



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 289 599**

51 Int. Cl.:

H01M 8/10 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

C25B 11/04 (2006.01)

C25B 11/03 (2006.01)

C25B 9/10 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04818399 .0**

86 Fecha de presentación : **12.11.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1692739**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **23.08.2006**

54

Título: **Estructuras para materiales de difusión de gas y método para su fabricación.**

30

Prioridad: **14.11.2003 US 520165 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2008

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2008

73

Titular/es: **BASF Fuel Cell GmbH
Industriepark Höchst
65926 Frankfurt, DE**

72

Inventor/es: **De Castro, Emory;
Tsou, Yu-Min;
Cayetano, María, Josefina;
Morse, Jeffrey, G.;
Schneider, Michael y
Deng, Hua**

74

Agente: **Zuazo Araluze, Alexander**

ES 2 289 599 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 para materiales de difusión de gas y método para su fabricación.

5 Campo de la invención

La invención se refiere a estructuras de difusión de gas tales como electrodos de difusión de gas y soportes de electrodos de difusión de gas para aplicaciones electroquímicas, y a métodos para producir las mismas.

10 Antecedentes

Las estructuras de difusión de gas se usan cada vez más en aplicaciones electroquímicas tales como pilas de combustible y electrolizadores, particularmente en aquellas aplicaciones que hacen uso de membranas de intercambio iónico como separadores y/o como electrolitos. Una estructura de difusión de gas (también llamada "difusor de gas") está compuesta normalmente por un tejido, que actúa como soporte, y por capas de recubrimiento aplicadas en uno o ambos lados del mismo. Las capas de recubrimiento tienen varias funciones, siendo la más importante proporcionar canales para el transporte de agua y gas y conducir la corriente eléctrica. Las capas de recubrimiento, especialmente las exteriores, también pueden tener funciones adicionales tales como catalizar una reacción electroquímica y/o proporcionar conducción iónica, particularmente cuando se usan en contacto directo con una membrana de intercambio iónico. Para la mayoría de las aplicaciones es deseable tener un tejido poroso conductor la corriente (tal como una tela de carbón, un papel de carbón o una malla metálica) recubierta con capas conductoras de corriente. También es deseable que los canales para el transporte de agua y gas sean canales separados, caracterizados por su diferente hidrofobicidad y porosidad.

En la técnica se sabe que los difusores de gas pueden estar dotados ventajosamente con dos capas diferentes, una capa de recubrimiento interior y una exterior, que tienen características diferentes: por ejemplo, el documento US 6.017.650 da a conocer el uso de difusores de gas sumamente hidrófobos recubiertos con capas catalíticas más hidrófilas para su uso en pilas de combustible de membrana. El documento US 6.103.077 da a conocer métodos para fabricar automáticamente tal tipo de electrodos de difusión de gas y soportes de electrodos con máquinas de recubrimiento industriales. En los documentos citados, las capas de recubrimiento están compuestas por mezclas de partículas de carbón y un aglutinante hidrófobo tal como PTFE, y los métodos para obtener una capa difusiva y una catalítica con características distintas comprenden el uso de cantidades relativas diferentes de carbón y materiales aglutinantes y/o el uso de dos tipos diferentes de carbón en las dos capas.

En la técnica también se conocen difusores de gas que tienen dos capas con diferente porosidad: por ejemplo, el documento DE 198 40 517 da a conocer una estructura bicapa que consiste en dos subestructuras con diferente porosidad. Sorprendentemente, la capa con mayor porosidad y permeabilidad al gas es la que está en contacto con la membrana, mientras que la capa menos porosa y permeable es la que está en contacto con el tejido. De hecho existe un entendimiento general de que un gradiente de porosidad deseable debería proporcionar una estructura menos permeable para la capa en contacto con la membrana, por ejemplo tal como se da a conocer para la capa catalítica del documento WO 00/38261. Aunque en tal caso no se obtiene el gradiente de porosidad en una estructura difusora de gas sino sólo en una capa hidrófila catalítica muy fina en contacto directo con una membrana de intercambio iónico, puede considerarse la enseñanza general de que es deseable una geometría menos porosa para el lado de una estructura de electrodo alimentada con gas que tiene que acoplarse a un electrolito de membrana como un conocimiento común en la técnica.

Tal tipo de estructuras de difusión de gas bicapa muestran rendimientos adecuados en la mayoría de las aplicaciones; sin embargo, hay algunas aplicaciones críticas en las que la arquitectura del difusor de gas de la técnica anterior no cumple los requisitos de transporte de gas y agua en un grado suficiente.

Aplicaciones particularmente críticas comprenden, por ejemplo, pilas de combustible de membrana que funcionan a una temperatura relativamente alta (cerca de o superior a 100°C) y electrolizadores de ácido clorhídrico acuoso despolarizados con oxígeno, especialmente si funcionan a alta densidad de corriente o si se despolarizan con aire u otras mezclas que contienen oxígeno empobrecido en lugar de oxígeno puro. En estos casos, no se logra el transporte de gas y la gestión de agua óptimos por medio de una estructura de difusión de gas bicapa sencilla.

La invención tiene el objeto de proporcionar una estructura de difusión de gas mejorada que permite superar las limitaciones e inconvenientes de la técnica anterior y una célula electroquímica que hace uso de la misma.

En otro aspecto, la invención tiene el objeto de proporcionar un método para producir una estructura de difusión de gas que supera las limitaciones e inconvenientes de la técnica anterior.

La invención

En un primer aspecto, la invención se refiere a un difusor de gas que comprende un recubrimiento multicapa sobre un tejido según la reivindicación independiente 1, estando dotado el recubrimiento con gradientes finos de porosidad e hidrofobicidad a través del espesor total. Por gradiente fino se hace referencia a una variación monótona y sustancialmente regular del parámetro relevante.

ES 2 289 599 T3

En otro aspecto, la invención se refiere a una célula electroquímica, por ejemplo una pila de combustible de membrana o una célula electrolítica, que comprende un difusor de gas según la reivindicación independiente 1.

5 En un aspecto final, la invención se refiere a un método para producir un difusor de gas dotado con un recubrimiento multicapa que tiene gradientes finos de porosidad e hidrofobicidad a través del espesor total.

Estos y otros aspectos serán evidentes para los expertos en la técnica a la vista de la siguiente descripción, cuyo único fin es ilustrar realizaciones representativas de la invención sin constituir una limitación de la misma.

10 Tal como se mencionó anteriormente, los electrodos de difusión de gas de la técnica anterior siempre se han representado como una estructura dual que realiza dos funciones separadas en dos regiones distintas: una región catalizada activa en contacto con la membrana, dirigida para facilitar una reacción de tres fases sobre las partículas de catalizador, que requiere una superficie de contacto extendida dotada con conducción iónica y electrónica y por tanto un carácter hidrófilo notable, y una región dirigida para la difusión del gas y dotada con un fuerte carácter hidrófobo para facilitar el transporte de gas a través de sus poros. Los inventores han hallado que es sorprendentemente ventajoso proporcionar, en lugar de esta etapa repentina de hidrofobicidad a través de la estructura de electrodo de difusión de gas, un gradiente fino de hidrofobicidad a través de la estructura completa de un difusor de gas. La estructura de difusor de gas todavía puede dotarse con una capa exterior activa o catalizada; sin embargo, en la realización más preferida las propiedades físicas de la capa catalizada no crean una discontinuidad brusca con el resto de la estructura, estando el gradiente hidrófobo bien establecido a través de la estructura total y extendiéndose también en la zona activada. Además, con el fin de aprovechar las propiedades completas de la presente invención, también deberá establecerse un gradiente fino de porosidad a través de la estructura de difusión de gas total, con poros mayores en las capas de recubrimiento en contacto directo con el tejido de soporte y poros menores en la superficie opuesta, que puede comprender una parte catalizada. En una realización alternativa, la estructura de difusión de gas de la invención está compuesta por una parte no catalizada que tiene gradientes de hidrofobicidad y porosidad finos en la dirección de su espesor, y por una parte catalizada superpuesta que tiene gradientes finos de porosidad e hidrofobicidad distintos en la dirección de su espesor. En los siguientes ejemplos, se mostrará que puede obtenerse el difusor de gas de la invención recubriendo su único lado de un tejido en múltiples pasos; sin embargo, también es posible obtener una estructura de difusión de gas con gradientes finos de hidrofobicidad y porosidad recubriendo ambos lados de un tejido en múltiples pasos, incrustando el tejido de soporte dentro de la estructura total. Existen varias formas posibles para lograr gradientes finos de hidrofobicidad y porosidad simultáneos en un tejido, pero no todas son compatibles con una producción industrial llevada a cabo con máquinas de recubrimiento automatizadas. Por estas razones, se describirán algunas realizaciones preferidas más adelante en el presente documento que representan los mejores modos de poner en práctica la invención. En una realización preferida, el difusor de gas de la invención está dotado con un recubrimiento que contiene partículas de carbón y de aglutinante. Las partículas de carbón se usan esencialmente para proporcionar conductividad eléctrica a la estructura; se entiende que pueden usarse otros tipos de partículas eléctricamente conductoras, por ejemplo partículas metálicas. Se usan aglutinantes para conferir propiedades estructurales al recubrimiento, y también pueden usarse ventajosamente para variar las propiedades hidrófobas/hidrófilas del recubrimiento. Para esta aplicación se prefieren los aglutinantes poliméricos, especialmente aglutinantes parcialmente fluorados o perfluorados tales como PTFE (que pueden conferir un carácter hidrófobo) o ácidos perfluorocarbónicos sulfonados tal como Nafion® (que puede conferir un carácter hidrófilo). En una realización preferida, los gradientes finos de hidrofobicidad y porosidad se logran simultáneamente proporcionando un recubrimiento multicapa en el que se varía sistemáticamente la razón en peso de partículas de carbón con respecto a partículas de aglutinante; por tanto un difusor de gas de la invención puede consistir en un número variable de recubrimientos individuales, normalmente desde 3 hasta 8. Cuanto mayor sea el número de recubrimientos, mejor será el difusor resultante en términos de estructura de gradiente fino. Sin embargo, por razones prácticas debe limitarse el número de recubrimientos, y de manera más importante mantenerse las características requeridas de permeabilidad al gas. En otra realización preferida, los gradientes finos de hidrofobicidad y porosidad se alcanzan simultáneamente proporcionando un recubrimiento multicapa en el que se varía sistemáticamente la razón en peso entre dos tipos diferentes de carbón, un carbón más hidrófobo tal como grafito o negro de acetileno y un carbón más hidrófilo tal como negro de humo. En otra realización preferida, se varían sistemáticamente tanto la razón en peso entre los dos tipos diferentes de carbón como la razón en peso de partículas de carbón con respecto a partículas de aglutinante. En otra realización preferida, se alcanzan simultáneamente los gradientes finos de hidrofobicidad y porosidad proporcionando un recubrimiento multicapa en el que se varía sistemáticamente la razón en peso entre dos tipos diferentes de aglutinantes, un carbón hidrófobo tal como PTFE y un aglutinante hidrófilo tal como Nafion®. Pueden combinarse de diversas maneras todas estas técnicas diferentes para lograr gradientes finos de hidrofobicidad y porosidad simultáneos. En cada una de las realizaciones mencionadas anteriormente, las partículas de carbón de los recubrimientos finales también pueden incluir un catalizador soportado sobre las mismas, por ejemplo un catalizador de metal noble que confiere de manera general propiedades hidrófilas (carbón catalizado). Esto es equivalente a tener un difusor de gas dotado con gradientes de hidrofobicidad y porosidad finos en la dirección de su espesor, dotado adicionalmente con una capa electrocatalítica colocada encima, en el que los gradientes de hidrofobicidad y porosidad finos también se extienden en tal capa electrocatalítica. Sin embargo, en una realización alternativa, pueden estar presentes distintos gradientes de hidrofobicidad y porosidad para la parte catalizada y no catalizada del difusor de gas de la invención. En una realización menos preferida, los gradientes finos de hidrofobicidad y porosidad pueden extenderse sólo en la parte no catalizada del difusor, y una parte catalizada superpuesta puede no estar dotada de ningún modo con gradientes finos.

En una realización preferida de la presente invención, el peso de aglutinante hidrófobo con respecto al carbón en cada capa está comprendido entre 0,1 y 2,3; cuando se usan dos tipos diferentes de carbón, la razón en peso entre

ES 2 289 599 T3

dichos dos tipos de carbón está normalmente comprendida entre 1:9 y 9:1. Sin embargo, pueden usarse más de dos tipos de carbón en la construcción del difusor de gas de la invención para lograr los gradientes finos de hidrofobicidad y porosidad requeridos.

5 En este contexto, la palabra “carbón” tiene un significado general, y puede designar o bien una partícula puramente carbonosa (carbón no catalizado) o bien una partícula carbonosa que soporta otras especies, por ejemplo un catalizador metálico o de óxido metálico (carbón catalizado).

10 Por ejemplo, los recubrimientos finales pueden comprender una pequeña cantidad de un carbón no catalizado hidrófobo, una cantidad superior de un primer carbón no catalizado hidrófilo y un segundo carbón catalizado hidrófilo caracterizado por una gran área de superficie.

15 De forma similar, puede lograrse un gradiente en la capa de electrodo recubriendo diferentes capas que comprenden diferentes carbones catalizados, en las que los recubrimientos finales comprenden carbones catalizados más hidrófilos que los recubrimientos anteriores.

20 Los metales nobles, y en particular los metales del grupo del platino, son los catalizadores más comunes en la estructura de electrodo de difusión de gas para la mayoría de las aplicaciones. Los metales nobles pueden estar presentes en su forma elemental o en forma de óxido, opcionalmente en una mezcla con otros metales u óxidos metálicos, especialmente metales de transición u óxidos metálicos tal como se conoce en la técnica.

25 Según el método de la invención, preferiblemente se producen difusores de gas dotados con gradientes finos de hidrofobicidad y porosidad recubriendo un tejido, preferiblemente un tejido conductor de corriente, con múltiples recubrimientos que tienen una composición variada sistemáticamente.

30 Por variada sistemáticamente se hace referencia a que se varía de una manera monótona, es decir siempre en disminución o siempre en aumento, al menos un parámetro tal como la razón de carbón con respecto a aglutinante o la razón entre dos partículas de carbón diferentes, incluso aunque la tasa de variación entre un recubrimiento y el siguiente puede que no sea constante.

La invención se explicará adicionalmente recurriendo a algunos, que no pretenden limitar el alcance de la misma.

Ejemplo 1

35 (Comparativo)

Se seleccionó una tela de carbón con una razón de urdimbre con respecto a material de relleno de unidad, con aproximadamente de 25 a 50 hilos por 0,0254 metros (1 pulgada), un contenido en carbón del 97-99% y un espesor promedio de 0,254 mm (10 mils) como tejido de soporte para todos los difusores de gas del ejemplo presente y de los siguientes. Se dispersaron por separado pesos apropiados de negro de acetileno Shawinigan (SAB) y de Pt al 20% sobre un catalizador Vulcan XC-72 con una bocina ultrasónica. Se mezclaron las dispersiones resultantes con una suspensión acuosa de PTFE para formar diferentes suspensiones de carbón/aglutinante, cuatro de las cuales consistían en SAB y PTFE, oscilando el contenido en PTFE desde el 60 hasta el 10% en peso, y consistiendo las tres restantes en Pt sobre negro de humo (Pt al 20% sobre Vulcan XC-72, denominado más adelante en el presente documento como “Pt al 20%/C”) y PTFE, oscilando el contenido en PTFE desde el 50 hasta el 10% en peso. Se aplicaron de manera secuencial a mano las siete suspensiones al tejido de carbón, con una etapa de secado en aire ambiente después de cada recubrimiento y un sinterizado final a 340°C durante 20 minutos. Se indica la composición y la carga específica de cada capa en la siguiente tabla:

50

Capa n°	Tipo de componente de carbón	% en peso de PTFE	Carga específica (mg/cm ²)
55 1	SAB	60	1,50
2	SAB	40	0,48
3	SAB	20	1,02
60 4	SAB	10	0,72
5	Pt al 20%/C	50	0,20
6	Pt al 20%/C	30	0,24
65 7	Pt al 20%/C	10	0,43

ES 2 289 599 T3

Se recubrió adicionalmente el electrodo de difusión de gas resultante con $0,71 \text{ mg/cm}^2$ de Nafion[®], a partir de una disolución hidroalcohólica al 5% en múltiples pasos, con un secado final en aire ambiente. Nafion es una marca registrada de DuPont, EE.UU. que indica una clase de materiales ionoméricos perfluorados sulfonados, tanto en forma de una membrana de intercambio iónico como de una suspensión hidroalcohólica (“Nafion líquido”).

Se ha comprobado la porosidad de la muestra resultante mediante porometría de flujo capilar, mediante la cual se tomaron cinco mediciones a través de la estructura de $100 \mu\text{m}$ (micras) de espesor, y resultó que el poro de flujo medio disminuyó de manera bastante regular desde $35 \mu\text{m}$ (valor a profundidad de $20 \mu\text{m}$) hasta $0,08 \mu\text{m}$ (profundidad de $100 \mu\text{m}$), tal como se muestra en la siguiente tabla (siendo el lado del gas $0 \mu\text{m}$ y siendo el lado catalizado $100 \mu\text{m}$):

Profundidad (μm)	Porosidad de flujo medio (μm)
20	35,7
40	9,73
60	0,831
80	0,112
100	0,083

La muestra anterior, identificada como “EX1”, es un ejemplo de electrodo de difusión de gas recubierto a mano que tiene una parte no catalizada dotada con un primer conjunto de gradientes finos de porosidad e hidrofobicidad y una parte catalizada dotada con un conjunto distinto de gradientes finos de porosidad e hidrofobicidad.

Contraejemplo 1

Se siguió el método descrito en el ejemplo 1 anterior, salvo que sólo se aplicaron dos suspensiones: se superpusieron cuatro recubrimientos de la suspensión usada para la capa 2 del ejemplo 1 (PTFE al 40%, SAB al 60%) hasta alcanzar una cobertura de $3,5 \text{ mg/cm}^2$; encima de estos, se aplicaron tres recubrimientos de una suspensión de catalizador soportado de negro de humo al 60% (Pt al 20%/C) y PTFE al 40%, hasta alcanzar una carga de $0,39 \text{ mg Pt/cm}^2$. Se sinterizó el electrodo de difusión de gas resultante como en el ejemplo anterior y se recubrió adicionalmente con $0,65 \text{ mg/cm}^2$ de Nafion, a partir de una disolución hidroalcohólica al 5% en múltiples pasos, con secado final en aire ambiente.

Se ha comprobado la porosidad de la muestra resultante mediante porometría de flujo capilar, mediante la cual se tomaron cuatro mediciones a través de la estructura de $80 \mu\text{m}$ (micras) de espesor, y el poro de flujo medio mostró un comportamiento constante en la parte no catalizada, con una disminución brusca que se presenta correspondiendo con la parte activada:

Profundidad (μm)	Porosidad de flujo medio (μm)
20	20,5
40	2,31
60	2,68
80	0,55

Esta muestra, identificada como “CE1”, es un ejemplo de electrodo de difusión de gas recubierto a mano bicapa libre de gradientes finos de porosidad e hidrofobicidad.

ES 2 289 599 T3

Ejemplo 2

Se siguió el método descrito en el ejemplo 1 anterior aplicando series de suspensiones de carbón/PTFE en las que se fijó la cantidad relativa de PTFE al 50% y se varió sistemáticamente la composición de carbón. Se usaron tres componentes de carbón diferentes, concretamente: el carbón SAB tal como en el ejemplo 1; negro de humo Vulcan XC-72 sencillo; Vulcan XC-72 (Pt al 20%/C) catalizado. Se indican la composición y carga específica de cada capa en la siguiente tabla:

Capa n°	Tipo de componente de carbón	% en peso de PTFE	Carga específica (mg/cm ²)
1	SAB	50	1,44
2	SAB/ Vulcan XC-72 3:1	50	0,56
3	SAB/ Vulcan XC-72 1:1	50	0,64
4	SAB/ Pt al 20%/C 1:1	50	0,72
5	SAB/ Pt al 20%/C 1:3	50	0,48
6	Pt al 20%/C	50	0,27

Se sinterizó el electrodo de difusión de gas resultante como en el ejemplo anterior y se recubrió adicionalmente con 0,73 mg/cm² de Nafion, a partir de una disolución hidroalcohólica al 5% en múltiples pasos, con secado final en aire ambiente.

Esta muestra, identificada como "EX2", es un ejemplo de electrodo de difusión de gas recubierto a mano dotado con gradientes finos de porosidad e hidrofobicidad a través del total de su espesor, incluyendo la parte catalizada.

Ejemplo 3

(Comparativo)

Se repitió el método descrito en el ejemplo 1 anterior, aplicando las siguientes capas:

Capa n°	Tipo de componente de carbón	% en peso de PTFE	Carga específica (mg/cm ²)
1	SAB	60	0,83
2	SAB	50	0,72
3	SAB	40	0,77
4	Pt al 20%/C	40	0,25
5	Pt al 20%/C	30	0,25

Se sinterizó el electrodo de difusión de gas resultante como en el ejemplo anterior y se recubrió adicionalmente con 0,73 mg/cm² de Nafion, a partir de una disolución hidroalcohólica al 5% en múltiples pasos, con un secado final en aire ambiente.

Esta muestra, identificada como "EX3", es otro ejemplo de electrodo de difusión de gas recubierto a mano dotado con gradientes finos de porosidad e hidrofobicidad a través del total de su espesor, incluyendo la parte catalizada.

Contraejemplo 2

Se preparó un electrodo equivalente al del contraejemplo 1, salvo que se empleó un recubrimiento por huecogrado automatizado y se eligió Pt al 30% sobre Vulcan XC-72 (Pt al 30%/C a continuación) como catalizador.

Se enrolló el tejido de tela de carbón por una cabeza de huecogrado de 12,7 mm de diámetro, 250 mm de largo que gira a 100 rpm, tal como se da a conocer en el ejemplo 57 del documento US 6.103.077. La cabeza de huecogrado tenía un patrón de 5,3 célula/cm a través de la superficie para ayudar en la absorción y distribución de la mezcla. En primer lugar se recubrió el tejido con una mezcla de SAB:PTFE a 1:1 en peso a una tasa de 2 m/min. Se aplicaron diversos recubrimientos con secado al aire entre recubrimientos, hasta alcanzar una carga de 4 mg/cm². Después, se aplicaron diversas capas de Pt al 30% sobre Vulcan XC-72 (en una mezcla a 1:1 con PTFE) a 1 m/min, con secado entre recubrimientos, hasta una carga final de 0,5 mg Pt/cm². Se sinterizó el ensamblaje final a 340°C durante

ES 2 289 599 T3

20 minutos y se recubrió con 0,68 mg/cm² de Nafion a partir de una disolución hidroalcohólica al 5% en múltiples pasos.

Esta muestra, identificada como "CE2", es un ejemplo de electrodo de difusión de gas recubierto a máquina libre de gradientes finos de porosidad e hidrofobicidad.

Ejemplo 4

(Comparativo)

Se preparó un electrodo siguiendo el método del contraejemplo 2 y haciendo uso del mismo equipamiento de recubrimiento por huecograbado. Se aplicaron las siguientes capas, en las que se recubrió la capa 1 por un lado del tejido (lado trasero) y las capas restantes por el lado opuesto:

Capa n°	Tipo de componente de carbón	% en peso de PTFE	Carga específica (mg/cm ²)
1	SAB	60	1,23
2	SAB	60	2,25
3	SAB	50	2,37
4	Pt al 30%/C	40	0,30
5	Pt al 30%/C	30	0,26

Se aplicó la capa 3 en dos recubrimientos, y las capas 4 y 5 en múltiples recubrimientos. Después de la aplicación de la capa 4, se cortó el electrodo en dos partes, sólo una de ellas se recubrió con la capa 5, se sinterizó y se recubrió con Nafion (0,73 mg/cm²) tal como en los ejemplos anteriores.

Se ha comprobado la porosidad de la muestra resultante mediante porometría de flujo capilar, mediante lo cual se tomaron cinco mediciones a través de la estructura de 100 μm (micras) de espesor, y resultó que el poro de flujo medio disminuyó de manera bastante regular del lado del gas al lado catalizado:

Profundidad (μm)	Porosidad de flujo medio (μm)
20	57,4
40	7,50
60	0,646
80	0,154
100	0,023

Esta muestra, identificada como "EX4", es un ejemplo de electrodo de difusión de gas recubierto a máquina dotado con gradientes finos de porosidad e hidrofobicidad a través del total de su espesor, incluyendo la parte catalizada.

Ejemplo 5

(Comparativo)

Se sinterizó la parte del electrodo del ejemplo 4 que no se recubrió con la capa 5 y se recubrió con Nafion (0,68 mg/cm²) tal como en los ejemplos anteriores. Su composición final fue por tanto como sigue:

Capa n°	Tipo de componente de carbón	% en peso de PTFE	Carga específica (mg/cm ²)
1	SAB	60	1,23
2	SAB	60	2,25
3	SAB	50	2,37
4	Pt al 30%/C	40	0,30

ES 2 289 599 T3

Esta muestra, identificada como "EX5", es un ejemplo de electrodo de difusión de gas recubierto a máquina dotado con gradientes finos de porosidad e hidrofobicidad a través del total de su espesor, incluyendo la parte catalizada. Sin embargo, tal parte catalizada es más delgada que en el ejemplo anterior y consiste en una única capa, cuya hidrofobicidad y porosidad concuerdan con los gradientes de hidrofobicidad y porosidad globales de la estructura total.

10 Ejemplo 6

(Comparativo)

Se repitió el método descrito en el ejemplo 1 aplicando tres capas no catalizadas y después dos recubrimientos catalíticos diferentes. Para los últimos, se emplearon dos carbones catalizados diferentes, concretamente Pt al 30% sobre Vulcan XC-72 de los dos ejemplos anteriores, y una aleación de Pt al 30%.Cr sobre Vulcan XC-72 (Pt:Cr 1:1 en base atómica). Se usó PTFE como aglutinante para el recubrimiento Pt al 30%/C, mientras que se usó Nafion® para la aleación Pt.Cr.

20

Capa n°	Tipo de componente de carbón	% en peso de aglutinante, tipo	Carga específica (mg/cm ²)
25 1	SAB	50, PTFE	1,75
2	SAB	40, PTFE	3,35
3	Pt al 30%/C	40, PTFE	0,25
30 4	PtCr al 30%/C	25, Nafion®	0,5

Después de formar la capa n° 3, se aplicó en múltiples pasos una primera capa de 0,3 mg/cm² de ionómero de Nafion® a partir de una disolución hidroalcohólica al 5%.

35

Después de aplicar la capa n° 3, se sinterizó el electrodo de difusión de gas resultante como en los ejemplos anteriores y se recubrió adicionalmente con 0,3 mg/cm² de Nafion, a partir de una disolución hidroalcohólica al 5% en múltiples pasos, con un secado final en aire ambiente.

40

Se ha comprobado la porosidad de la muestra resultante mediante porometría de flujo capilar, mediante lo cual se tomaron cuatro mediciones a través de la estructura de 80 μm (micras) de espesor, y el poro de flujo medio mostró un comportamiento constante a través del espesor total:

45

Profundidad (μm)	Poro de flujo medio (μm)
20	45,8
50 40	8,61
60	0,189
80	0,05

55

Esta muestra, identificada como "EX6", es un ejemplo de electrodo de difusión de gas recubierto a mano dotado con gradientes finos de porosidad e hidrofobicidad a través del total de su espesor, incluyendo la parte catalizada.

60

65

ES 2 289 599 T3

Ejemplo 7

Se caracterizaron las siete muestras resultantes de los cinco ejemplos anteriores y de los dos contraejemplos en una pila de combustible que funcionaba a 100°C a baja presión de hidrógeno y aire (1,5 bar). Para cada muestra, se obtuvieron dos electrodos idénticos, uno de los cuales se usó como ánodo y el otro, como cátodo. Se registró la densidad de corriente generada a dos valores de voltaje de célula fijos (0,7 y 0,5 V) tras dos días de funcionamiento estable y se notificaron en la siguiente tabla:

Muestra n°	Densidad de corriente a 0,7 V	Densidad de corriente a 0,5 V
EX1	6,8 kA/m ²	12,0 kA/m ²
CE1	5,0 kA/m ²	10,2 kA/m ²
EX2	6,4 kA/m ²	11,8 kA/m ²
EX3	6,8 kA/m ²	11,9 kA/m ²
CE2	5,4 kA/m ²	10,6 kA/m ²
EX4	7,8 kA/m ²	13,4 kA/m ²
EX5	6,9 kA/m ²	12,0 kA/m ²

Los electrodos de los ejemplos 1-5 tenían un rendimiento potenciado constante en comparación con los contraejemplos, independientemente del hecho de que estuvieran hechos a mano o recubiertos a máquina, e independientemente de que se usase el Pt al 20% o al 30% sobre negro de humo como catalizador. También se sometieron a prueba las tres muestras recubiertas a máquina a 70°C primero a baja presión de hidrógeno y aire (1,5 bar), luego a la misma presión después de cambiar la alimentación del cátodo a oxígeno puro, para obtener datos de “ganancia de oxígeno”. En otras palabras, se midieron los voltajes de las células a densidad de corriente fija bajo alimentación del cátodo de oxígeno y de aire, entonces se sustrajo el voltaje obtenido bajo aire del voltaje obtenido bajo oxígeno a cada densidad de corriente seleccionada. Se notifican tales datos en la tabla a continuación:

Muestra n°	Ganancia de O ₂ / 1 kA/m ²	Ganancia de O ₂ / 4 kA/m ²	Ganancia de O ₂ / 6 kA/m ²	Ganancia de O ₂ / 10 kA/m ²
CE2	29,1 mV	51,6 mV	61,7 mV	89,9 mV
EX4	26,0 mV	43,4 mV	51,0 mV	72,1 mV
EX5	30,7 mV	46,9 mV	56,3 mV	80,1 mV

En funcionamiento a 70°C, la ecuación $(2,303 RT/nF) \log(p_{O_2}[\text{oxígeno}]/p_{O_2}[\text{aire}])$ prevé una ganancia de oxígeno de 11,9 mV basándose en condiciones puramente termodinámicas. Este valor fija esencialmente el límite inferior esperado para la ganancia de oxígeno. La magnitud de la ganancia de oxígeno experimental puede atribuirse a la estructura del electrodo, en la que una disminución en la ganancia de oxígeno indica una mejora en el transporte de masa.

En la descripción y reivindicaciones de la presente solicitud, la palabra “comprender” y sus variaciones tales como “que comprende” y “comprende” no pretenden excluir la presencia de otros elementos o componentes adicionales.

REIVINDICACIONES

5 1. Difusor de gas para célula electroquímica de membrana que comprende un tejido y al menos un recubrimiento multicapa aplicado al mismo, teniendo dicho recubrimiento simultáneamente un gradiente fino de porosidad y un gradiente fino de hidrofobicidad establecidos a través de su espesor, comprendiendo dicho recubrimiento multicapa capas individuales que contienen partículas de carbón y aglutinante, **caracterizado** porque dichas partículas de carbón comprenden al menos un carbón más hidrófobo y un carbón más hidrófilo, obteniéndose dichos gradientes finos superponiendo capas individuales con diferentes razones en peso entre dicho carbón más hidrófobo y dicho carbón más hidrófilo.

10 2. Difusor de gas según la reivindicación 1, en el que dicho carbón más hidrófobo comprende un negro de acetileno o grafito y/o dicho carbón más hidrófilo comprende un negro de humo.

15 3. Electrodo de difusión de gas según una de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que se cataliza dicho al menos un carbón más hidrófilo.

20 4. Difusor de gas según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 3, en el que dichas partículas de aglutinante están hechas de un material polimérico opcionalmente fluorado.

25 5. Difusor de gas según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que tanto dicho gradiente fino de porosidad como dicho gradiente fino de hidrofobicidad disminuyen de manera monótona en la dirección desde la superficie en contacto con dicho tejido hasta la superficie opuesta.

6. Difusor de gas según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se obtienen dichos gradientes finos superponiendo capas individuales con diferentes razones en peso de aglutinante con respecto a carbón.

7. Difusor de gas según la reivindicación 6, en el que dicha razón en peso de aglutinante con respecto a carbón está comprendida entre 0,1 y 2,3.

30 8. Difusor de gas según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicha razón en peso entre dicho carbón más hidrófobo y dicho carbón más hidrófilo está comprendida entre 1:9 y 9:1.

35 9. Difusor de gas según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho recubrimiento multicapa comprende desde tres hasta ocho capas.

40 10. Difusor de gas según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una capa electrocatalítica adicional sobre la superficie opuesta al tejido.

11. Difusor de gas según la reivindicación 10, en el que dicho gradiente fino de porosidad y dicho gradiente fino de hidrofobicidad se extienden dentro de dicha capa electrocatalítica.

45 12. Difusor de gas según la reivindicación 10, en el que dicha capa electrocatalítica comprende metales u óxidos metálicos del grupo del platino o aleaciones de los mismos.

13. Célula electroquímica que comprende al menos un difusor de gas según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

50 14. Célula según la reivindicación 13, **caracterizada** por ser una pila de combustible de membrana o una célula de electrolisis de ácido clorhídrico.

55 15. Método para producir el difusor de gas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende aplicar múltiples recubrimientos de mezclas que contienen partículas de carbón y aglutinante hidrófobo a un tejido, aumentándose de manera monótona la razón en peso de aglutinante hidrófobo con respecto a carbón en cada recubrimiento posterior.

60 16. Método para producir el difusor de gas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende aplicar múltiples recubrimientos de mezclas que contienen partículas de carbón y aglutinante a un tejido, comprendiendo dichas partículas de carbón al menos un carbón más hidrófobo, opcionalmente negro de acetileno o grafito, y un carbón más hidrófilo, opcionalmente negro de humo, disminuyéndose de manera monótona la razón en peso entre dicho carbón más hidrófobo y dicho carbón más hidrófilo en cada recubrimiento posterior.

65 17. Método según la reivindicación 16, en el que al menos dicho carbón más hidrófilo es un carbón catalizado.

18. Método para producir el difusor de gas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende aplicar múltiples recubrimientos de mezclas que contienen partículas de carbón y aglutinante a un tejido, comprendiendo dichas partículas de aglutinante al menos un aglutinante más hidrófobo, opcionalmente un aglutinante perfluorado, y al menos un aglutinante más hidrófilo, opcionalmente un ácido perfluorocarbónico sulfonado.

ES 2 289 599 T3

19. Método según la reivindicación 15, en el que se lleva a cabo dicha aplicación de múltiples recubrimientos por medio de una máquina de recubrimiento automatizada, opcionalmente una máquina de recubrimiento por huecograbado.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65