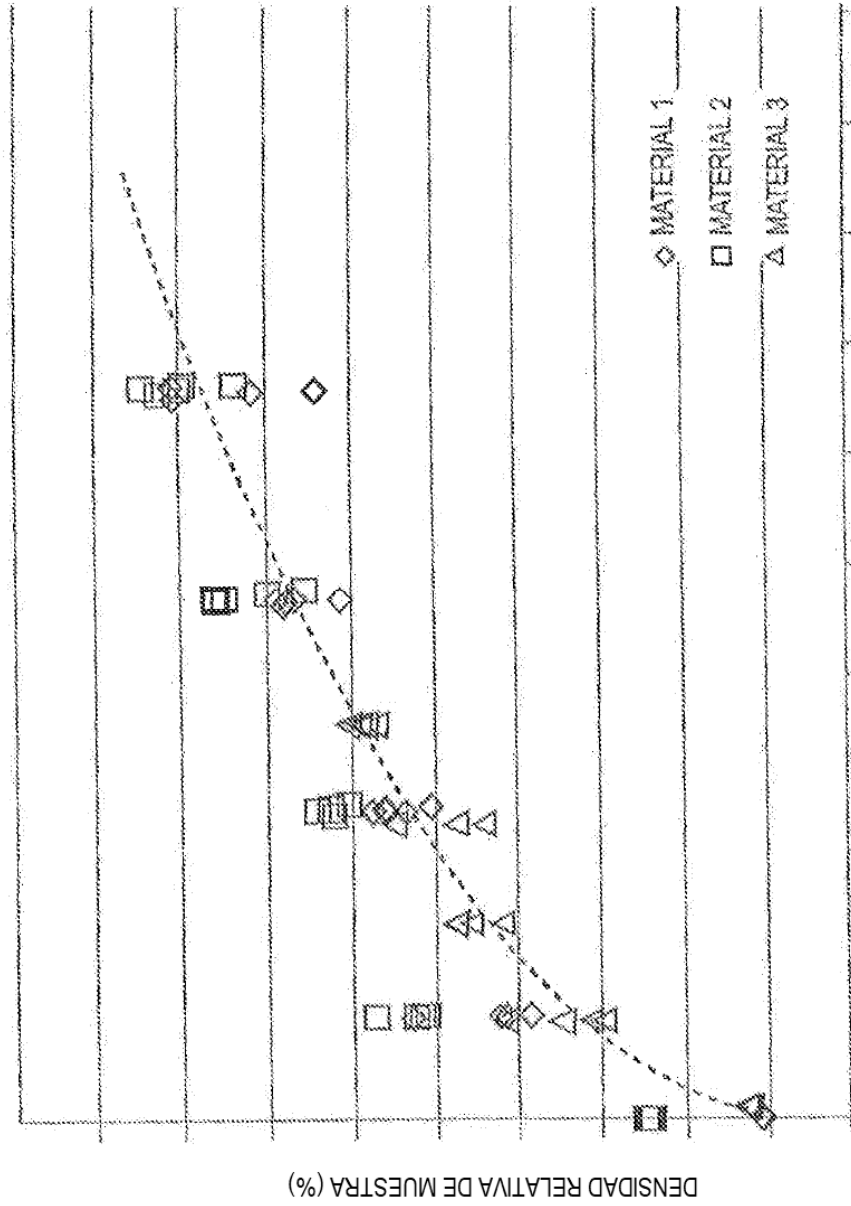
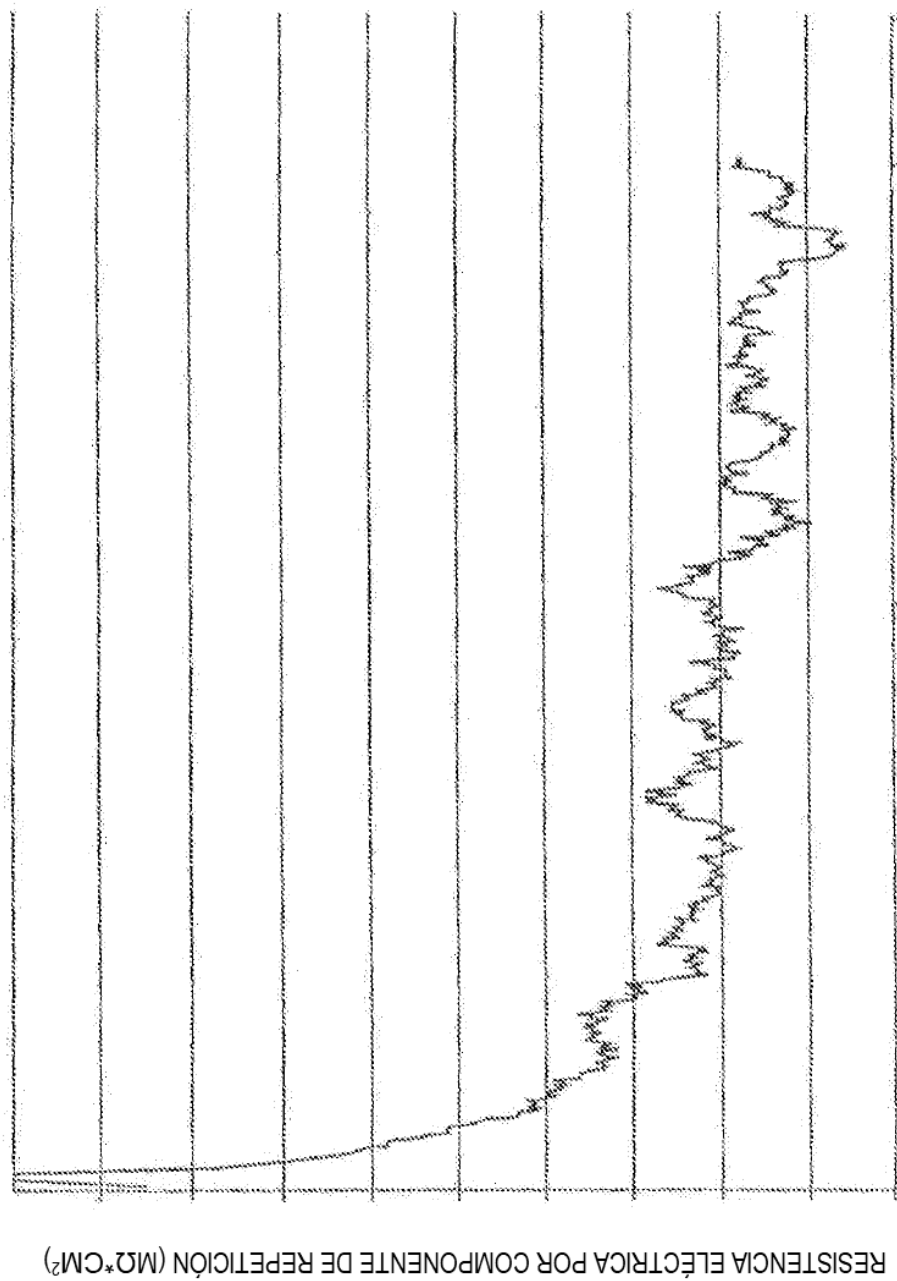


FIG. 2A



FIG. 2B





CARGA (KG/CM²)

FIG. 4

RESISTENCIA ELÉCTRICA POR COMPONENTE DE REPETICIÓN (MΩ*CM²)

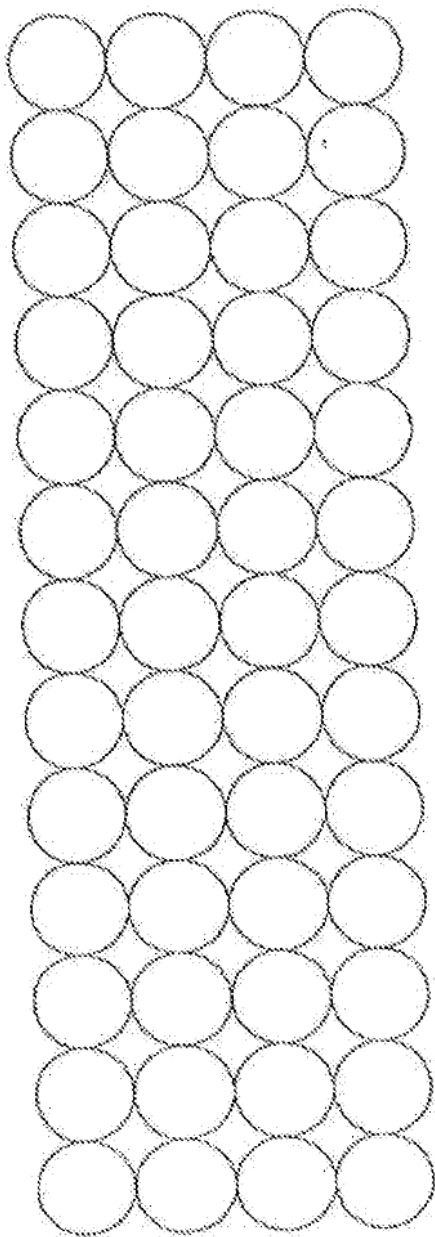


FIG. 5A

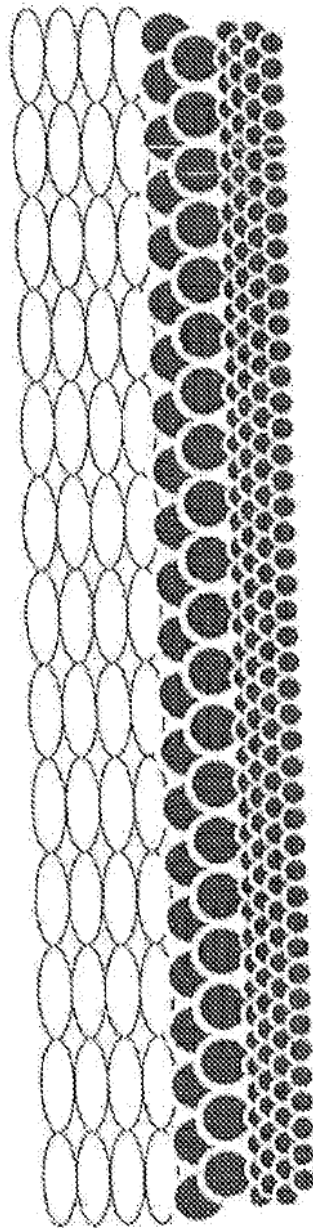


FIG. 5B

DESPUÉS DE LAMINACIÓN

ANTES DE LAMINACIÓN

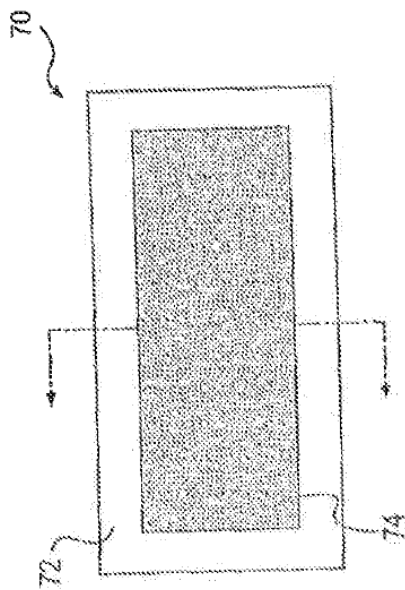


FIG. 6B

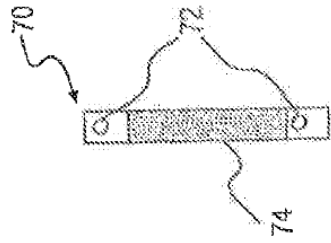


FIG. 6A

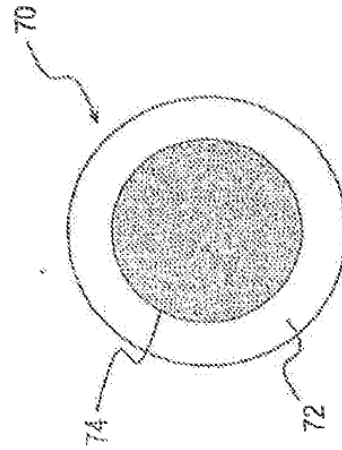
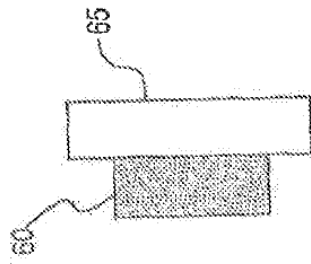


FIG. 6C

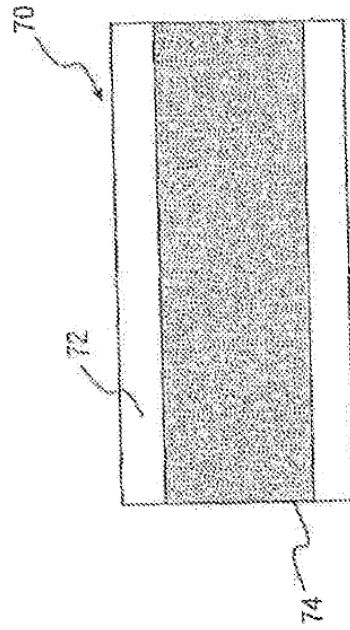


FIG. 6D

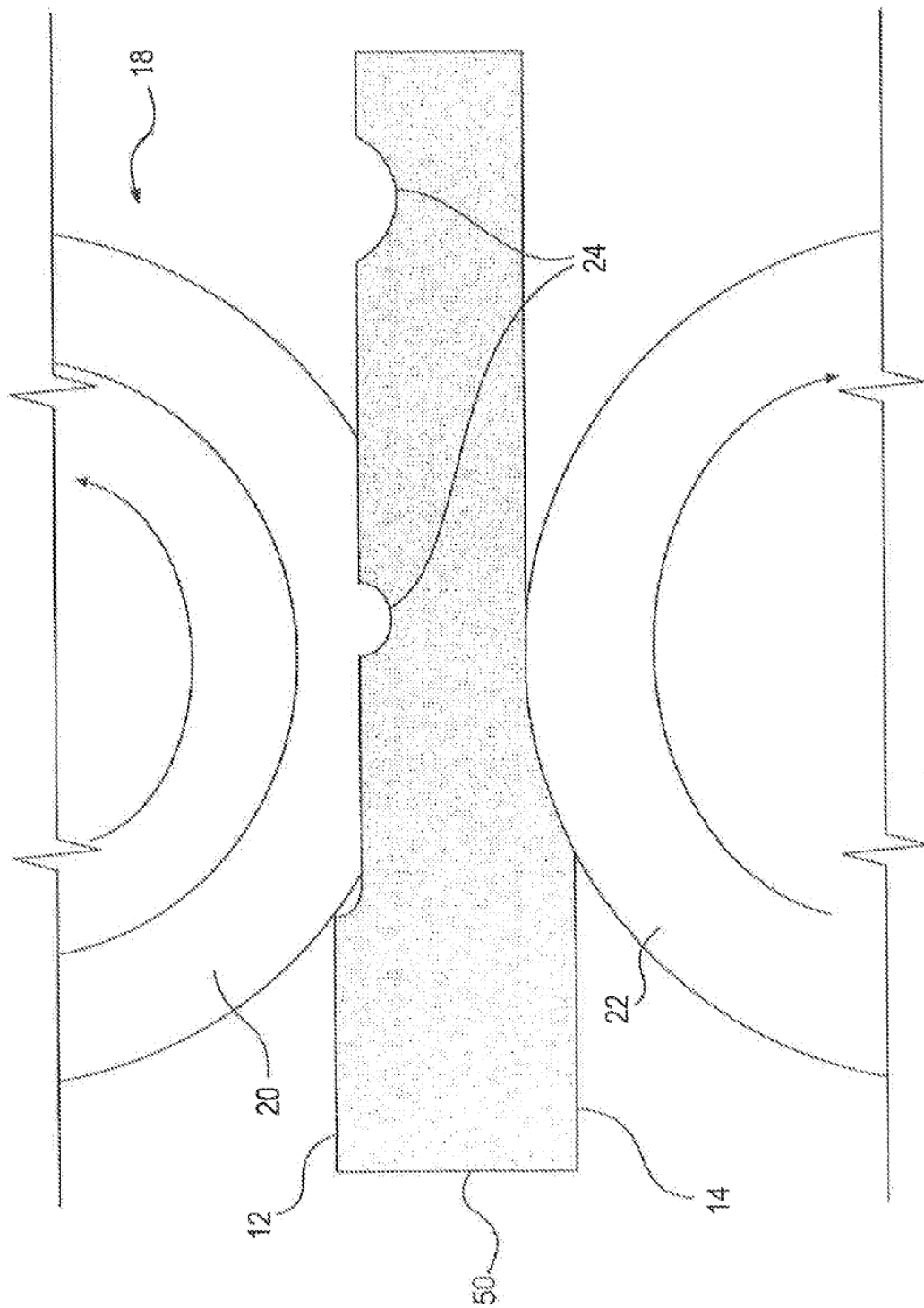


FIG. 7

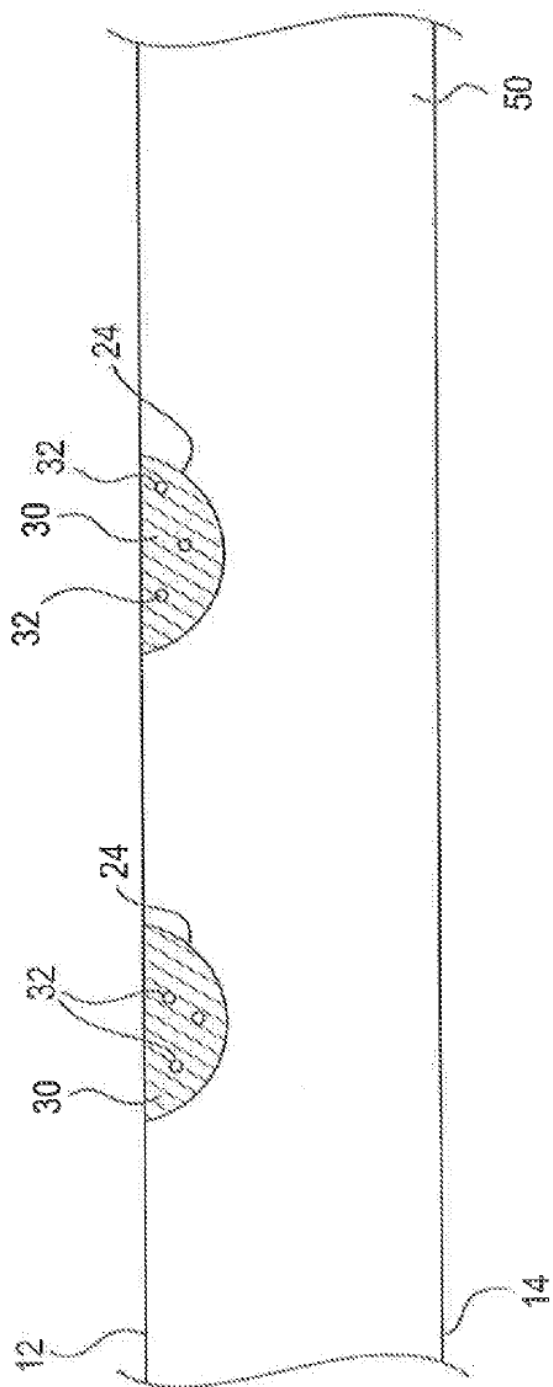


FIG. 8

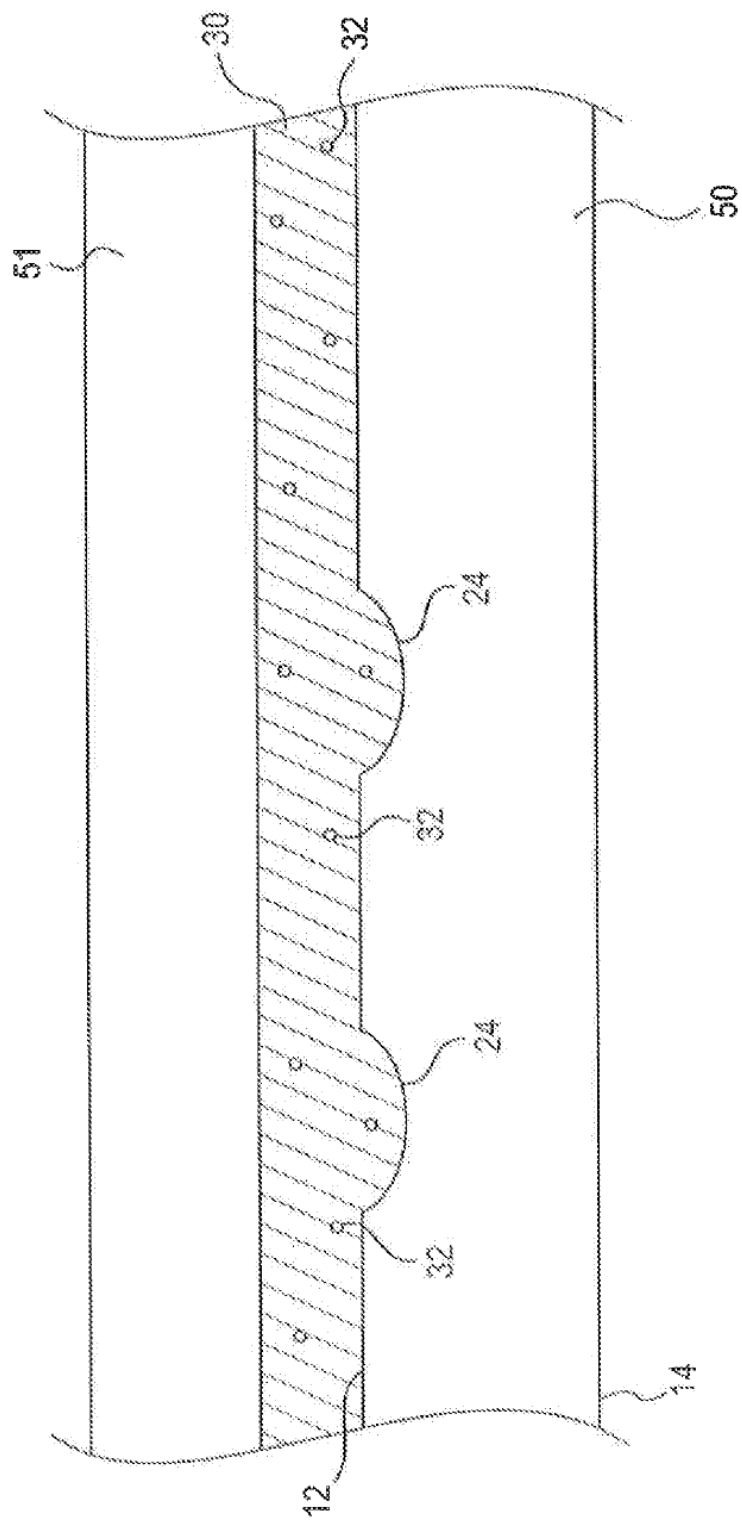


FIG. 9

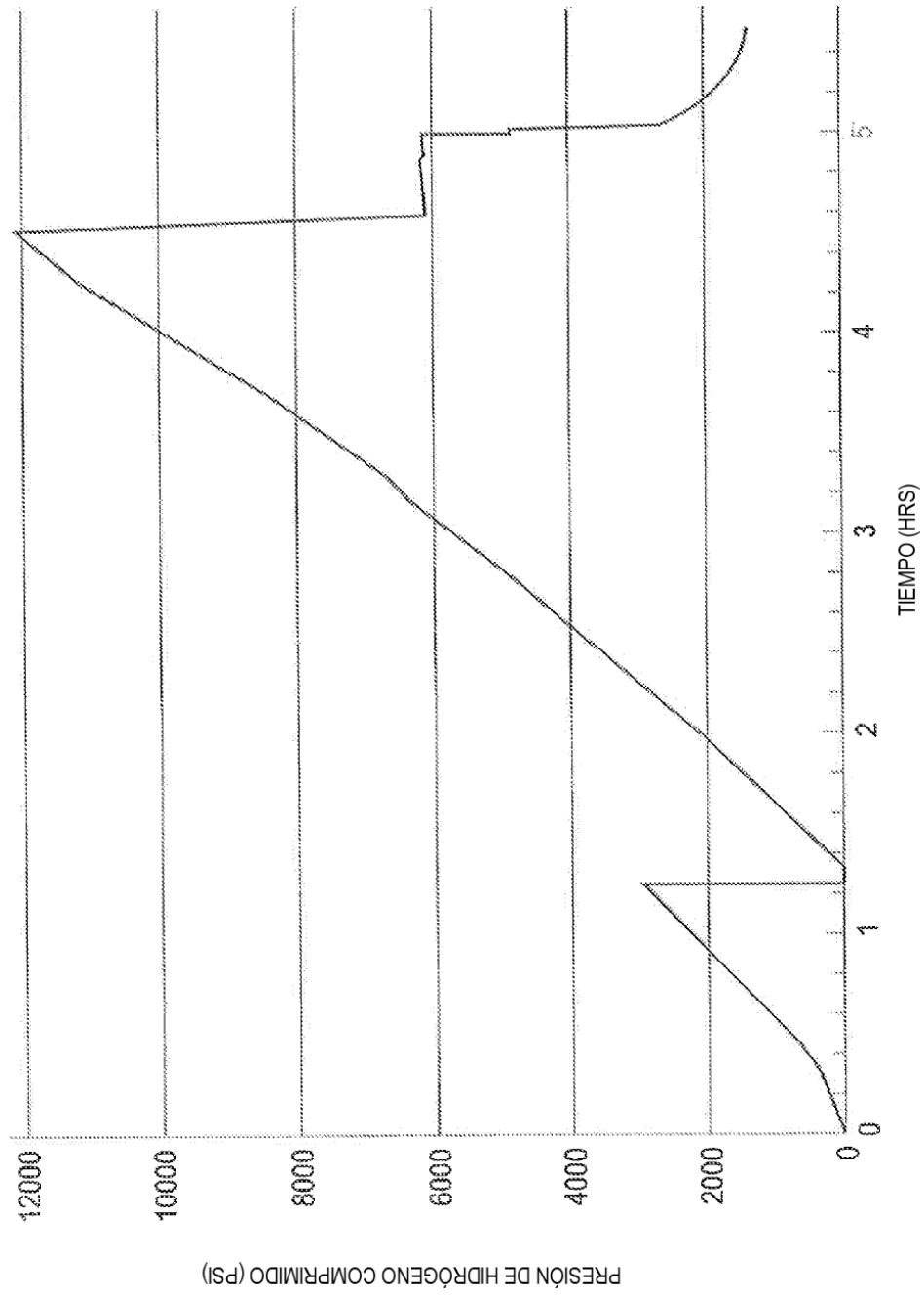


FIG. 10