

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 080**

51 Int. Cl.:

**C25B 9/10** (2006.01)

**C25B 9/08** (2006.01)

**C25B 13/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04763328 .4**

96 Fecha de presentación: **19.07.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1651800**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.05.2006**

54 Título: **Celda electroquímica**

30 Prioridad:  
**30.07.2003 DE 10335184**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.04.2012**

73 Titular/es:  
**Bayer MaterialScience AG  
51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:  
**GESTERMANN, Fritz;  
PINTER, Hans-Dieter;  
WEBER, Rainer;  
SPEER, Gerd y  
BULAN, Andreas**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 379 080 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

## Celda electroquímica

La invención se refiere a una celda electroquímica con un electrodo de difusión de gas como cátodo, que es particularmente adecuada para la electrólisis de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno.

- 5 Es conocido un procedimiento para la electrólisis de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno, por ejemplo, por el documento US-A 5.770.035. Se rellena una región anódica con un ánodo adecuado, compuesto por ejemplo por un sustrato de una aleación de titanio-paladio que está recubierto con un óxido mixto de rutenio, iridio y titanio, con una solución acuosa de cloruro de hidrógeno. El cloro formado en el ánodo escapa de la región anódica y se conduce a un procesamiento adecuado. La región anódica está separada de la región catódica por una membrana de intercambio catiónico comercial. Sobre el lado catódico de la membrana de intercambio catiónico, se encuentra un electrodo de difusión de gas. El electrodo de difusión de gas se encuentra a su vez sobre un distribuidor de corriente. En el electrodo de difusión de gas se trata, por ejemplo, de cátodos de consumo de oxígeno (CCO). En caso de un CCO como electrodo de difusión de gas, se conduce habitualmente a la región catódica aire, aire enriquecido con oxígeno u oxígeno puro, que se reduce en el CCO.
- 10
- 15 Es conocida por el documento EP-A 0.785.294 una celda electroquímica para la electrólisis de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno que contiene un cátodo de difusión de gas y una membrana de intercambio iónico que están en estrecho contacto.

Las membranas de intercambio iónico comerciales presentan un soporte plano constituido por un tejido, red, malla o similar, por ejemplo de politetrafluoroetileno (PTFE), sobre el que está aplicado por un lado un polímero de ácido perfluorosulfónico como, por ejemplo, Nafion®, un producto comercial de la compañía DuPont. Si se utiliza dicha membrana de intercambio iónico en una celda de electrólisis con electrodos de difusión de gas como cátodos de consumo de oxígeno para la electrólisis de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno, se observa una tensión de funcionamiento comparativamente alta en el intervalo de 1,25 a 1,3 V a 5 kA/m<sup>2</sup>.

20

Es por tanto objetivo de la presente invención proporcionar una celda electrolítica de membrana con un electrodo de difusión de gas como cátodo, particularmente para la electrólisis de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno, que presente una tensión de funcionamiento lo más baja posible.

25

Es objeto de la invención una celda electroquímica según la reivindicación 1 para la electrólisis de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno, compuesta por al menos una semicelda anódica con un ánodo, una semicelda catódica con un electrodo de difusión de gas como cátodo y una membrana de intercambio iónico dispuesta entre la semicelda anódica y la semicelda catódica que está compuesta por al menos un polímero de ácido perfluorosulfónico, en la que el electrodo de difusión de gas y la membrana de intercambio iónico están adyacentes, caracterizada porque el electrodo de difusión de gas y la membrana de intercambio iónico presentan una superficie de contacto de al menos un 50%, preferiblemente de al menos un 70%, referida al área geométrica, a una presión de 250 g/cm<sup>2</sup> y una temperatura de 60°C.

30

La superficie de contacto según la invención entre el electrodo de difusión de gas y la membrana de intercambio iónico a una presión de 250 g/cm<sup>2</sup> y una temperatura de 60°C puede determinarse, por ejemplo, según el ejemplo 5. El ensayo según el ejemplo 5 simula las condiciones de presión y temperatura en la celda electroquímica según la invención en funcionamiento.

35

La membrana de intercambio iónico está compuesta por al menos una capa de un polímero de ácido perfluorosulfónico como, por ejemplo, Nafion®. Se describen otros polímeros de ácido perfluorosulfónico que pueden utilizarse para la celda electrolítica según la invención, por ejemplo, en el documento EP-A 1.292.634. La membrana de intercambio iónico puede presentar adicionalmente un soporte o microfibras incorporadas para reforzamiento mecánico.

40

El soporte de la membrana de intercambio iónico es preferiblemente una red, tejido, malla, tela tejida, tela no tejida o espuma de un material conformable elástico o plástico, con especial preferencia de metal, plástico, carbono y/o fibras de vidrio. Son especialmente adecuados como plásticos PTFE, PVC o PVC-HT.

45

En una forma de realización preferida de la membrana de intercambio iónico, el soporte está incluido en una capa o entre al menos dos capas de polímero de ácido perfluorosulfónico. La membrana de intercambio iónico está constituida con especial preferencia por al menos dos capas de polímero de ácido perfluorosulfónico, estando el soporte de la membrana de intercambio iónico incluido entre las capas o en una de las dos capas de polímero de ácido perfluorosulfónico. Esto puede efectuarse, por ejemplo, aplicando a ambos lados del soporte respectivamente al menos una capa de un polímero de ácido perfluorosulfónico. Si el soporte está incluido en una capa o entre al menos dos capas del polímero de ácido perfluorosulfónico, la membrana de intercambio iónico presenta una superficie más lisa que una membrana de intercambio iónica en que el soporte presente solo por un lado una capa de un polímero de ácido perfluorosulfónico. Una superficie más lisa de la membrana de intercambio iónico permite un mejor contacto con el electrodo de difusión de gas. Cuanto más lisa sea la superficie de la membrana de

50

55

intercambio iónico, mayor será la superficie de contacto con la membrana de intercambio iónico del electrodo de difusión de gas adyacente.

5 El electrodo de difusión de gas comprende un soporte conductor eléctrico, preferiblemente constituido por un tejido, malla, red o tela no tejida de plástico, metal o metal sinterizado. El metal o metal sinterizado debe estar exento de ácido clorhídrico. Pertenecen a ellos, por ejemplo, titanio, hafnio, circonio, niobio, tantalio y algunas aleaciones Hastalloy. El soporte conductor eléctrico está eventualmente dotado de una masa de recubrimiento que contiene una mezcla de negro de acetileno-politetrafluoroetileno. Esta masa de recubrimiento puede aplicarse, por ejemplo, mediante espátulas sobre el soporte conductor eléctrico y a continuación sinterizarse a temperaturas de aprox. 340°C. Esta masa de recubrimiento sirve como capa de difusión de gas. La capa de difusión de gas puede aplicarse enteramente sobre el soporte conductor eléctrico. Puede incluirse también total o parcialmente en la estructura de poros abiertos del soporte, es decir, de un tejido, malla, red o similar. Es comercialmente obtenible un soporte conductor eléctrico de una tela no tejida de carbono que está dotado de una capa de difusión de gas de una mezcla de negro de acetileno-politetrafluoroetileno, por ejemplo, en la compañía SGL Carbon Group.

15 El electrodo de difusión de gas comprende además una capa que contiene catalizador, también designada capa de catalizador. Pueden utilizarse como catalizador para el electrodo de difusión de gas: metales nobles, por ejemplo, Pt, Rh, Ir, Re, Pd, aleaciones de metales nobles, por ejemplo, Pt-Ru, compuestos que contienen metales nobles, por ejemplo, sulfuros y óxidos que contienen metales nobles, así como fases de Chevrel, por ejemplo,  $\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Se}_8$  o  $\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{S}_8$ , pudiendo contener estos también Pt, Rh, Re, Pd, etc.

20 Es conocido un electrodo de difusión de gas adecuado para la celda electrolítica según la invención y su fabricación, por ejemplo, por el documento WO 04/032263 A. El contacto eléctrico del electrodo de difusión de gas se realiza mediante un distribuidor de corriente sobre el que reposa el electrodo de difusión de gas.

25 En la celda electroquímica según la invención, la membrana de intercambio iónico y el electrodo de difusión de gas, que actúa funcionando como cátodo, se encuentran totalmente adyacentes entre sí, presentando la membrana de intercambio iónico y el electrodo de difusión de gas una superficie de contacto de al menos un 50% a una presión de  $250 \text{ g/cm}^2$  y una temperatura de 60°C. En general, una celda electroquímica de la materia según la invención funciona a una presión de 0,2 a  $0,5 \text{ kg/m}^2$  y una temperatura de 40 a 65°C. También es deseable para el electrodo de difusión de gas una superficie lo más lisa posible, ya que una superficie lo más lisa posible mejora el contacto con la membrana de intercambio iónico. Para conseguir una superficie lo más lisa posible, puede aplicarse, por ejemplo, la capa de difusión de gas y/o la capa de catalizador mediante un procedimiento de pulverización, en el que las gotas de dispersión pulverizada deben difundirse lo más homogéneamente posible. Es conocido un procedimiento de pulverización adecuado, por ejemplo, por el documento WO 04/032263 A. Preferiblemente, se usa un soporte conductor eléctrico de poros abiertos en el que los poros están cerrados por la capa de difusión de gas. La capa de difusión de gas y/o la capa de catalizador pueden aplicarse también automáticamente mediante laminado o extensión.

35 Se consigue una superficie de contacto lo mayor posible mediante la elección adecuada del electrodo de difusión de gas y de la membrana de intercambio iónico. Ambos deben presentar una superficie lo más lisa posible y además una microconformabilidad lo mejor posible, es decir, una buena conformabilidad en el intervalo micrométrico.

40 En una forma de realización especial de la celda electrolítica según la invención, la capa de catalizador del electrodo de difusión de gas se aplica sobre la membrana de intercambio iónico. La capa de catalizador puede aplicarse, por ejemplo, mediante pulverización o mediante procedimientos de colada de película conocidos en el estado de la técnica, sobre la membrana de intercambio iónico. De este modo, la membrana de intercambio iónico y la capa de catalizador forman una unidad de membrana-electrodo (UME). En este caso, el soporte conductor eléctrico con la capa de difusión de gas está adyacente a la capa de catalizador. La superficie de contacto según la invención de al menos un 50%, preferiblemente al menos un 70%, referida al área geométrica, a una presión de  $250 \text{ g/cm}^2$  y una temperatura de 60°C, se encuentra aquí entre la capa de difusión de gas y la capa de catalizador de la UME.

45 La celda electrolítica según la invención presenta en la electrólisis de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno (ácido clorhídrico) una tensión de funcionamiento de 100 a 300 mV menor.

50 En una forma de realización preferida, la membrana de intercambio iónica está constituida por al menos dos capas, presentando las capas diferentes pesos equivalentes. Se entiende por peso equivalente en el sentido de la presente invención aquella cantidad de polímero de ácido perfluorosulfónico que es necesaria para neutralizar 1 l de lejía de sosa 1 N. El peso equivalente es por tanto una medida de la concentración de grupos ácido sulfónico intercambiadores iónicos. El peso equivalente de la membrana de intercambio iónico asciende preferiblemente a 600 a 2500, con especial preferencia a 900 a 2000.

55 Si la membrana de intercambio iónico está constituida por varias capas con distintos pesos equivalentes, las capas pueden estar dispuestas en principio de cualquier modo entre sí. Sin embargo, se prefiere una membrana de intercambio iónico en la que aquella capa de la membrana de intercambio iónico que está enfrentada al electrodo de difusión de gas, es decir, adyacente al electrodo de difusión de gas, presente un peso equivalente mayor que las capas restantes. Si la membrana de intercambio iónico está constituida, por ejemplo, por dos capas, el peso

5 equivalente de la capa enfrentada al ánodo asciende a 600 a 1100 y el peso equivalente de la capa enfrentada al electrodo de difusión de gas a 1400 a 2500. Si están presentes más de dos capas, el peso equivalente, por ejemplo, de la capa enfrentada al ánodo puede aumentar en la dirección de la capa enfrentada al electrodo de difusión de gas. Pero también es posible que las capas con mayor y menor peso equivalente estén dispuestas alternadamente, presentando la capa adyacente al electrodo de difusión de gas el mayor peso equivalente.

10 Mediante la elección del peso equivalente, así como la elección de las capas con distintos pesos equivalentes, puede reducirse el transporte de cloro a través de la membrana de intercambio iónico. Es deseable una migración lo menor posible de cloro a través de la membrana de intercambio iónico. En el caso ideal, la migración de cloro debería suprimirse completamente, ya que el cloro se reduce a cloruro en la capa de catalizador del electrodo de difusión de gas y forma ácido clorhídrico diluido con el agua de reacción formada en la semicelda catódica. Por un lado, este no puede reutilizarse y debe por tanto desecharse. Por otro lado, el contacto de ácido clorhídrico diluido con el electrodo de difusión de gas conduce a sobretensiones así como eventualmente a daños corrosivos en el catalizador contenido en el electrodo de difusión de gas.

15 Además, se reduce aprox. un tercio el transporte de agua de la semicelda anódica a través de la membrana de intercambio iónico a la semicelda catiónica de la celda electroquímica según la invención. También esto es ventajoso, ya que se forma menos ácido clorhídrico diluido en la semicelda catiónica, que debe desecharse. Otra ventaja del transporte de agua reducido se basa en que existe un menor peligro de formación de una película de agua sobre la superficie del electrodo de difusión de gas. Esto mejora a su vez el transporte de oxígeno a través del electrodo de difusión de gas.

20 El ánodo de la celda electroquímica según la invención está constituido por una red, tejido, tela no tejida, malla o similar, preferiblemente por un metal expandido, por ejemplo, de titanio estabilizado con Pd, que está provisto por ejemplo, de un recubrimiento de óxido mixto de Ru-Ti. Es conocido un ánodo adecuado, por ejemplo, por el documento WO 03/056065 A.

### **Ejemplos**

#### **25 Ejemplo 1**

En un ensayo de laboratorio con una celda de laboratorio que presentaba una superficie electroquímica activa de 100 cm<sup>2</sup>, se ensayaron electrodos de difusión de gas, como son conocidos por los documentos US 6.402.930 o US 6.149.782, con una membrana de intercambio iónico conductora de protones de tipo ácido perfluorosulfónico de la compañía Fumatech con un peso equivalente de 950.

30 La membrana de intercambio iónico presentaba como soporte un tejido de respaldo interno de fibra de vidrio, es decir, el soporte estaba incluido en el polímero de ácido perfluorosulfónico. La membrana de intercambio iónico usada se describe en el documento EP-A 1.292.634.

35 El electrodo de difusión de gas presentaba la siguiente constitución: un soporte conductor eléctrico de tejido de carbono estaba dotado de una capa de difusión de gas compuesta por una mezcla de negro de acetileno-politetrafluoroetileno. Se aplicó a este soporte dotado de la capa de difusión de gas una capa de catalizador compuesta por una mezcla de catalizador-politetrafluoroetileno. El catalizador de sulfuro de rodio se adsorbió a este respecto sobre hollín (Vulcan® XC72). Ya que el electrodo de difusión de gas funcionaba en contacto directo con una membrana de intercambio iónico, estaba dotada adicionalmente de una capa de Nafion®, un ionómero conductor de protones, para conseguir una mejor unión a la membrana de intercambio iónico. El cátodo de consumo de oxígeno era casi liso en su superficie hasta las típicas grietas de contracción en el proceso de preparación. Los cátodos de consumo de oxígeno usados se describen en el documento US 6.149.782. El distribuidor de corriente del cátodo de consumo de oxígeno era un metal expandido de titanio con un recubrimiento de óxido mixto de Ti/Ru.

Se usó como ánodo un ánodo comercial de un metal expandido de titanio-paladio con un recubrimiento de óxido mixto de titanio-rutenio.

45 En las condiciones de funcionamiento de 5 kA/m<sup>2</sup>, 60°C, ácido clorhídrico industrial al 14% y una distancia de 3 mm entre ánodo y membrana de intercambio iónico presionada hidrostáticamente a 20 kPa con el cátodo, la celda de ensayo mostró una tensión de funcionamiento de 1,16 V en un periodo de funcionamiento de 16 días.

#### **Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)**

50 Se ensayaron en varios ensayos comparativos en las condiciones descritas en el ejemplo 1 los cátodos de consumo de oxígeno descritos en el ejemplo 1 con una membrana de intercambio iónico conductora de protones de tipo Nafion® 324 de la compañía DuPont.

Los cátodos de consumo de oxígeno procedían del mismo lote de fabricación que los cátodos de consumo de oxígeno utilizados en el ejemplo 1.

5 En esta membrana de intercambio iónico, el soporte no estaba recubierto por ambos lados con el polímero de ácido perfluorosulfónico, sino solo por un lado, encontrándose el soporte en forma de un tejido de respaldo sobre el cátodo de consumo de oxígeno. Así, no era posible un contacto plano suficiente del cátodo de consumo de oxígeno con el polímero de ácido perfluorosulfónico de la membrana de intercambio iónico. La estructura del tejido de respaldo eleva claramente la rugosidad de la superficie.

En los ensayos comparativos, se encontraron tensiones de funcionamiento de 1,31 a 1,33 V.

### Ejemplo 3

Se llevaron a cabo ensayos con cátodos de consumo de oxígeno de distintas rugosidades superficiales en la disposición descrita en el ejemplo 1 y en las condiciones de funcionamiento definidas en el ejemplo 1.

10 En un primer ensayo, se ensayó una membrana de intercambio iónico descrita en el ejemplo 1 de la compañía Fumatech con un cátodo de consumo de oxígeno que estaba compuesto por una tela no tejida de carbono que se había rellenado con una capa de difusión de gas (como se describe en el ejemplo 1) y pulverizado con una capa de catalizador compuesta por 30% de sulfuro de rodio sobre hollín de tipo Vulcan® XC72 y solución del ionómero Nafion®. El cátodo de consumo de oxígeno presentaba una rugosidad superficial de aprox. 140 µm, véase el  
15 ejemplo 5. Este electrodo mostraba una tensión de funcionamiento estable de 1,28 V.

En un segundo ensayo, se ensayó este cátodo de consumo de oxígeno con una membrana de intercambio iónico de tipo Nafion® 324 de la compañía DuPont. Se encontró una tensión de 1,32 V. Se mostró también que tanto la lisura de la membrana como la lisura del cátodo de consumo de oxígeno son decisivas para un área de contacto grande entre la membrana de intercambio iónico y el electrodo de difusión de gas.

### 20 Ejemplo 4

Se analizó la difusión de cloro a través de distintos tipos de membrana de intercambio iónico. Esta se expresa con relación al índice de transporte de agua en las condiciones de funcionamiento en una distinta concentración de ácido clorhídrico del catolito. Se ensayaron las siguientes membranas en condiciones de reposo en estado sin corriente:

- Nafion® 117: una capa con un peso equivalente de 1100; sin tejido de respaldo

25 - Nafion® 324: dos capas con un peso equivalente de 1100 o 1500; con un cátodo de consumo de oxígeno enfrentado exteriormente al tejido de respaldo, es decir, al soporte no estaba incluido en el polímero de ácido perfluorosulfónico

30 - membrana de intercambio iónico de la compañía Fumatech: una capa con un peso equivalente de 950 y tejido de respaldo interior, es decir, el soporte estaba incluido en el polímero de ácido perfluorosulfónico (designado en adelante como membrana Fumatech 950).

Se observó el siguiente comportamiento respecto a la difusión de cloro en un ensayo de 7 horas:

Nafion® 117: 3511 mg de cloro

Nafion® 324: 503 mg de cloro

Membrana Fumatech 950: 1144 mg de cloro.

35 Además, se encontró que a un funcionamiento comparable de los tres tipos de membrana, las membranas Nafion® en las condiciones citadas en el ejemplo 1 presentaban un índice de transporte de agua de aprox. 1 (es decir, 1 mol de H<sub>2</sub>O por mol de fotones a través de la membrana), mientras que la membrana Fumatech presentaba únicamente un índice de transporte de agua de 0,37, es decir, alrededor de un tercio.

40 Se mostró que la membrana de una capa Nafion® 117 y la membrana Fumatech 950 tienen una difusión de cloro distinta en más de un factor de 3, atribuyéndose la ventaja a la membrana Fumatech a pesar del menor peso equivalente.

Por otro lado, las dos capas de Nafion® 324 con relación al mayor peso equivalente de la capa del lado catódico, llevaron a una reducción del transporte de cloro de aprox. 1/7 frente a Nafion® 117 de aproximadamente la mitad respecto a la membrana Fumatech 950.

45 Vista la menor difusión de cloro, se prefiere una membrana de intercambio iónico con una combinación de dos o más capas de distintos pesos equivalentes, aumentando el peso equivalente en la dirección del cátodo de consumo de oxígeno. De este modo, puede conseguirse una notable reducción de la difusión de cloro, eventualmente hasta anularse. El índice de transporte de agua muy bajo de la membrana Fumatech de aprox. 1/3 respecto a las membranas Nafion® posibilita un funcionamiento del cátodo de consumo de oxígeno en estado húmedo, es decir, no  
50 en estado bañado. Es conocido un funcionamiento en estado bañado de todas las membranas Nafion®.

**Ejemplo 5**

Con ayuda del siguiente ensayo de laboratorio, se determinó la superficie de contacto entre el electrodo de difusión de gas (EDG) y la membrana de intercambio iónico con simulación de las condiciones reinantes en una celda electrolítica.

5 Se empapó una tira de membrana de intercambio iónico de aprox.  $3 \times 7 \text{ cm}^2$  por un lado con  $30 \mu\text{l}$  de una solución fluorescente. La solución fluorescente se elaboró a partir de una mezcla de glicerina-agua. Para ello, se disolvió fluoresceína en polvo en agua y se añadió a glicerina. La relación agua:glicerina ascendió a 1:1 (80 mg de fluoresceína, 4,7 g de agua, 4,7 g de glicerina).

10 Se estiró la membrana de intercambio iónico empapada por un lado sobre una almohadilla de espuma fina de neopreno, apoyando la superficie empapada sobre la almohadilla de espuma fina. Esta superficie enfrentada a la almohadilla de espuma fina se designa a continuación también como lado inferior. La base de espuma de neopreno tenía un tamaño de  $2,2 \times 2,2 \text{ cm}^2$ .

15 El lado superior de la membrana de intercambio iónico se humedeció igualmente con  $30 \mu\text{l}$  de solución fluorescente. A continuación, se cubrió la superficie con una placa de vidrio y se apretó con un peso de aprox. 200 g. Así se distribuyó uniformemente en ambas superficies la solución fluorescente sobre el lado superior e inferior de la membrana de intercambio iónico.

20 Se almacenó la membrana de intercambio iónico así empapada y aplicada sobre una almohadilla de espuma fina en un desecador a 100% de humedad ambiental y a temperatura ambiente durante 3 horas. A este respecto, se impregnó totalmente la membrana. Después de almacenar en el desecador, se liberaron de la película de líquido residual ambas superficies de la membrana de intercambio iónico.

25 Se colocó el electrodo de difusión de gas con una superficie de  $2,2 \times 2,2 \text{ cm}^2$  sobre la membrana de intercambio iónico (la superficie enfrentada a la membrana de intercambio iónico se designa en adelante también como superficie). Se colocó sobre el lado inferior del electrodo de difusión de gas, es decir, la superficie apartada de la membrana de intercambio iónico, el distribuidor de corriente. Sobre él, se situó el correspondiente peso, que aporta una presión de  $250 \text{ g/cm}^2$ . Esta estructura global se almacenó en desecador a 10% de humedad ambiental y  $60^\circ\text{C}$  durante 19 h en cámara de secado.

Después del almacenamiento, se retiró el electrodo de difusión de gas y se fijó para valoración microscópica sobre un portaobjetos.

Valoración con microscopio de barrido láser confocal Leica TCS NT:

30 Se tomó una foto en conjunto de la superficie del EDG con contraste de retrodispersión y fluorescencia. El encuadre ascendía a  $6,250 \times 6,250 \text{ mm}^2$ . Se estableció la ganancia de fotomultiplicador del canal de retrodispersión al rendimiento máximo de láser (aprox. 22 mW, salida del láser) a 322 V. La tensión de fotomultiplicador del canal de fluorescencia ascendía a 1000 V. Se tomaron imágenes en modo  $488 / > 590 \text{ nm}$ . A Con esta configuración, se irradió a la longitud de onda de 488 nm del láser de  $\text{Ar}^+$ . Se registró la imagen de retrodispersión a la misma longitud de onda. Se elaboró la imagen del canal de fluorescencia a partir de la luz fluorescente de la superficie de muestra, que es de longitud de onda mayor de 590 nm.

40 Se tomaron las imágenes para la valoración de la superficie de compresión con un objetivo de  $\times 10 / 0,3$  de aire. El encuadre ascendía entonces a  $1,0 \times 1,0 \text{ mm}^2$ . Por seguridad estadística, se tomaron 8 encuadres. Ya que las superficies presentan claramente estructuras topográficas, se tomaron series de secciones transversales. En el electrodo de difusión de gas según el ejemplo 1 (electrodo de paño de carbono), la diferencia de altura a superar ascendía aprox. a  $70 \mu\text{m}$ , en el electrodo de tela no tejida de carbono aproximadamente a  $140 \mu\text{m}$ . Se registraron las imágenes igualmente en modo  $488 / >590 \text{ nm}$ . En el electrodo de paño de carbono, se tomó respectivamente una serie de secciones transversales de  $72,9 \mu\text{m}$  con 63 secciones individuales. La ganancia en el canal de retrodispersión ascendía a 231 V, la ganancia en el canal de fluorescencia ascendía a 672 V.

45 En el electrodo de tela no tejida de carbono, se tomó respectivamente una serie de secciones transversales de  $143 \mu\text{m}$  con 127 secciones individuales. La ganancia en el canal de retrodispersión ascendía a 266 V, la ganancia en el canal de fluorescencia ascendía a 672 V.

50 Se elaboró una imagen topográfica a partir del conjunto de datos de la imagen del canal de retrodispersión. A partir del conjunto de datos de la imagen del canal de fluorescencia, se produjo una imagen de proyección. En esta imagen de proyección, se representó para cada coordenada xy respectivamente solo el punto más claro de la serie de secciones transversales procesadas en dirección z. Esta imagen se usó para la valoración de análisis de imágenes adicional de la ocupación superficial.

Se tomó un histograma en un marco fotográfico fijado con una superficie encerrada de 261632 píxeles. En este histograma, se reseñaron las frecuencias aparecidas para cada intensidad (0-255) (véase la Tabla 1).

5 La siguiente tabla 1 reproduce las superficies de contacto así determinadas en %, así como la desviación cuadrática media de 8 medidas de distintas combinaciones de membranas de intercambio iónico y electrodos de difusión de gas. Se usaron como electrodos de difusión de gas: electrodos de paño de carbono según el ejemplo 1 (designados en adelante también como de tipo A), electrodos de tela no tejida de carbono según el ejemplo 3, en los que la tela no tejida de carbono está rellena con una capa de difusión de gas y pulverizada con una capa de catalizador de sulfuro de rodio, así como una solución de ionómero Nafion® (designados a continuación también como de tipo C).  
 10 Se entiende aquí como un recubrimiento de poros abiertos un recubrimiento que no cierre los poros de la tela no tejida de carbono o similar. Puede conseguirse un recubrimiento de poros abiertos, por ejemplo, empapando el soporte, por ejemplo la tela no tejida de carbono, mientras que en un recubrimiento de poros cerrados, es decir, rellenos, se aplica la capa de difusión de gas, por ejemplo sobre el soporte, con lo que se rellenan los poros del soporte.

15 Se utilizaron como membranas de intercambio iónico las siguientes membranas comerciales: membranas de intercambio iónico de tipo ácido perfluorosulfónico de la compañía Fumatech con un soporte interno, es decir incorporado, según el ejemplo 1 (designadas como Fumatech 950), membranas de intercambio iónico de tipo ácido perfluorosulfónico de la compañía DuPont con un soporte externo, es decir no incorporado, según el ejemplo 2 (designadas como Nafion® 324), así como membranas de intercambio iónico de tipo ácido perfluorosulfónico de la compañía DuPont sin soporte (designadas como Nafion® 105).

Se midió la tensión a  $5 \text{ kA/m}^2$  y  $60^\circ\text{C}$ .

20 Los resultados de la tabla 1 muestran que una gran superficie de contacto entre la membrana de intercambio iónico y el electrodo de difusión de gas está ligada con una menor tensión celular que una superficie de contacto menor.

**Tabla 1**

<b>Membrana de intercambio iónico</b>	<b>de Electrodo de difusión de gas</b>	<b>Superficie de contacto (%)</b>	<b>de Desviación cuadrática media</b>	<b>Tensión (V)</b>
Fumatech 950	Tipo A	76,5	2,8	1,16
Nafion® 105	Tipo A	74,4	2,3	1,17
Fumatech 950	Tipo B	18,0	3,0	1,28
Nafion® 105	Tipo B	8,3	1,5	1,32
Fumatech 950	Tipo C	75,3	4,1	1,22
Nafion® 105	Tipo C	6,5	1,6	1,31

**REIVINDICACIONES**

1. Celda electroquímica para la electrólisis de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno, compuesta al menos por una semicelda anódica con un ánodo, una semicelda catódica con un electrodo de difusión gaseosa como cátodo y una membrana de intercambio iónico dispuesta entre la semicelda anódica y la semicelda catiónica, que está compuesta por al menos un polímero de ácido perfluorosulfónico, estando adyacentes entre sí el electrodo de difusión gaseosa y la membrana de intercambio iónico, caracterizada porque el electrodo de difusión gaseosa y la membrana de intercambio iónico presentan una superficie de contacto de al menos un 50% , referida al área geométrica, medida fuera de la celda a una presión de 250 g/cm<sup>2</sup> y una temperatura de 60°C.
2. Celda electroquímica según la reivindicación 1, caracterizada porque el área de contacto asciende al menos a un 70%.
3. Celda electroquímica según una de las reivindicaciones 1-2, caracterizada porque la membrana de intercambio iónico presenta una capa de un polímero de ácido perfluorosulfónico y en la capa de polímero de ácido perfluorosulfónico está incluido un soporte.
4. Celda electroquímica según una de las reivindicaciones 1-2, caracterizada porque la membrana de intercambio iónico presenta al menos dos capas de un polímero de ácido perfluorosulfónico y porque está entre dos capas o en una de las dos capas de polímero de ácido perfluorosulfónico incluido un portador.
5. Celda electroquímica según la reivindicación 4, caracterizada porque la membrana de intercambio iónico presenta al menos dos capas, presentando las capas distintos pesos equivalentes.
6. Celda electroquímica según una de las reivindicaciones 1-5, caracterizada porque las capas de polímero de ácido perfluorosulfónico presentan un peso equivalente de 600 a 2500, preferiblemente de 900 a 2000.
7. Celda electroquímica según una de las reivindicaciones 5 o 6, caracterizada porque la capa que está enfrentada al electrodo de difusión gaseosa presenta un mayor peso equivalente que las capas restantes.
8. Celda electroquímica según una de las reivindicaciones 1-7, caracterizada porque la capa de catalizador del electrodo de difusión gaseosa está aplicada sobre la membrana de intercambio iónico.
9. Celda electroquímica según una de las reivindicaciones 1-8, caracterizada porque la membrana de intercambio iónico presenta un soporte constituido por una red, tejido, malla, tela tejida, tela no tejida o espuma de un material conformable elástico o plástico, preferiblemente de metal, plástico, carbono y/o fibras de vidrio.