

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 664**

21 Número de solicitud: 201230959

51 Int. Cl.:

C25B 9/10 (2006.01)

C25D 15/00 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

19.06.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

25.02.2013

Fecha de la concesión:

22.10.2013

45 Fecha de publicación de la concesión:

04.11.2013

73 Titular/es:

**CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS,
MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS
(CIEMAT)
Ciudad Universitaria de Madrid
Avenida Complutense 22
28040 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**MARTÍN FERNÁNDEZ, Antonio José y
MARTÍNEZ CHAPARRO, Antonio Alfonso**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

54 Título: **Método para la preparación de electrodos para pilas de combustible poliméricas**

57 Resumen:

Método para la preparación de electrodos para pilas de combustible poliméricas.

Celda electroquímica adecuada para la electrodeposición de un catalizador sobre un sustrato así como un procedimiento que emplea dicha celda.

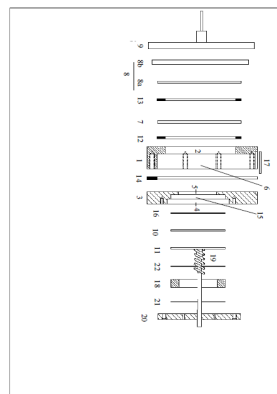


Fig. 1

ES 2 396 664 B1

DESCRIPCIÓN

Método para la preparación de electrodos para pilas de combustible poliméricas

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se encuadra dentro del campo de las pilas de combustible, y en particular se refiere a procedimientos que permiten la fabricación de electrodos destinados a su aplicación en pilas de combustible poliméricas, así como a celdas de depósito electroquímico.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las pilas de combustible son los dispositivos más eficientes que existen para la producción de electricidad a partir de hidrógeno. Su utilización generalizada en distintas aplicaciones, portátiles, móviles y estacionarias, permitirá el paso a una economía sostenible basada en el hidrógeno como combustible. Entre las distintas tecnologías de pila de combustible, las pilas de tipo PEMFC ("Proton Exchange Membrane Fuel Cells") están más cercanas a la comercialización y uso generalizado, por haber demostrado su viabilidad en muy diversas aplicaciones, como vehículos eléctricos (autobuses urbanos, transportadores de carga, coches), aplicaciones estacionarias y portátiles. Por ejemplo, los resultados de proyectos de demostración llevados a cabo en distintos lugares, dentro y fuera de España, muestran que los vehículos eléctricos propulsados por una pila de combustible alimentada con hidrógeno, combinada con algún elemento de potencia auxiliar como baterías o supercondensadores, funcionan con prestaciones similares (potencia, velocidad, autonomía, fiabilidad) a los vehículos tradicionales basados en motor de combustión interna, con la ventaja adicional de no emitir contaminantes.

Para el desarrollo y generalización de las pilas de combustible existen dos principales obstáculos, como son el coste de fabricación de la pila y su durabilidad. Ello se debe por un lado a que las pilas PEMFC, por funcionar a baja temperatura ($<80\text{ }^{\circ}\text{C}$), requieren de un catalizador para las reacciones electroquímicas que es platino. Este metal precioso es caro y escaso; se estima que su producción anual no sería suficiente para cubrir los requerimientos de pilas de combustible según el estado actual de la tecnología, que necesitan alrededor de $0,5$ a $1\text{ gPt}\cdot\text{kW}^{-1}$ en sus electrodos. Por otro lado, la durabilidad de las PEMFC está limitada por la reactividad del platino con su soporte de carbón, que la limita a unas 4000 h de funcionamiento en aplicaciones de automoción, aún por debajo de lo requerido para que sean competitivas con los vehículos actuales.

En las reacciones electroquímicas que tienen lugar en los electrodos de una pila PEMFC participan especies en fase gaseosa, normalmente oxígeno en el cátodo e hidrógeno en el ánodo, y en fase líquida, normalmente protones, sobre la partícula sólida de catalizador. Por ello se conocen como reacciones en tres fases (gas-líquido-sólido), y requieren que el electrodo tenga una estructura particular que permita su coexistencia a escala microscópica. Esto se consigue mediante los conocidos como *electrodos de difusión de gas*, integrados por una serie de capas microporosas, normalmente tres, que permiten la conducción eléctrica y transporte simultáneo de reactivos y productos líquidos y gaseosos: la capa difusora de gases (GDL), la capa microporosa y la capa de catalizador. La primera está constituida por una tela o papel de carbón de $0,5$ - 1 mm de espesor, la segunda es normalmente una capa de carbón microporoso como el negro de carbón de unos $0,1$ - $0,5\text{ mm}$, y la tercera es una capa más fina, de unos 5 - $30\text{ }\mu\text{m}$, de partículas de platino soportadas sobre negro de carbón.

Para la fabricación de estos electrodos normalmente se parte del sustrato (tela o papel de carbón) sobre el que se depositan sucesivamente las otras dos capas, de negro de carbón y de platino depositado sobre negro de carbón. Se utilizan para ello diferentes métodos, como son la impregnación o la aerografía. Estos métodos, si bien son sencillos, distribuyen el catalizador en forma aleatoria, lo que da lugar a que parte del platino depositado no sea activo por no quedar expuesto a los reactivos en la pila de combustible.

A la luz de los problemas existentes en el estado de la técnica, se hace necesario para el desarrollo de las pilas de combustible disponer de técnicas para fabricación de electrodos que permitan reducir la cantidad de platino necesaria, y aumentar su durabilidad, así como distribuir el catalizador de forma homogénea sobre toda la superficie del sustrato de manera que todo el catalizador depositado resulte activo. Es también de interés que estos métodos sean asequibles a gran escala, y puedan utilizarse para preparar electrodos con distintos tipos de catalizador, de actividad parecida a la del platino, pero con menor coste.

El método de depósito electroquímico para la preparación de láminas de metales es bien conocido, y se utiliza a nivel industrial en distintas aplicaciones: síntesis de materiales, refinamiento metalúrgico, recubrimientos, preparación de circuitos electrónicos, entre otros. Es un método que requiere poca inversión en equipamiento y normalmente se lleva a cabo a baja temperatura (por debajo de 80°C) y

presión ambiental. Su utilización para la preparación de electrodos para pilas de combustible se describe por Martín, E.J. y col. (*J. Power Sources*, 2009, 192, 14-20). El procedimiento allí descrito utiliza una celda electroquímica rectangular provista de tres electrodos: el sustrato sobre el que se depositará el catalizador, un contraelectrodo microporoso de platino como contraelectrodo y un electrodo de referencia basado en mercurio/sulfato mercurioso, efectuándose la electrodeposición en condiciones potencioestáticas mediante la aplicación de un programa que consiste en barridos de potencial o en pulsos de potencial utilizando una solución de hexacloroplatinato como electrolito. Se demuestra que con esta técnica se obtienen electrodos con menor carga de catalizador y una alta actividad de éste.

- 10 No obstante, es necesario el desarrollo de técnicas y/o dispositivos que permitan efectuar el proceso de electrodeposición de forma más eficaz, mejorando además la distribución del catalizador sobre la superficie del sustrato en el que se depositan.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

- 15 Los autores de la presente invención han desarrollado una celda electroquímica que permite realizar el proceso de electrodeposición, o de depósito electroquímico, de forma más eficaz y distribuyendo el catalizador de forma homogénea sobre la superficie del sustrato. Como ventaja adicional, dicha celda electroquímica permite el depósito de capas delgadas de diversos catalizadores.

- 20 El procedimiento de electrodeposición utilizando dicha celda electroquímica permite reducir de forma significativa la cantidad de platino necesaria, aumentando además su durabilidad.

- 25 Una de las principales características de la celda desarrollada es la incorporación de una membrana conductora de iones con baja resistividad eléctrica que evita que los gases generados en el electrolito en contacto con el contraelectrodo lleguen al sustrato de depósito, evitando así reacciones paralelas a las de electrodeposición que disminuyen la eficiencia faradaica de dicho proceso y provocan una interferencia en las propiedades del catalizador depositado.

- 30 Otra característica adicional de la celda es que permite el control de la atmósfera en la parte exterior del sustrato, dado que al tratarse de un sustrato de papel o tela, tiene alta permeabilidad al oxígeno ambiental, el cual puede por esta vía llegar a la interfase del sustrato con el electrolito y provocar reacciones paralelas.

- 35 Esta celda electroquímica tiene la ventaja adicional de poder ser empleada no sólo para efectuar la reacción de electrodeposición, sino también como celda para el estudio o ensayo de los electrodos en atmósfera controlada, dado que en la misma celda se puede preparar el electrodo, efectuar los post-tratamientos electroquímicos y/o químicos que pudieran ser necesarios, y llevarse a cabo los primeros ensayos de caracterización: medida del área de platino electrodepositado y de la actividad para la reducción de oxígeno.

- Así, un primer aspecto de la presente invención lo constituye una celda electroquímica adecuada para la electrodeposición de un catalizador sobre un sustrato, donde dicha celda electroquímica comprende:

- 45 - una primera cámara adaptada para albergar un electrolito, donde dicha cámara se encuentra limitada al menos por dos paredes paralelas, donde:
 - una primera pared comprende:
 - un sustrato que comprende una cara interior y una cara exterior, donde la cara exterior comprende una capa difusora de gases y la cara interior comprende una capa microporosa;
 - 50 - un primer contacto eléctrico ubicado en contacto con la cara exterior del sustrato; donde la cara exterior del sustrato y el primer contacto eléctrico se encuentran ubicados en el interior de una segunda cámara que comprende al menos dos conductos para la entrada y salida de gases, adecuada para permitir el control de la atmósfera en la parte exterior del sustrato,
 - 55 una segunda pared comprende:
 - un contraelectrodo que comprende una cara interior y una cara exterior,
 - un segundo contacto eléctrico ubicado en contacto con la cara exterior del contraelectrodo;
 - 60 - una membrana conductora de iones e impermeable al paso de gases ubicada en el interior de la cámara separando a ésta en dos subcámaras, una primera subcámara en contacto con la cara interior del sustrato y una segunda subcámara en contacto con la cara interior del contraelectrodo;
- donde el sustrato, la membrana y el contraelectrodo se encuentran ubicados en disposición paralela.

65

Además, dicha celda puede disponer de unos dispositivos o medios flexibles que permiten presionar el primer contacto eléctrico sobre la cara opuesta del sustrato, favoreciendo así el contacto homogéneo entre ellos y aislando dicha cara posterior del electrodo del líquido electrolito, aspectos esenciales para conseguir depósitos homogéneos en áreas extensas.

5

En una realización particular, la celda electroquímica comprende:

- una carcasa en forma de paralelepípedo abierto al menos en una de sus caras, donde la cara opuesta a la cara abierta comprende una primera ventana;
- un bloque de cierre adaptado para cubrir la cara abierta de la carcasa, donde dicho bloque de cierre comprende un cajeadado dispuesto en la cara exterior y, una segunda ventana pasante dispuesta en el fondo del cajeadado, de tal modo que la cara del bloque de cierre con la segunda ventana pasante es la cara adaptada para cubrir la cara abierta de la carcasa, donde:
- la carcasa y el bloque de cierre, se encuentran unidos definiendo en su interior la primera subcámara en contacto con la cara interior del sustrato,
- la primera ventana de la carcasa está cerrada exteriormente por un conjunto que comprende de forma consecutiva la membrana, el contraelectrodo y el segundo contacto eléctrico, de manera que la membrana y el contraelectrodo están distanciados entre sí dando lugar a la segunda subcámara que está en contacto con la cara interior del contraelectrodo,
- el cajeadado del bloque de cierre alberga el sustrato y el primer contacto eléctrico, siendo la cara interior del sustrato la que está en contacto con la segunda ventana pasante, donde dicho cajeadado se encuentra cerrado por la cara exterior del bloque de cierre mediante una tapa hermética, de manera que en el interior de dicho cajeadado se forma la segunda cámara en la que quedan alojados la cara exterior del sustrato y el primer contacto eléctrico.

25

Un aspecto adicional de la presente invención lo constituye un procedimiento para la preparación de un electrodo, donde dicho procedimiento comprende el depósito de un catalizador sobre un sustrato mediante la técnica de electrodeposición, donde el sustrato es un sustrato hidrofobizado que comprende una capa de carbón microporosa, caracterizado porque la electrodeposición se realiza en una celda electroquímica como se ha definido previamente, y donde dicho procedimiento comprende además:

30

previamente a la electrodeposición, recubrir la capa de carbón microporosa con una capa microporosa que comprende una mezcla de negro de carbono y un ionómero, y someter el sustrato a un proceso de activación adecuado para dotar a la cara recubierta de conductividad iónica e hidrófila, donde dicho proceso de activación se realiza por vía química, electroquímica o una combinación de ambas;

35

y/o

posteriormente a la electrodeposición, someter el electrodo obtenido a un tratamiento seleccionado entre un tratamiento térmico, un tratamiento electroquímico y una combinación de los mismos, donde el tratamiento electroquímico comprende someter el electrodo a un ciclado electroquímico en ácido sulfúrico a velocidades de barrido y límites de barrido controlados hasta obtener una respuesta estable de la intensidad entre dos barridos consecutivos y el tratamiento térmico comprende someter el electrodo a una etapa de calentamiento a una temperatura comprendida entre 100°C y 150°C en atmósfera húmeda.

45

Otro aspecto de la invención se dirige a un banco de ensayos para la caracterización y medida de la actividad catalítica de un electrodo, donde dicho banco de ensayos comprende:

50

- una celda electroquímica tal como se ha definido previamente, en donde el sustrato se sustituye por el electrodo a ensayar,
- un electrolito inerte, y
- una fuente de electricidad o potencióstato/galvanostato capaz de controlar y registrar el potencial electroquímico del electrodo y la intensidad de corriente en la celda.

55

Un último aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la selección de un electrodo apto para su utilización en una pila de combustible, donde dicho procedimiento comprende:

60

- depositar el electrodo en un banco de ensayos como se ha definido previamente, en el lugar destinado a alojar el sustrato;
 - llenar con un electrolito inerte y conductor de iones la cámara adaptada para albergar el electrolito;
 - suministrar oxígeno o aire a la parte exterior del electrodo a través del conducto de entrada de gases de la segunda cámara;
 - aplicar un potencial electroquímico adecuado entre el electrodo y un electrodo de referencia; y
 - verificar si se produce paso de corriente eléctrica debida a la reducción de oxígeno,
- donde la producción de dicha corriente eléctrica es el indicativo de que el electrodo es apto para su utilización en una pila de combustible.

65

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 corresponde con una vista lateral del montaje de la celda de electrodepósito.

- 5 La Figura 2 corresponde con una curva de polarización de monocelda PEMFC con catalizador Pt-WO₃ electrodepositado en el cátodo.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- 10 En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una celda electroquímica que permite efectuar el depósito de un catalizador sobre un sustrato mediante la técnica de electrodeposición.

15 Dicha celda electroquímica comprende una cámara adaptada para albergar un electrolito y una membrana conductora de iones e impermeable al paso de gases ubicada en el interior de dicha cámara, de manera que la membrana separa la cámara en dos subcámaras.

20 La cámara se encuentra limitada al menos por dos paredes paralelas. La primera pared comprende un sustrato, que comprende a su vez una cara interior y una cara exterior, y un primer contacto eléctrico ubicado en contacto con la cara exterior del sustrato. Por su parte, la segunda pared comprende un contraelectrodo, que comprende a su vez una cara interior y una cara exterior, y un segundo contacto eléctrico ubicado en contacto con la cara exterior del contraelectrodo.

25 La disposición de los distintos elementos hace que la membrana separe la cámara en dos subcámaras: una primera subcámara que queda en contacto con la cara interior del sustrato y una segunda subcámara que queda en contacto con la cara interior del contraelectrodo.

30 La cara exterior del sustrato y el primer contacto eléctrico se encuentran ubicados en el interior de una segunda cámara que comprende, al menos, dos conductos para entrada y salida de gases, respectivamente. Esto permite controlar la composición de la atmósfera en la cara exterior del sustrato, evitando que el oxígeno ambiental llegue a dicho sustrato.

35 El sustrato empleado en dicha celda es un sustrato convencional para electrodos de difusión de gas, que comprende en su cara exterior una capa difusora de gases y en su cara interior una capa microporosa, que permiten la conducción eléctrica y transporte simultaneo de reactivos y productos líquidos y gaseosos.

40 Dicha capa difusora de gases comprende, de forma preferente, una tela o papel de carbón con un espesor de entre 0.5 y 1 mm. En una realización preferente, la capa difusora de gases está impregnada con un agente hidrófobo.

45 Por su parte, la capa microporosa es una capa de un material que comprende poros de tamaño micro y nanométrico. De forma preferente, es una capa de carbón microporoso, tal como el negro de carbón, y tiene un espesor de entre 0.1 y 0.5 mm. En una realización preferente, esta capa microporosa también está impregnada con un agente hidrófobo.

50 La capa microporosa se deposita sobre la capa difusora de gases, de manera que sobre dicha capa microporosa se deposita un catalizador durante el proceso de electrodeposición. El depósito de la capa microporosa se puede efectuar mediante técnicas tales como aerografía o electropulverización, ampliamente conocidas en el estado de la técnica.

55 En una realización particular, el sustrato es de forma cuadrada con una superficie que oscila entre 1x1 cm² y 10x10 cm², de forma más preferente la superficie está comprendida entre 3x3 y 6x6 cm², aún más preferentemente entre 4x4 y 5x5 cm². Dimensiones superiores pueden dificultar la obtención de un depósito de catalizador homogéneo, mientras que dimensiones inferiores pueden provocar el denominado "efecto de bordes" que también conlleva la dificultad de obtener un depósito homogéneo.

El mencionado sustrato se encuentra unido por su cara exterior, es decir, por la capa difusora de gases, a un primer contacto eléctrico que permite la conducción eléctrica a un circuito externo.

60 En una realización preferente, dicho primer contacto eléctrico presenta las mismas dimensiones que el sustrato. También de forma preferente, dicho primer contacto eléctrico es una lámina de cobre.

65 En una realización preferente, la segunda cámara en la que quedan alojados la cara exterior del sustrato y el primer contacto eléctrico comprende una tapa que permite el cierre de dicha cámara. La mencionada tapa comprende los, al menos, dos conductos para la entrada y salida de gases. Dichos conductos pueden ser dos orificios de entre 1 y 3 mm de diámetro con racoraje estándar.

Por su parte, el contraelectrodo de la celda electroquímica de la invención es un electrodo sobre cuya superficie se encuentra depositado un catalizador con un área electroquímica por unidad de área geométrica superior a la del sustrato. El contraelectrodo debe ser estanco y estable. De forma preferente, dicho contraelectrodo comprende una placa de grafito en contacto con un electrodo de tela o papel de carbón sobre cuya cara interior se encuentra depositado platino como catalizador.

En una forma de realización preferente, el contraelectrodo tiene dimensiones geométricas algo mayores que las del sustrato a depositar, más preferentemente tiene unas dimensiones de entre 5-15% mayores que las de dicho sustrato, y se encuentra dispuesto de forma centrada con respecto a dicho sustrato. Es decir, en su ubicación todas sus caras sobresalen la misma distancia con respecto a las caras del sustrato.

Dicho contraelectrodo se encuentra unido en su cara exterior a un segundo contacto eléctrico que permite la conducción eléctrica a un circuito externo. En una realización preferente, dicho segundo contacto eléctrico presenta las mismas dimensiones que el contraelectrodo. También de forma preferente, dicho segundo contacto eléctrico es una lámina de cobre.

La celda electroquímica de la invención se caracteriza porque comprende una membrana conductora de iones con baja resistividad eléctrica e hidrófila, pero impermeable al paso de gases, ubicada entre el sustrato y el contraelectrodo, donde dicha membrana separa la primera subcámara en contacto con el sustrato de la segunda subcámara en contacto con el contraelectrodo. La presencia de esta membrana evita que los gases generados en el electrolito en contacto con el contraelectrodo lleguen al sustrato de depósito, aumentando así el rendimiento de la reacción de electrodeposición y evitando su interferencia en las reacciones de depósito.

El sustrato, la membrana y el contraelectrodo se encuentran dispuestos en disposición paralela en la celda electroquímica de la invención, de manera que la membrana se aloja en paralelo entre la cara anterior del contraelectrodo y la cara anterior del sustrato.

En una realización preferente, la membrana conductora de iones se aloja en paralelo a la cara anterior del contraelectrodo a una distancia de entre 2 y 5 mm.

En una realización particular, la celda electroquímica comprende un electrolito dispuesto en la primera subcámara y en la segunda subcámara, de manera que la membrana conductora de iones e impermeable al paso de gases separa el electrolito dispuesto en la primera subcámara del electrolito dispuesto en la segunda subcámara.

En otra realización particular, la celda electroquímica de la invención comprende además medios flexibles ubicados en la cara exterior del primer contacto eléctrico, que permiten presionar dicho primer contacto eléctrico sobre el sustrato a depositar, obteniéndose entre ellos un contacto homogéneo y poco resistivo, de importancia para conseguir depósitos homogéneos en áreas extensas.

Dichos medios flexibles son, preferentemente, al menos un muelle o un relleno de espuma, y se pueden encontrar unidos a una chapa metálica de dimensiones algo menores que el contacto eléctrico que contacta con la cara exterior del sustrato. En una realización particular, los medios flexibles se encuentran comprimidos sobre el primer contacto eléctrico por medio de la tapa que permite el cierre de la segunda cámara.

50 Forma de realización particular

Una forma de realización particular de la celda electroquímica de la presente invención se representa en la figura 1. Dicha figura corresponde con una vista lateral del montaje de la celda de electrodeposición.

55 En esta forma de realización particular, la celda electroquímica comprende:

- una carcasa (1) en forma de paralelepípedo abierto al menos en una de sus caras, donde la cara opuesta a la cara abierta comprende una primera ventana (2);
- un bloque (3) de cierre adaptado para cubrir la cara abierta de la carcasa, donde dicho bloque de cierre comprende un cajeadado (4) dispuesto en la cara exterior y, una segunda ventana (5) pasante dispuesta en el fondo del cajeadado, de tal modo que la cara del bloque de cierre con la segunda ventana pasante es la cara adaptada para cubrir la cara abierta de la carcasa, donde:
- la carcasa (1) y el bloque (2) de cierre, se encuentran unidos definiendo en su interior la primera subcámara (6) en contacto con la cara interior del sustrato,
- la primera ventana (2) de la carcasa está cerrada exteriormente por un conjunto que comprende de forma consecutiva la membrana (7), el contraelectrodo (8) y el segundo contacto (9) eléctrico,

- de manera que la membrana (7) y el contraelectrodo (8) están distanciados entre sí dando lugar a la segunda subcámara que está en contacto con la cara interior del contraelectrodo (8),
- el cajeado (5) del bloque (3) de cierre alberga el sustrato (10) y el primer contacto (11) eléctrico, siendo el sustrato (10) el que está en contacto con la segunda ventana (5) pasante, donde dicho cajeado se encuentra cerrado por la cara exterior del bloque de cierre mediante una tapa (20) hermética, de manera que la segunda cámara se forma en el interior de dicho cajeado en la que quedan alojados en su interior la cara exterior del sustrato y el primer contacto eléctrico.
- En una realización preferente, la primera y segunda ventana (2 y 4) tienen forma cuadrada.
- Esta celda electroquímica comprende una carcasa (1) con forma de paralelepípedo, donde dicho paralelepípedo está abierto al menos en una de sus caras, y la cara opuesta a ésta comprende una ventana (2) que permite el paso de iones y corriente durante la reacción de electrodeposición entre la zona activa del sustrato (10) y el contraelectrodo (8).
- Dicha carcasa (1) aloja en la parte externa que comprende la ventana (2), un conjunto que comprende de forma consecutiva la membrana conductora de iones (7), el contraelectrodo (8) y el segundo contacto eléctrico (9).
- En particular, la membrana (7) se encuentra unida a la ventana de la carcasa (1), de manera que dicha membrana (7) cubre toda la ventana (2). La unión de la membrana a la ventana (2) puede efectuarse incorporando una primera junta (12) que permite sellar los bordes de la membrana.
- El contraelectrodo (8) comprende un sustrato (8a), en cuya superficie se encuentra depositado un catalizador, y una placa de grafito (8b). Dicho contraelectrodo (8) se coloca a continuación de la membrana (7) de manera que dicha membrana (7) y el contraelectrodo (8) están distanciados entre sí, dando lugar a la segunda subcámara en contacto con el contraelectrodo. En una realización preferente, la distancia entre el contraelectrodo (8) y la membrana (7) es de 2-5 mm.
- De forma preferente, el sustrato (8a) es una tela o papel de carbón y el catalizador depositado sobre él es platino.
- Entre la membrana y el contraelectrodo se puede ubicar una segunda junta (13) para sellar los bordes de ambos elementos.
- En la cara exterior del contraelectrodo se ubica el segundo contacto eléctrico (9) que proporciona la corriente eléctrica al circuito externo.
- En una forma de realización particular, el material constitutivo de la carcasa (1) de la celda es un material suficientemente resistente a los agentes químicos, en particular a los ácidos, y especialmente al ácido sulfúrico comprendido en el electrolito. Preferentemente, dicho material es un polimetacrilato, aunque también pueden emplearse otros como teflón, PVC, o algún otro polímero suficientemente rígido, resistente e impermeable.
- La celda electroquímica representada en la figura 1 comprende además un bloque (3) de cierre adaptado para cubrir la cara abierta de la carcasa (1). Dicho bloque de cierre comprende un cajeado (4) dispuesto en la cara exterior conectado con una segunda ventana (5) dispuesta en el fondo del cajeado, de tal manera que la cara del bloque de cierre que tiene la segunda ventana pasante es la cara adaptada para cubrir la cara abierta de la carcasa (1).
- El bloque de cierre aloja en su interior el sustrato (10) y el primer contacto (11) eléctrico, siendo el sustrato (10) el que está en contacto con la segunda ventana (5) pasante.
- El bloque (3) de cierre cámara se encuentra unido la carcasa (1) de manera que en su unión definen la primera subcámara (6) en contacto con el sustrato (11).
- De forma preferente, la unión entre ambas piezas se efectúa por medio de tornillos y una junta de silicona (14), con objeto de obtener una estanqueidad suficiente.
- De forma preferente, las dimensiones interiores de la primera subcámara formado entre la carcasa y el bloque de cierre deben ser tales que una vez depositada la cantidad de catalizador deseada, no haya disminuido la concentración de sus precursores en el electrolito en más de un 10%.
- La ventana (5) pasante tiene las mismas dimensiones que el área activa geométrica del sustrato.

Por "área activa geométrica del sustrato" debe entenderse el área proyectada del sustrato sobre la que se efectúa el depósito del catalizador.

- 5 En una realización particular, el bloque (3) de cierre puede incorporar, al menos, otra ventana (15) de dimensiones mayores que la ventana (5), que permite la preparación de electrodos de esas dimensiones en la misma celda sin tener que efectuar modificaciones sobre la misma. Pueden incorporarse tantas ventanas escalonadas como se desee para la preparación de electrodos con distintas áreas activas, siempre y cuando se utilicen los elementos de cierre y contactos eléctricos acordes a los distintos tamaños.
- 10 Dicho bloque (3) de cierre aloja en su interior el sustrato (10) y el primer contacto eléctrico (11) ubicado en la cara exterior del mismo, de manera que la cara interior del sustrato queda en contacto con la primera subcámara (6) formada por la unión de la carcasa (1) con el bloque (3) de cierre a través de la ventana (5).
- 15 En una realización preferente, el sustrato (10) es de forma cuadrada con una superficie que oscila entre $1 \times 1 \text{ cm}^2$ y $10 \times 10 \text{ cm}^2$, de forma más preferente la superficie está comprendida entre 3×3 y $6 \times 6 \text{ cm}^2$, aún más preferentemente entre 4×4 y $5 \times 5 \text{ cm}^2$.
- 20 El sustrato (10) puede quedar unido al orificio (5) del bloque (3) de cierre mediante una junta (16), de preferencia, una junta con suficiente hidrofobicidad, tal como por ejemplo una junta teflonada, para el sellamiento de los bordes del electrodo que impide la salida del electrolito.
- 25 Todos los elementos que constituyen esta celda electroquímica deben quedar dispuestos en forma paralela.
- La forma de paralelepípedo y las dimensiones descritas de la celda electroquímica son las más adecuadas para obtener:
- 30 1) una mejor economía de proceso, ya que volúmenes mayores requieren mayor cantidad de electrolito y, en consecuencia, mayor cantidad de platino, y
- 2) un depósito homogéneo que requiere que el sustrato y el contraelectrodo estén cercanos y enfrentados.
- 35 El cajeadado (4) comprendido en el bloque (3) de cierre se encuentra cerrado por la cara externa de dicho bloque de cierre mediante una tapa (20) hermética, de manera que el cajeadado forma la segunda cámara en la que quedan alojados la cara exterior del sustrato y el primer contacto eléctrico.
- 40 Esta tapa (20) hermética comprende además orificios destinados al paso de algún gas al bloque (3) para realizar el depósito del catalizador en atmósfera controlada, lo que permite conseguir condiciones anóxicas durante el depósito, ya que el oxígeno disuelto es un reactivo que da lugar a reacciones paralelas (reducción de oxígeno) e influye en las características del depósito, sobre todo cuando el catalizador es de platino y óxido de wolframio.
- 45 Dicha tapa (20) puede comprender además los medios flexibles (19) que permiten presionar el primer contacto eléctrico sobre el sustrato a depositar, obteniéndose entre ellos un contacto homogéneo y poco resistivo, aislando perfectamente el sustrato del líquido electrolito.
- Dichos medios flexibles son, preferentemente, al menos un muelle o un relleno de espuma.
- 50 En una realización particular, dicha tapa (20) comprende un orificio, preferentemente en su centro geométrico, que permite el paso del cable eléctrico unido al primer contacto (11) eléctrico y que tiene su mismo diámetro para favorecer la estanqueidad.
- 55 En una realización particular, el cajeadado (4) alberga además un marco (18) cuyas dimensiones interiores coinciden con el área activa del sustrato o electrodo a preparar, mientras que las dimensiones externas deben coincidir con las medidas del sustrato. Dicho marco está constituido por una o más piezas de material inerte y aislante eléctricamente, y se encuentra ubicado en la parte exterior del primer contacto (11) eléctrico y presiona firmemente los bordes de dicho primer contacto eléctrico y del sustrato contra los bordes del cajeadado (4) pasante del bloque (3) de cierre, mejorando así la estanqueidad de la celda.
- 60 Dicho marco (18) permite que a su través pasen los medios flexibles (19) que presionan el primer contacto eléctrico sobre el sustrato.
- 65 En una realización preferente, la celda electroquímica comprende además una abertura de acceso a la primera subcámara que está en contacto con el sustrato, y dispone de una tapa (17) adaptada para cerrar dicha abertura para aislar el electrolito del aire ambiental.

Dicha tapa (17) permite además colocar ordenadamente un electrodo de referencia, en caso de ser necesario, y los conductos para el paso de gases.

- 5 La celda electroquímica puede comprender además una serie de juntas (21,22) que permiten la unión del marco (18) y la tapa hermética (20) y del marco (18) con el primer contacto (11) eléctrico.

10 La celda electroquímica de la invención tiene la ventaja adicional de poder ser empleada no sólo para efectuar la reacción de electrodeposición, sino también como celda para el estudio o ensayo de los electrodos en atmósfera controlada, dado que en la misma celda se puede preparar el electrodo, efectuar los post-tratamientos electroquímicos y/o químicos que pudieran ser necesarios, y llevarse a cabo los primeros ensayos de caracterización: medida del área de platino electrodepositado y la actividad para la reducción de oxígeno.

15 Por tanto, en una realización particular, cuando la celda se utiliza para efectuar una reacción de electrodeposición de un catalizador sobre un sustrato, el electrolito se ubica en la primera y segunda subcámaras y comprende una solución acuosa que comprende un precursor del material catalizador a depositar sobre el sustrato.

20 De forma preferente, el catalizador a depositar es platino, por lo que en ese caso el electrolito puede ser una solución acuosa que comprende un precursor de platino, tal como por ejemplo una sal de platino como hexacloroplatinato.

25 Adicionalmente, el electrolito puede comprender agentes adicionales para facilitar el proceso de electrodeposición, como ácido sulfúrico, y compuestos adicionales que pueden formar parte del catalizador junto con el platino, tales como sales de cobalto o wolframio.

30 En otra forma de realización particular, cuando la celda se utiliza para el ensayo de electrodos y verificar la reducción de oxígeno, el electrolito es un electrolito inerte y conductor de iones. De forma preferente, el electrolito es una solución de ácido sulfúrico o ácido perclórico.

En esta realización particular, los orificios destinados al paso de gases de la tapa (20) se emplean para el paso de oxígeno o aire durante la fase de ensayo del electrodo.

35 La unión de la tapa (20) al bloque (3) de cierre puede efectuarse mediante tornillos, aunque también cabe la posibilidad de llevarlo a cabo por elementos elásticos, tales como pinzas o mordazas para unas operaciones rápidas de montaje y desmontaje.

40 En otro aspecto, la presente invención se relaciona con un procedimiento para preparar un electrodo que comprende el depósito de un catalizador sobre un sustrato mediante la técnica de electrodeposición, caracterizado porque la electrodeposición se realiza en una celda electroquímica como se ha definido previamente.

45 Dicho procedimiento permite efectuar el depósito en condiciones potencioestáticas o en condiciones galvanostáticas en función del parámetro que se desee controlar, potencial electroquímico del sustrato o intensidad de corriente de depósito, respectivamente.

50 En condiciones potencioestáticas se requiere un equipo adecuado, tal como un potencioestado y un electrodo de referencia, que permite fijar el potencial electroquímico respecto de un electrodo de referencia en la superficie del sustrato, y variarlo según un programa de potenciales adecuado. Dicho programa puede consistir en barridos de potencial o en pulsos de potencial, aplicándose tantos barridos como sean necesarios para asegurar el depósito de la cantidad de catalizador deseada. Valores típicos incluyen entre 25 y 100 barridos. En una realización particular, la electrodeposición se realiza mediante la aplicación de un barrido de potencial entre 0.05 V y 0.9 V utilizando como electrolito una solución acuosa de hexacloroplatinato en ácido sulfúrico y ácido bórico.

55 En condiciones galvanostáticas, se hace pasar una corriente eléctrica, por ejemplo de entre 0.1 y 5 mA/cm², entre el sustrato y el contraelectrodo por medio de una fuente de corriente o galvanostato.

60 El proceso de electrodeposición puede tener diferentes etapas en función del perfil del catalizador que se desee obtener. Además, puede requerir el borboteo de gas nitrógeno dentro de la disolución y paso de nitrógeno por la cara exterior del sustrato para asegurar condiciones anóxicas. La cantidad de catalizador depositada puede estimarse a partir de la corriente eléctrica, según la ley de Faraday.

65 En una realización particular, el sustrato sobre el que se efectúa la electrodeposición es un sustrato hidrofobizado que evita que el electrolito percole a su través. Existen sustratos hidrofobizados

comercialmente disponibles (PEMEAS®, SIGRACET®) que comprenden una capa de papel o tela de carbón y una capa de carbón microporosa hidrofobizada. Alternativamente, se puede preparar un sustrato hidrofobizado partiendo de una capa de papel o tela de carbón, recubriéndose una de sus caras con una capa de carbón microporosa hidrofobizada con un agente apropiado como teflón.

5

En otra realización particular, la capa de carbón microporosa del sustrato hidrofobizado se recubre con otra capa microporosa hidrófila mediante una mezcla que comprende negro de carbón, un ionómero y un agente dispersante. El ionómero se adiciona como conductor iónico con el fin de dotar a la capa activa del sustrato de conducción protónica, pero en concentraciones suficientemente pequeñas para evitar una excesiva barrera de difusión de los aniones precursores del catalizador a los granos del carbón. De forma preferente, dicho ionómero es el comercialmente disponible bajo el nombre de Nafion.

10

Por su parte, el agente dispersante es un líquido que se añade a la mezcla para formar una suspensión y hacer así posible el depósito mediante técnicas adecuadas. Preferentemente, el agente dispersante es de naturaleza alcohólica, siendo aún más preferente el uso de isopropanol.

15

El ionómero permanece en la capa microporosa tras su depósito, mientras que el agente dispersante es eliminado por evaporación y no forma parte de la capa final depositada.

20

El depósito de las diferentes capas que constituyen el sustrato se puede llevar a cabo mediante las técnicas de aerografía o de electropulverización.

En otra forma de realización particular, y como paso previo al proceso de electrodeposición, el procedimiento de la invención comprende además someter al sustrato a un proceso de activación con el fin de dotarlo de conductividad iónica y carácter hidrofílico exclusivamente en la superficie de depósito. Dicho proceso de activación puede llevarse a cabo por vía química o electroquímica.

25

En una realización particular, la activación por vía química comprende poner en contacto la cara del sustrato sobre la que se va a efectuar la electrodeposición con una disolución de ácido nítrico concentrado durante un tiempo que oscila entre 1 y 10 segundos, y posterior lavado con agua para eliminar los restos de ácido.

30

En otra realización particular, la activación por vía electroquímica comprende someter al sustrato sobre el que se va a efectuar la electrodeposición a un ciclado de potencial electroquímico. De forma preferente, el ciclado de potencial se efectúa a una velocidad de barrido de entre 10 y 100 mV/s y límites de barrido controlados (por ejemplo límite anódico de 0.0-0.1 V vs NHE, límite catódico de 1.0 a 1.5 V vs NHE, donde NHE proviene de *Normal Hydrogen Electrode*), utilizando ácido sulfúrico, en una concentración por ejemplo de 0.5 M, como electrolito. En este caso, el sustrato debe someterse a un número suficiente de barridos, hasta lograr un valor deseado de la corriente de carga de la doble capa, la cual indica el carácter hidrofílico alcanzado, sin que se llegue a producir penetración del electrolito hacia la cara posterior del sustrato. Valores típicos oscilan entre 25 y 100 barridos. Este método tiene la ventaja de poder monitorizarse la activación del sustrato en tiempo real a partir de la medida de la corriente, lo que permite un mejor control del proceso.

35

40

Ambos tipos de activación pueden combinarse. Una activación química suave previa a la electroquímica acorta el tiempo necesario para esta última.

45

La activación electroquímica se realiza con el sustrato en la celda electroquímica de la invención, mientras que la activación química se puede realizar fuera de dicha celda. No obstante, se podrían llevar a cabo ambas en la celda sin desmontar el sustrato.

50

El sustrato presenta una forma en la que el área activa está rodeada de sustrato adicional para asegurar la correcta fijación y sellado del montaje. Como ejemplo, para un área activa de 4x4 cm² se parte de sustratos de 5x5 cm². El área adicional es presionada por una junta hidrófoba que impide la salida del electrolito entre el sustrato y la celda.

55

En otra realización particular, el electrolito empleado en la celda electroquímica que permite efectuar el procedimiento de electrodeposición es una solución acuosa que comprende el precursor del material catalizador a depositar sobre el sustrato. De forma preferente, el catalizador a depositar es platino, por lo que en ese caso el electrolito puede ser una solución acuosa que comprende un precursor de platino, tal como por ejemplo una sal de platino como hexacloroplatinato.

60

Adicionalmente, el electrolito puede comprender agentes adicionales para facilitar el proceso de electrodeposición, como ácido sulfúrico, y compuestos adicionales que pueden formar parte del catalizador junto con el platino, tales como sales de cobalto o wolframio.

65

Este electrolito se vierte en la cantidad adecuada en la celda de electrodeposición.

Una vez ubicados el sustrato y el electrolito en la celda de electrodeposición, se lleva a cabo el proceso de electrodeposición. Este proceso puede realizarse en condiciones potencioestáticas o en condiciones galvanostáticas en función del parámetro que se desee controlar, tal como se he mencionado previamente.

El proceso de electrodeposición puede llevarse a cabo en etapas sucesivas. Por ejemplo, tras completar el primer electrodeposición, el electrodo formado puede desmontarse de la celda, para depositar sobre él otra capa microporosa hidrófila y completar de nuevo otro proceso de electrodeposición. Se obtienen así electrodos con capas de catalizadores compuestas por láminas delgadas con estructura: sustrato-capa microporosa hidrófoba-capa microporosa hidrófila-catalizador-capa microporosa hidrófila-catalizador-...

Una vez llevado a cabo el proceso de electrodeposición, el electrodo se desmonta de la celda y puede ser utilizado, por ejemplo, para su aplicación en una pila de combustible.

No obstante, en una realización preferente, el procedimiento de la invención comprende además someter el electrodo obtenido a un tratamiento posterior seleccionado entre un tratamiento electroquímico, un tratamiento térmico y combinación de los mismos.

En una realización particular, el tratamiento posterior es un tratamiento electroquímico que comprende someter el electrodo a un ciclado electroquímico con objeto de eliminar elementos lábiles del depósito, es decir, aquella parte del electrodeposición que no ha quedado bien fijado a la superficie del sustrato. Este tratamiento persigue, por tanto, dejar únicamente la parte bien adherida del material depositado. En una realización preferente, este tratamiento electroquímico comprende someter el electrodo a un ciclado electroquímico en ácido sulfúrico, más preferentemente a una concentración de 0.5 M, a velocidades de barrido y límites de barrido controlados, hasta obtener una respuesta estable de la intensidad de corriente entre dos barridos consecutivos. Este tratamiento posterior puede llevarse a cabo en la misma celda electroquímica de la invención.

En otra realización particular, el tratamiento posterior es un tratamiento térmico que comprende someter el electrodo a una etapa de calentamiento a una temperatura comprendida entre 100 y 150°C en atmósfera húmeda. Preferentemente, dicho calentamiento se realiza durante un tiempo comprendido entre 10 y 60 minutos. Este tratamiento térmico se efectúa con objeto de que se efectúe el curado de componentes como el ionómero empleado en el recubrimiento inicial del sustrato. Así, al utilizarse de partida para la preparación del sustrato una disolución del ionómero, por ejemplo disolución de Nafion en alcoholes, este tratamiento puede facilitar la polimerización y formación de la capa de ionómero que da la conductividad protónica al electrodo. Además, este proceso permite mejorar la integridad del electrodo, así como eliminar posibles aditivos del proceso de electrodeposición.

El procedimiento de la invención permite obtener un electrodo electrodepositado en el que el catalizador se encuentra distribuido en una capa superficial de unas 1-10 micras, frente a las 15-30 micras de los electrodos preparados por otros procedimientos. El catalizador, preferentemente Pt, aleaciones de Pt-Co o Pt-WO₃, queda recubriendo parte de los granos de carbón de la capa microporosa únicamente en aquellas zonas en las que ha estado expuesto al electrolito. Por tanto, se obtienen electrodos con una muy fina capa de catalizador, lo que da lugar a un mejor comportamiento principalmente a altas demandas de corriente.

Las imágenes obtenidas por SEM muestran una distribución de catalizador distinta. Además, la actividad másica (por unida de peso de Pt) es mayor en los electrodos obtenidos con el procedimiento de la invención.

En consecuencia, un aspecto adicional que se describe es un electrodo obtenible según un procedimiento como se ha definido anteriormente. En una realización particular, dicho electrodo está caracterizado porque el catalizador depositado se encuentra distribuido en una capa superficial de entre 1 y 10 micras.

Un aspecto adicional que se describe es una pila de combustible que comprende un electrodo como se ha descrito previamente, es decir, un electrodo obtenible según el procedimiento de la invención. También preferentemente, dicha pila de combustible comprende un electrodo obtenible según el procedimiento de la invención caracterizado porque el catalizador depositado se encuentra distribuido en una capa superficial de entre 1 y 10 micras.

La celda electroquímica de la presente invención puede ser utilizada en un banco de pruebas para llevar a cabo los primeros ensayos de caracterización de un electrodo destinado a su incorporación en una pila de combustible, que puede ser obtenido mediante la técnica de electrodeposición mencionada anteriormente.

Dichos ensayos incluyen la medida del área de catalizador electrodepositado y la actividad para la reducción de oxígeno.

- Por tanto, otro aspecto de la invención lo constituye un banco de ensayos para la caracterización y medida de la actividad catalítica de un electrodo, donde dicho banco de ensayos comprende:
- una celda electroquímica tal como se ha definido previamente, en donde el sustrato se sustituye por el electrodo a ensayar, y
 - un electrolito inerte, y
 - una fuente de electricidad o potencióstato/galvanostato capaz de controlar y registrar el potencial electroquímico del electrodo y la intensidad de corriente en la celda.

En una realización particular, el electrolito inerte es una solución acuosa de ácido sulfúrico o de ácido perclórico.

- Un último aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para seleccionar un electrodo apto para su utilización en una pila de combustible, donde dicho procedimiento comprende:
- a) depositar el electrodo en una celda electroquímica como se ha definido previamente, en el lugar destinado a alojar el sustrato;
 - b) llenar con un electrolito inerte la cámara adaptada para albergar el electrolito;
 - c) suministrar oxígeno o aire a la parte exterior del electrodo a través del orificio de entrada de gases de la segunda cámara;
 - d) aplicar un potencial electroquímico adecuado entre el electrodo y un electrodo de referencia, por ejemplo entre 0.1 y 0.5 V frente al electrodo de referencia; y
 - e) verificar si se produce paso de corriente eléctrica debida a la reducción de oxígeno, donde la producción de dicha corriente eléctrica es el indicativo de que el electrodo es apto para su utilización en una pila de combustible.

La etapa a) de este procedimiento consiste en ubicar el electrodo a ensayar en la celda electroquímica descrita anteriormente en el mismo lugar en el que se ubica el sustrato. Si el electrodo se ha formado en la misma celda electroquímica, éste queda depositado en el mismo lugar en el que se ha formado.

El electrolito empleado debe ser inerte, es decir, no debe reaccionar con el electrodo ni con ninguna otra especie de la disolución. En una realización particular, dicho electrolito es una solución de ácido sulfúrico o de ácido perclórico.

El oxígeno puede ser suministrado por borboteo de la disolución con gas O_2 y paso de O_2 por la cara exterior del electrodo de manera que alcance todo el catalizador depositado en el electrodo donde, en contacto con el electrolito, sufre la reacción electroquímica deseada, es decir, su reducción con formación de agua. Es decir, el registro de un aumento de la intensidad de corriente eléctrica al poner el oxígeno en la celda, el cual es proporcional a la velocidad de reducción, es el indicativo de que el electrodo es apto para su utilización en una pila de combustible.

En una realización particular, el oxígeno es suministrado a través de los orificios destinados a tal efecto ubicados en la tapa (20) hermética de la celda descrita en la forma de realización particular de la invención.

El ensayo para verificar la reducción de oxígeno puede realizarse en forma potencióstática o galvanostática, tal como se ha mencionado previamente, y permite la selección inicial de los electrodos aptos para su montaje final en una pila de combustible.

Ejemplo 1. Procedimiento de electrodeposición empleando la celda electroquímica de la invención

El proceso se ha llevado a cabo en un laboratorio convencional, sobre una mesa de trabajo, con toma de electricidad y gases (N_2 , O_2 /aire). Para el mismo se ha requerido:

Equipamiento: Se ha empleado un potencióstato/galvanostato (Autolab, Eco Chemie) como fuente de corriente y/o fuente de voltaje, capaces de suministrar al menos 10V y 1A en corriente continua para un área activa de $4 \times 4 \text{ cm}^2$.

- Materiales y productos químicos:
- Sales de los elementos que constituyen los catalizadores: H_2PtCl_6 , Na_2WO_4 , $Co(NO_3)_3$.
 - Electrolito: H_2SO_4 0,5M.
 - Negro de carbón para la preparación del sustrato
 - Teflón (disolución en agua) como agente hidrófobo
 - Nafion (disolución en alcoholes alifáticos) como ionómero
 - Telas de carbón o papel de carbón hidrofobizados con teflón como sustrato.

- Celda electroquímica. Diseñada en Ciemat (Fig.1). Esta celda se ha utilizado para la preparación de electrodos de $4 \times 4 \text{ cm}^2$.

Se agregó al sustrato de papel o tela de carbón hidrofobizado una capa microporosa de entre 20 y 50 micras de espesor mediante depósito por aerografía de una tinta compuesta por negro de carbón, ionómero disuelto y agente dispersante (isopropanol). Tras la eliminación del agente dispersante por secado en una corriente de aire se procedió al pretratamiento del sustrato mediante activación electroquímica. Para ello se ubicó el sustrato en la celda electroquímica descrita, se rellenó con electrolito H_2SO_4 0,5M, se eliminó el oxígeno disuelto mediante borboteo superior y posterior con N_2 durante 30 min, y que continuó durante el proceso de electrodeposición, y a continuación se sometió al sustrato a un ciclado electroquímico de 50 o 100 mV/s entre 0.07 (a 0.1) y 1 (a 1.3) V vs. NHE. Tras 10-50 ciclos se alcanzó una respuesta estable en intensidad y se dio por terminada la activación electroquímica. A continuación se vació el depósito y se llenó con la disolución que contenía los precursores del catalizador y el electrolito inerte ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{Na}_2\text{WO}_4$). El sustrato fue sometido a ciclados de potencial de 50 o 100 mV/s entre -0.5 (a 0.1) y 1 (a 1.3) V vs. NHE o sometido a condiciones galvanostáticas ($1\text{-}5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 20-60 minutos).

Una vez efectuado el depósito, se vació el electrolito de depósito ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{Na}_2\text{WO}_4$), y se llenó con H_2SO_4 0,5M. Se eliminó el oxígeno disuelto mediante borboteo superior y posterior con N_2 durante 30 min, y que continuó durante el proceso. A continuación, se sometió el electrodo a un ciclado electroquímico de 50 o 100 mV/s entre 0.07 (a 0.1) y 1.3 (a 1.5) V vs. NHE. Durante este proceso se monitorizó la corriente de adsorción/desorción de H sobre Pt, que es proporcional al área de Pt depositada. Una vez que alcanzó un valor constante, tras unos 5-20 ciclos, se finalizó el ciclado y con ello el proceso.

Posteriormente se realizó la medida del área electroquímica, es decir, del área catalíticamente activa, mediante el proceso descrito en *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol 34, Issue 11, 2009, Pages 4838–4846, y la medida de actividad electrocatalítica para reducción de oxígeno, mediante borboteo de oxígeno dentro de la celda y detrás del sustrato.

El electrodo obtenido con Pt-WO_3 electrodepositado se ensayo como cátodo en una monocelda PEMFC). Los otros elementos de la monocelda fueron: electrodo comercial de Pt/C con $0.25 \text{ mg}/\text{cm}^2$ como ánodo, Nafion 212R como electrolito. Después de 300 horas de funcionamiento continuo de la monocelda bajo una demanda constante de $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, se obtuvo la curva de polarización mostrada en la Figura 2 empleando las siguientes condiciones: alimentación con H_2 en ánodo y O_2 en cátodo, a 80°C , 100% humidificación, y factor estequiométrico constante H_2/O_2 : 1,5/3,0. Presión relativa: 1 atm.

REIVINDICACIONES

1. Una celda electroquímica adecuada para la electrodeposición de un catalizador sobre un sustrato, donde dicha celda comprende:
 - una primera cámara adaptada para albergar un electrolito, donde dicha cámara se encuentra limitada al menos por dos paredes paralelas, donde:
 - una primera pared comprende:
 - un sustrato que comprende una cara interior y una cara exterior, donde la cara exterior comprende una capa difusora de gases y la cara interior comprende una capa microporosa;
 - un primer contacto eléctrico ubicado en contacto con la cara exterior del sustrato; donde la cara exterior del sustrato y el primer contacto eléctrico se encuentran ubicados en el interior de una segunda cámara que comprende, al menos, dos conductos para la entrada y salida de gases, adecuada para permitir el control de la atmósfera en la parte exterior del sustrato,
 - una segunda pared comprende:
 - un contraelectrodo que comprende una cara interior y una cara exterior,
 - un segundo contacto eléctrico ubicado en contacto con la cara exterior del contraelectrodo;
 - una membrana conductora de iones e impermeable al paso de gases ubicada en el interior de la primera cámara separando a ésta en dos subcámaras, una primera subcámara en contacto con la cara interior del sustrato y una segunda subcámara en contacto con cara interior del contraelectrodo;

donde el sustrato, la membrana y el contraelectrodo se encuentran ubicados en disposición paralela.
2. Celda electroquímica según reivindicación 1, que además comprende un electrolito dispuesto en la primera subcámara y en la segunda subcámara, de manera que la membrana conductora de iones e impermeable al paso de gases separa el electrolito dispuesto en la primera subcámara del electrolito dispuesto en la segunda subcámara.
3. Celda electroquímica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, que además comprende medios flexibles ubicados detrás del primer contacto eléctrico adaptados para presionar dicho primer contacto eléctrico sobre la cara exterior del sustrato.
4. Celda electroquímica según reivindicación 3, donde los medios flexibles es un muelle o un relleno de espuma.
5. Celda electroquímica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende:
 - una carcasa en forma de paralelepípedo abierto al menos en una de sus caras, donde la cara opuesta a la cara abierta comprende una primera ventana;
 - un bloque de cierre adaptado para cubrir la cara abierta de la carcasa, donde dicho bloque de cierre comprende un cajado dispuesto en la cara exterior y, una segunda ventana pasante dispuesta en el fondo del cajado, de tal modo que la cara del bloque de cierre con la segunda ventana pasante es la cara adaptada para cubrir la cara abierta de la carcasa,

donde:

 - la carcasa y el bloque de cierre, se encuentran unidos definiendo en su interior la primera subcámara en contacto con la cara interior del sustrato,
 - la primera ventana de la carcasa está cerrada exteriormente por un conjunto que comprende de forma consecutiva la membrana, el contraelectrodo y el segundo contacto eléctrico, de manera que la membrana y el contraelectrodo están distanciados entre sí dando lugar a la segunda subcámara que está en contacto con la cara interior del contraelectrodo,
 - el cajado del bloque de cierre alberga el sustrato y el primer contacto eléctrico, siendo la cara interior del sustrato la que está en contacto con la segunda ventana pasante, donde dicho cajado se encuentra cerrado por la cara exterior del bloque de cierre mediante una tapa hermética que comprende, al menos, dos conductos para la entrada y salida de gases, de manera que en el interior de dicho cajado se forma la segunda cámara en la que quedan alojados la cara exterior del sustrato y el primer contacto eléctrico.
6. Celda electroquímica según reivindicación 5, donde la primera y segunda ventana tienen forma de cuadrado.

7. Celda electroquímica según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 6, donde el material constitutivo de la carcasa es un polimetacrilato.
- 5 8. Celda electroquímica según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, donde el sustrato tiene una superficie comprendida entre $1 \times 1 \text{ cm}^2$ y $10 \times 10 \text{ cm}^2$.
9. Celda electroquímica según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, donde la unión del sustrato a la segunda ventana del bloque de cierre se realiza mediante una junta hidrofóbica.
- 10 10. Celda electroquímica según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, donde la tapa hermética comprende medios flexibles que presionan el primer contacto eléctrico sobre el sustrato.
11. Celda electroquímica según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10, donde el cajeado del bloque de cierre alberga además un marco cuyas dimensiones interiores coinciden con el área activa del sustrato y las dimensiones exteriores coinciden con las medidas del sustrato, donde dicho marco se ubica en la parte exterior del primer contacto.
- 15 12. Celda electroquímica según reivindicación 11, donde la tapa hermética y el marco están constituidos por un material inerte y aislante eléctricamente.
- 20 13. Celda electroquímica según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 12, donde la carcasa comprende una abertura de acceso a la primera subcámara que está en contacto con el sustrato, y dispone de una tapa adaptada para cerrar dicha abertura para aislar el electrolito del aire ambiental.
- 25 14. Celda electroquímica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde el electrolito dispuesto en la primera y segunda subcámara es una solución acuosa que comprende un precursor del material catalizador.
- 30 15. Un procedimiento para la preparación de un electrodo, donde dicho procedimiento comprende el depósito de un catalizador sobre un sustrato mediante la técnica de electrodeposición, donde el sustrato es un sustrato hidrofobizado que comprende una capa de carbón microporosa, caracterizado porque la electrodeposición se realiza en una celda electroquímica como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, y donde dicho procedimiento comprende además:
35 previamente a la electrodeposición, recubrir la capa de carbón microporosa con una capa microporosa que comprende una mezcla de negro de carbono y un ionómero, y someter el sustrato a un proceso de activación adecuado para dotar a la cara recubierta de conductividad iónica e hidrófila, donde dicho proceso de activación se realiza por vía química, electroquímica o una combinación de ambas;
40 y/o
posteriormente a la electrodeposición, someter el electrodo obtenido a un tratamiento seleccionado entre un tratamiento térmico, un tratamiento electroquímico y una combinación de los mismos, donde
45 el tratamiento electroquímico comprende someter el electrodo a un ciclado electroquímico en ácido sulfúrico a velocidades de barrido y límites de barrido controlados hasta obtener una respuesta estable de la intensidad entre dos barridos consecutivos y el tratamiento térmico comprende someter el electrodo a una etapa de calentamiento a una temperatura comprendida entre 100°C y 150°C en atmósfera húmeda.
- 50 16. Procedimiento según reivindicación 15, donde la electrodeposición se realiza en condiciones potencioestáticas o galvanostáticas.
- 55 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 16, donde la activación química comprende poner en contacto la cara del sustrato sobre la que se efectúa la electrodeposición con una disolución de ácido nítrico concentrado durante un tiempo que oscila entre 1 y 10 segundos, y posterior lavado con agua.
- 60 18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 16, donde la activación electroquímica comprende someter al sustrato a un ciclado de potencial electroquímico.
- 65 19. Un banco de ensayos que comprende:
 - una celda electroquímica como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en donde el sustrato se sustituye por un electrodo,
 - un electrolito inerte, y

- una fuente de electricidad o potencióstato/galvanostato capaz de controlar y registrar el potencial electroquímico del electrodo y la intensidad de corriente en la celda.
- 5 20. Banco de ensayos según reivindicación 19, donde el electrolito inerte es una solución de ácido sulfúrico o de ácido perclórico.
- 10 21. Un procedimiento para la selección de un electrodo apto para su utilización en una pila de combustible, donde dicho procedimiento comprende:
- depositar el electrodo en un banco de ensayos como se define en cualquiera de las reivindicaciones 19 a 20, en el lugar destinado a alojar el sustrato;
 - llenar con un electrolito inerte la cámara adaptada para albergar el electrolito;
 - suministrar oxígeno o aire a la parte exterior del electrodo a través del conducto de entrada de gases de la segunda cámara;
 - aplicar un potencial electroquímico adecuado entre el electrodo y un electrodo de referencia; y
 - 15 - verificar si se produce corriente eléctrica debida a la reducción de oxígeno, donde la producción de dicha corriente es el indicativo de que el electrodo es apto para su utilización en una pila de combustible.

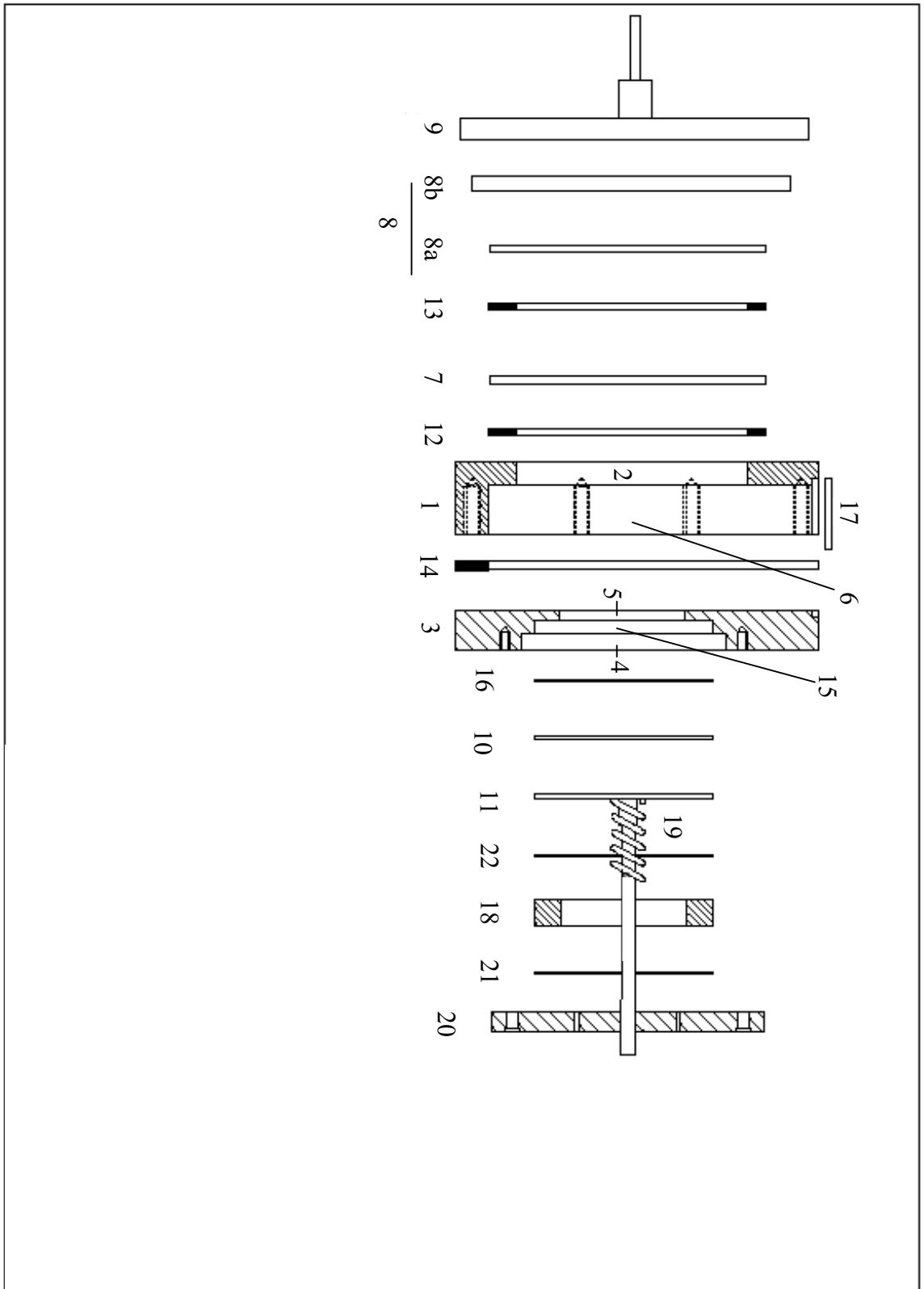


Fig. 1

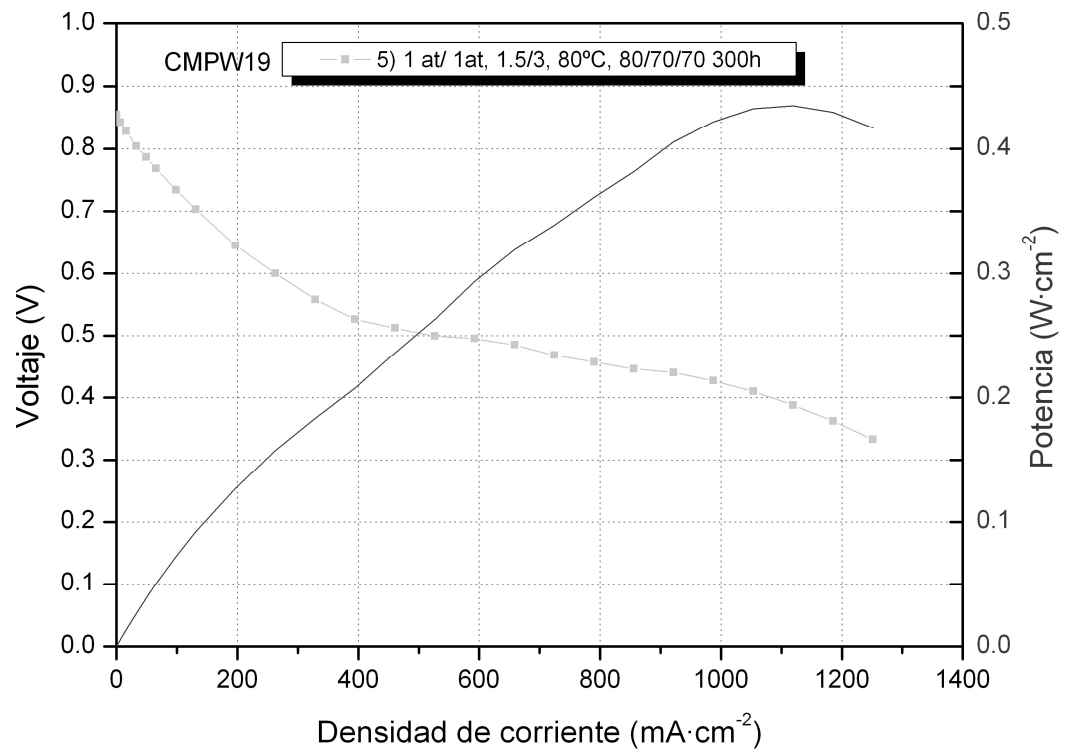


Fig. 2



- ②① N.º solicitud: 201230959
②② Fecha de presentación de la solicitud: 19.06.2012
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 2006040157 A1 (POPOV et al.) 23.02.2006, página 1, párrafo [12] – página 3, párrafo [44]; figura 1.	1-20
A	US 6080504 A (TAYLOR et al.) 27.06.2000, columna 2, líneas 32-43; columna 3, líneas 20-51; columna 6, líneas 36-56; figuras 3-4.	1-20
A	US 2002034676 A1 (KIM et al.) 21.03.2002, página 2, párrafos [14-16]; página 2, párrafo [28] – página 3, párrafo [30]; página 4, párrafos [32-34]; figura 2.	1-20
A	Z.D. WEI, Y.C. FENG, L. LI, M.J. LIAO, Y. FU, C.X. SUN, Z.G. SHAO, P.K. SHEN, "Electrochemically synthesized Cu/Pt core-shell catalysts on a porous carbon electrode for polymer electrolyte membrane fuel cells", Journal of Power Sources, Enero 2008, Volumen 180, Páginas 84-91.	1-20
A	SEUNGHEE WOO, IN KIM, JAE KWANG LEE, SUNGYOOL BONG, JAEYOUNG LEE, HASUCK KIM, "Preparation of cost-effective Pt/Co electrodes by pulse electrodeposition for PEMFC electrocatalysts", Electrochimica Acta, Enero 2011, Volumen 56, Páginas 3036-3041.	1-20
A	A.J. MARTÍN, A.M. CHAPARRO, L. DAZA, "Single Cell Study of electrodeposited Cathodic electrodes based on Pt-WO ₃ for polymer Electrolyte fuel Cell", Journal of Power Sources, Septiembre 2010, Volumen 196, Páginas 4187-4192.	1-20
A	SUBASRI M. AYYADURAI, YOON-SEOK CHOI, PRABHU GANESAN, SWAMINATHA P. KUMARAGURU, BRANKO N. POPOV, "Novel PEMFC Cathodes prepared by Pulse Deposition", Journal of the Electrochemical Society, Enero 2007, Volumen 154, Páginas B1063-B1073.	1-20

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
25.01.2013

Examinador
R. San Vicente Domingo

Página
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C25B9/10 (2006.01)**C25D15/00** (2006.01)**H01M4/88** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C25B, C25D, H01M

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 25.01.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-21	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-21	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2006040157 A1 (POPOV et al.)	23.02.2006
D02	US 6080504 A (TAYLOR et al.)	27.06.2000
D03	US 2002034676 A1 (KIM et al.)	21.03.2002
D04	Z.D. WEI, Y.C. FENG, L. LI, M.J. LIAO, Y. FU, C.X. SUN, Z.G. SHAO, P.K. SHEN, "Electrochemically synthesized Cu/Pt core-shell catalysts on a porous carbon electrode for polymer electrolyte membrane fuel cells"	Enero 2008
D05	SEUNGHEE WOO, IN KIM, JAE KWANG LEE, SUNGYOOL BONG, JAEYOUNG LEE, HASUCK KIM, "Preparation of cost-effective Pt/Co electrodes by pulse electrodeposition for PEMFC electrocatalysts"	Enero 2011
D06	A.J. MARTÍN, A.M. CHAPARRO, L. DAZA, "Single Cell Study of electrodeposited Cathodic electrodes based on Pt-WO ₃ for polymer Electrolyte fuel Cell", Journal of Power Sources"	Septiembre 2010
D07	SUBASRI M. AYYADURAI, YOON-SEOK CHOI, PRABHU GANESAN, SWAMINATHA P. KUMARAGURU, BRANKO N. POPOV, "NovelPEMFC Cathodes prepared by Pulse Deposition",	Enero 2007

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El documento del estado de la técnica que se considera más próximo a la invención es D01. En dicho documento, se desarrolla un método para la preparación de electrodos para pilas de combustible basado en la técnica de electrodeposición de un catalizador sobre un sustrato mediante pulsos de potencial. La celda en la que se produciría la electrodeposición contendría como electrolito una solución que contuviera dicho catalizador, y dispondría además de un contra electrodo que en su cara exterior se apoyaría en un contacto eléctrico, y de un sustrato en cuya cara interior, compuesta por una capa micro porosa, se depositaría la capa de catalizador, y también apoyado en otro contacto eléctrico.

Por lo tanto existen diferencias entre el documento D01 y la 1ª reivindicación de la solicitud objeto de estudio. En concreto, en la celda electroquímica descrita en el documento D01 no se hace ninguna referencia a la existencia de una membrana conductora de iones e impermeable al paso de gases que divida la propia celda en dos cámaras, y cuyas propiedades resulte tan beneficiosa para la formación del catalizador sobre la cara del sustrato en cuanto a las condiciones de reactividad química del propio electrodo y de la cantidad de catalizador que se tiene que utilizar. Teniendo en cuenta esto, parece que no sería evidente para un experto en la materia que partiendo de dicho documento D01 se llegara a la invención propuesta en la 1ª reivindicación de la solicitud, y por lo tanto dicha reivindicación no se vería cuestionada en cuanto a su novedad y a su actividad inventiva.

Con respecto a las reivindicaciones 2ª a 14ª, que también hacen referencia a la celda electroquímica de electrodeposición del catalizador sobre el sustrato y puesto que todas dependen directamente o indirectamente de la 1ª reivindicación, podríamos decir que también presentarían novedad y actividad inventiva.

En cuanto a la reivindicación 15ª que hace referencia al procedimiento para la preparación de un electrodo mediante la técnica de electrodeposición de un catalizador sobre un sustrato, también diríamos que el documento D01 es el documento más cercano del estado de la técnica, y en dicho documento se desarrolla un método de depósito de un catalizador sobre un sustrato que comprende aplicar un capa de material hidrofobizado sobre una capa de carbón micro porosa como puede ser la tela de carbón, y recubrir dicha capa de carbón micro porosa con otra capa de carbón hidrófila sobre la que se depositará la capa de catalizador, y posteriormente al proceso de electrodeposición someter al electrodo obtenido a un tratamiento térmico de calentamiento para posteriormente impregnarlo en una solución de Nafion. Dicho método desarrollado en D01 sería análogo al descrito en dicha reivindicación 15ª, pero el hecho de particularizarlo para una celda electroquímica como la referida en la 1ª reivindicación, de la cual no se ha cuestionado ni su novedad ni su actividad inventiva, hace que dicho método aplicado en dicha celda tampoco se vea cuestionado en cuanto a su novedad y actividad inventiva. Y lo mismo sucede con las reivindicaciones 16ª a 18, que al ser dependientes de la reivindicación 15ª, podríamos decir que también presentarían novedad y actividad inventiva.

En lo que se refiere a la reivindicación 19ª, que describe un banco de ensayos para la caracterización y medida de la actividad catalítica de un electrodo, encontramos que en el párrafo 44 del documento D01 se describe un ensayo de caracterización de un electrodo utilizando ácido sulfúrico como electrolito inerte, al igual que sucede en dicha reivindicación 19ª, pero que el hecho de quedar particularizado para una celda electroquímica como la descrita en la reivindicaciones 1ª a 14ª, también le daría carácter novedoso y de actividad inventiva a dicha reivindicación, y asimismo a la reivindicación 20ª que depende de la anterior.

Finalmente, el procedimiento para la selección de un electrodo apto para su utilización en una pila de combustible, descrito en la reivindicación 21ª, tampoco quedaría cuestionado en lo que respecta a novedad y actividad inventiva por quedar referenciado a la utilización de un banco de ensayos como el que se describe en las reivindicaciones 19ª y 20ª, ya que no se había cuestionado la novedad ni la actividad inventiva de dicho banco de ensayos.

Por otro lado, el resto de documentos D02 a D07, todos ellos describiendo métodos para la preparación de electrodos en simples celdas electroquímicas y basados en la técnica de electrodeposición de un catalizador sobre un sustrato, dado que ninguno de ellos incorpora en el interior de la celda la membrana conductora de iones que impida que los gases producidos en el electrolito lleguen al sustrato de depósito, podríamos decir que son documentos que reflejarían el estado de la técnica general.

Por lo tanto podríamos concluir que ninguno de los documentos D01 a D07 afectarían a la novedad ni a la actividad inventiva, tal cual es descrita en las reivindicaciones 1ª a 21ª del documento presentado por el solicitante, y por lo tanto la patentabilidad de la invención no se vería cuestionada en el sentido de los artículos 6 y 8 de la ley 11/86 de patentes.