

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 885**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/88** (2006.01)  
**H01M 8/02** (2006.01)  
**H01M 4/96** (2006.01)  
**H01M 8/16** (2006.01)  
**H01M 8/10** (2006.01)  
**H01M 4/62** (2006.01)  
**H01M 4/86** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2011 E 11740582 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 2548246**

54 Título: **Electrodo de difusión de gas, su método de producción, ensamblaje de membrana-electrodo que comprende el mismo y el método de producción del ensamblaje de membrana-electrodo que comprende el mismo**

30 Prioridad:

**29.06.2010 EP 10167748**

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

**29.09.2015**

73 Titular/es:

**VITO NV (100.0%)  
Boeretang 200  
2400 Mol, BE**

72 Inventor/es:

**ALVAREZ GALLEGO, YOLANDA;  
VERMEIREN, PHILIPPE;  
CLAES, ANDRE-VIKTOR y  
ADRIANSENS, WALTER**

74 Agente/Representante:

**LAZCANO GAINZA, Jesús**

**ES 2 546 885 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**

Electrodo de difusión de gas, su método de producción, ensamblaje de membrana-electrodo que comprende el mismo y el método de producción del ensamblaje de membrana-electrodo que comprende el mismo

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a electrodos de difusión de gas, un método para producir los mismos, ensamblajes de membrana-electrodo que comprenden los mismos y un método para producir los ensamblajes de membrana-electrodo que comprenden los mismos.

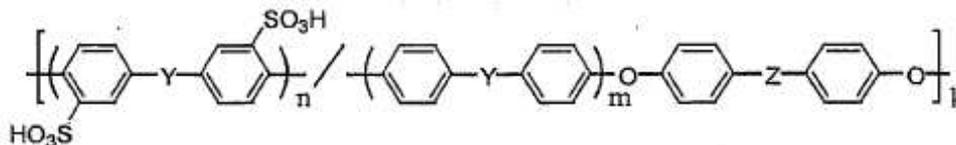
Antecedentes de la invención

10 El documento US 3,553,032 revela el método de fabricación de un electrodo de celda de combustible que comprende una matriz porosa ligada de partículas de polímero repelentes al agua que tienen un fino recubrimiento de plata y partículas de un material conductor eléctricamente intercaladas en el mismo y se adhieren a dicha matriz que consiste de la formación de una mezcla de un polímero repelente al agua, las partículas de un material conductor eléctricamente, y las partículas de carbonato de plata, fundición de dicha mezcla bajo presión para formar una estructura coherente y calentar la estructura coherente resultante a una temperatura por encima de la temperatura de descomposición de dicho carbonato de plata pero por debajo del punto de ablandamiento de dicho polímero para formar así la plata y liberar el gas de dióxido de carbono que se difunde a través de dicha estructura para hacerla sustancialmente porosa. La US 3,553,032 no enseña el uso de un aglutinante alternativo para enfriar las resinas sinterizables fluoradas tales como politetrafluoroetileno, etileno-propileno fluorado, clorotrifluoroetilenos, y fluoruros de polivinilideno.

20 El documento GB 2,316,801A revela un electrodo de difusión de gas electrocatalítico para celdas de combustible comprendido de: una capa de difusión de gas anisotrópica que está hecha de una matriz porosa de carbono a través de la cual las partículas de carbono y poli(fluoruro de vinilideno) se distribuyen de tal manera que la matriz sea porosa de forma homogénea en una dirección lateral al flujo de gas y porosa de forma asimétrica a los gases en la dirección de flujo de gas, la porosidad de dicha capa de difusión de gas decreciente en la dirección del flujo de gas, dicha capa de difusión de gas que tiene un espesor entre aproximadamente 50 μm y aproximadamente 300 μm, y una capa catalítica que se hace de una suspensión de "tinta" coagulada que contiene partículas de carbono catalítico y un polímero termoplástico, la capa catalítica que cubre la superficie de poros pequeños de dicha capa de difusión de gas, dicha capa catalítica que tiene un espesor entre aproximadamente 7 μm y aproximadamente 50 μm y una carga de catalizador de metal entre aproximadamente 0.1 mg/cm<sup>2</sup> y aproximadamente 0.5 mg/cm<sup>2</sup>.

30 El documento EP 1 930 974A1 revela 1. Un método para producir una celda de óxido sólido reversible, que comprende las etapas de: fundición laminar de una capa de soporte de ánodo sobre un soporte (1); fundición laminar de una capa de ánodo sobre un soporte (2); fundición laminar de una capa de electrolito sobre un soporte (3); y, o bien laminar dicha capa de ánodo en la parte superior de dicha capa de soporte de ánodo; retirar dicho soporte (2), de dicha capa de ánodo; laminar dicha capa de electrolito en la parte superior de dicha capa de ánodo; y sinterización de la estructura multicapas; o laminar dicha capa de ánodo en la parte superior de dicha capa de electrolito; retirar dicho soporte (2) de dicha capa de ánodo; laminar dicha capa de soporte de ánodo en la parte superior de dicha capa de ánodo; y sinterización de la estructura multicapas.

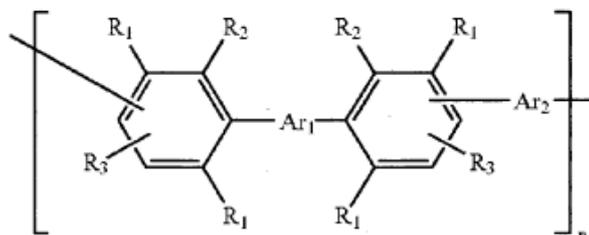
40 El documento WO 03/082956A1 revela un ensamblaje de membrana-electrodo, que comprende: un ánodo; un cátodo; y una membrana de intercambio de protones posicionada entre el ánodo y el cátodo, en donde al menos uno del ánodo, el cátodo, y la membrana de intercambio de protones comprende un copolímero de sulfonato que tiene la siguiente estructura química:



en donde; n/n+m varía de aproximadamente 0.001 a aproximadamente 1; Y puede ser-S-, S(O), S(O)<sub>2</sub>, C(O), o P(O) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), y combinación de los mismos; y Z puede ser un enlace sencillo carbono-carbono directo, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C(CF<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), C(O), S(O)<sub>2</sub>, o P(O)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

45 El documento US 7,301,002B1 revela un polímero de polifenileno sulfonado, obtenido por sulfonación con control de un polímero de polifenileno con un agente de sulfonación, el polímero de polifenileno sulfonado que tiene unidades de repetición de la siguiente estructura 1:

Estructura 1



en la que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son iguales o diferentes, en donde cada  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  es H o una fracción aromática no sustituida o sustituida inertemente;  $Ar_1$  y  $Ar_2$  son iguales o diferentes, en donde cada  $Ar_1$  y  $Ar_2$  es una fracción aromática no sustituida o fracción aromática sustituida de manera inerte; en donde una cadena lateral colgante de un grupo sulfonilo se une a un átomo de carbono; en donde de uno a seis grupos sulfonilo están unidos por unidad de repetición; en donde  $n \leq 2$ ; y en donde cualquier combinación de  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  y  $Ar_1$  y  $Ar_2$  comprende una sub-combinación seleccionada entre el grupo que consiste en: a)  $R_1$  es diferente de  $R_2$ , b)  $R_1$  es diferente de  $R_3$ , c)  $R_2$  es diferente de  $R_3$ , d)  $Ar_1$  es diferente de  $Ar_2$ , y e)  $R_1 = R_2 = R_3 = Ar_1 = Ar_2$ .

En 2004 M. Cifrain et al. in *Journal of Power Sources*, volumen 127, páginas 234-242, informó que las celdas de combustible alcalinas (AFC), aunque se sabe que tienen una alta eficiencia, se considera que sólo son útiles para las aplicaciones espaciales debido a su alto precio, su baja vida útil y su alta sensibilidad al dióxido de carbono y que las AFC se pueden construir a bajo coste y  $CO_2$  conciliable con una vida útil suficiente para sistemas de vehículos y de copia de seguridad. Se informó que la clave es un electrolito líquido circulante que evita muchos de los problemas que tienen los sistemas de membrana, como el agua y el manejo del calor. Por otra parte, M. Cifrain et al. informaron de que un electrodo estándar de AFC, se compone de varias capas de negro de carbono unidas a PTFE, que a veces también contienen otros materiales hidrófobos tales como cera de parafina u otros plásticos como el polietileno (PE) o polisulfona (PSU), que otros aditivos son el grafito (para aumentar la conductividad eléctrica) y formadores de poros (como el azúcar) y que algunas veces las láminas de PTFE porosas se presionan en el lado del gas, siendo los electrodos producidos por procedimientos de laminación, prensado y sinterización.

F. Bidault et al. en 2009 en *Journal of Power Sources*, volumen 187, páginas 39-48, estudiaron de nuevo los cátodos de difusión de gas para celdas de combustible alcalinas y reportaron que el rendimiento y la estabilidad general están dominados por el comportamiento del cátodo, lo que lleva a un foco de actividades de investigación en el desarrollo de cátodos. Indicaron también que el rendimiento y la durabilidad del electrodo de difusión de gas son muy dependientes de la forma en la que las estructuras de capas se fabrican a partir de carbono y politetrafluoroetileno (PTFE) y que la elección y el tratamiento del soporte de carbono son de importancia primordial para la actividad catalítica final. Se informó que, en general, los electrodos de AFC se componen de varias capas de negro de carbono unidas a PTFE, que cumplen diferentes funciones, que los electrodos modernos tienden a utilizar los catalizadores soportados sobre carbón de alta área superficial y PTFE para obtener los límites de las tres fases (TPB) necesarios y que los métodos de prensado, laminación, serigrafía y pulverización se utilizan en la producción de electrodos de AFC.

V. Neburchilov et al. en 2010 en *Journal of Power Sources*, volumen 195, páginas 1271-1291, estudiaron de nuevo las composiciones, diseños y métodos de fabricación de cátodos de aire para celdas de combustible de aire-zinc alcalinas y se informó que las composiciones más prometedoras para electrodos de aire están basados en óxidos individuales, o mezclas de los mismos, con la estructura espinela, perovskita, o pirocloro:  $MnO_2$ , Ag,  $Co_3O_4$ ,  $La_2O_3$ ,  $LaNiO_3$ ,  $NiCo_2O_4$ ,  $LaMnO_3$ ,  $LaNiO_3$  etc., que proporcionan el equilibrio óptimo de la actividad de ORR y la estabilidad química en un electrolito alcalino. Se informó además que los métodos de micelas inversas y gel-sol suministran la distribución más uniforme del catalizador en el carbono y el área superficial BET del catalizador más alta y que el diseño del cátodo de aire, incluyendo los tipos de negro de carbono, agentes aglutinantes, colectores de corriente, membranas de teflón, tratamiento térmico de la capa de difusión de gas, y capas de catalizador, tienen un fuerte efecto sobre el rendimiento.

El documento WO 99/45604A revela un método para la preparación de una película de electrodo, comprendiendo dicho método las etapas de: (a) formar una mezcla de electrodo que comprende ya sea un material anódico o material activo de cátodo, un polímero y un solvente portador; y (b) poner en contacto la mezcla de electrodo con un polímero no solvente para extraer al menos una parte del solvente portador de la mezcla de electrodo para formar una película de electrodo, pero no se revela capa hidrófoba.

El documento US 6,521,381 revela un método de fabricación de una estructura de electrodo que comprende las etapas de: (a) proporcionar una lámina colectora de corriente; (b) formar una mezcla que comprende material conductor de protones y partículas de carbono; (c) aplicar la mezcla sobre la lámina colectora de corriente y formar una película a partir de la mezcla, la película que tiene una primera y segunda superficies con la primera superficie adherida a la

lámina; y luego (d) generar un flujo de átomos de metal y recolectar los átomos de la segunda superficie de la película para formar policristales metálicos dispersos en la segunda superficie de la película, en donde el flujo de átomos de metal es generado por deposición física de vapor, la deposición física de vapor se produce de una manera que mantiene las características físicas de los átomos de metal a través de la generación y la recolección. Sin embargo, se revelan las técnicas de fabricación de prensado en caliente y no hay ninguna mención de inversión de fase o el uso de técnicas de recubrimiento.

El documento US 2002-0127474A revela un sistema electroquímico que comprende: una celda electroquímica que incluye: (a) un ánodo; (b) un cátodo, y (c) una membrana conductora de protones selectivamente dispuesta entre, y estando en comunicación con, dicho ánodo y dicho cátodo, dicha membrana que comprende: (a) un polímero de matriz hidrófobo y (b) un polímero no-iónico hidrófilo, en donde dicho polímero hidrófobo y dicho polímero hidrófilo forman juntos una membrana conductora de protones selectivamente. El documento US 2002/0127474A1 ejemplifica el uso de técnicas de inversión de fase para proporcionar una membrana asimétrica que contiene poros en un lado que son selectivos para el paso de protones mientras que rechaza al menos parcialmente otros cationes, aniones, y algunas moléculas neutras.

El documento US 2004/0028875A1 revela un método de fabricación de un producto con una estructura de tamaño micro a nano, usando un molde que tiene una estructura correspondiente a una superficie del molde en la cual un fluido que contiene un material de fundición se pone en contacto con dicha superficie del molde caracterizada porque el fluido se somete a un tratamiento para inducir la separación de fases en el mismo, porque el dicho material de fundición es al menos parcialmente solidificado sobre la superficie del molde y porque el producto resultante se libera de la superficie del molde.

El documento US 2009/0226636A1 revela un procedimiento para fabricar una lámina de electrodo para un celdas electroquímicas de litio que comprende las etapas de: a) mezclar un copolímero o polímero de poliéter soluble en agua, al menos una sal de litio, al menos un material electroquímicamente activo, agua y un solvente orgánico miscible con agua en una relación de agua/solvente orgánico de un máximo de 50% de solvente orgánico, en volumen para formar una suspensión/solución a base de agua que contiene en peso al menos 20% del material de electrodo activo, al menos 5% de un polímero o copolímero de poliéter, y al menos 1.5% de sal de litio; b) el recubrimiento de la suspensión/solución a base de agua en la forma de un electrodo de película delgada sobre un soporte de electrodo; y c) secar la película delgada de electrodo para obtener una lámina delgada del electrodo que tiene menos de 1000 ppm de agua residual. El recubrimiento se realizó en un colector de corriente y la inversión de fase se lleva a cabo mediante el secado para eliminar el solvente.

El documento WO 2006/015462A revela un procedimiento para preparar una membrana separadora reforzada con red permeable a los iones, que comprende las etapas de: proporcionar una red (2A) y una pasta (5) apropiada, guiando dicha red (2A) en una posición vertical, recubriendo igualmente ambos lados de dicha red con dicha pasta para producir una red (2B) revestida con pasta, y aplicando una etapa de formación de poros de superficie simétrica y una etapa de coagulación simétrica a dicha red revestida con pasta para producir una membrana separadora reforzada con la red. La WO 2006/015462A revela el refuerzo de los recubrimientos mediante el recubrimiento sobre una red polimérica. Aplicaciones en la electrólisis de agua alcalina, Baterías (ácidas y alcalinas). Se han previsto celdas de combustible y combinaciones de los mismos,.

El documento GB 2316802A revela un electrodo de difusión de gas electrocatalítico para celdas de combustible que comprenden: una capa de difusión de gas anisotrópica que está hecha de una matriz porosa de carbono a través de la cual las partículas de carbono y poliétersulfona se distribuyen de tal manera que la matriz es porosa de forma homogénea en una dirección lateral al flujo de gas y porosa de forma asimétrica a los gases en la dirección del flujo de gas, la porosidad de dicha capa de difusión de gas decreciente en la dirección del flujo de gas, dicha capa de difusión de gas que tiene un espesor entre aproximadamente 50 mm y aproximadamente 300 mm y una capa catalítica que es hecha de una suspensión coagulada de "tinta" que contiene partículas de carbono catalíticos y un polímero termoplástico, la capa catalítica que cubre la superficie de poros pequeños de dicha capa de difusión de gas, dicha capa catalítica que tiene un espesor entre aproximadamente 7  $\mu\text{m}$  y aproximadamente 50  $\mu\text{m}$  y una carga de catalizador de metal entre aproximadamente 0.1  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  y aproximadamente 0.5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ .

El documento US 6, 183, 898 B1 revela un electrodo de difusión de gas, particularmente económico, homogéneo y poroso para celdas de combustible de membrana de electrolito de polímero.

El uso generalizado de las celdas de combustible es inhibido por el alto coste de los electrodos de difusión de gas con el necesario equilibrio de características para funcionar de manera eficiente a largo plazo en las celdas de combustible, por ejemplo, en celdas de combustible alcalinas, limitación de tamaño debido a las técnicas de producción utilizadas y la incapacidad de las técnicas de fabricación convencionales para ser adaptadas a su uso en líneas de producción continua.

Por lo tanto, existe una necesidad de desarrollar un enfoque radicalmente diferente a la fabricación de electrodos de difusión de gas para las celdas de combustible, manteniendo el equilibrio de las propiedades necesarias para el eficiente funcionamiento a largo plazo, en celdas de combustible.

Resumen de la invención

5 Los electrodos de difusión de gas de la técnica anterior se producen usando técnicas de laminado para proporcionar la mezcla requerida de poros hidrófobos e hidrófilos en una matriz conductora eléctricamente como resultado de la dispersión de los componentes conductores eléctricamente, tales como carbono, grafito y partículas metálicas en la presencia de un catalizador necesario para funcionar de manera eficiente a largo plazo en las celdas de combustible. En electrodos multicapas de la técnica anterior poli(tetrafluoroetileno) [PTFE] o copolímeros de etileno-propileno perfluorados [FEP] se utilizan ambos como un componente hidrófobo para proporcionar canales hidrófobos para transporte de gas o como aglutinante. Aunque PTFE es insoluble, este tiene la capacidad de fluencia como consecuencia de una temperatura de transición cerca de la temperatura ambiente y por lo tanto para ser moldeado conjuntamente bajo condiciones de laminación en frío y por lo tanto unir a los electrodos de difusión de gas multicapas juntos. Por lo tanto, el PTFE está presente como una estructura continua sinterizada en frío. Además, los electrodos de difusión de gas revelados en GB 2,316,801 A, EP 1 930 974A y WO 02/082956A1, no son apropiados para su aplicación en celdas galvánicas, tales como una celda de combustible o batería, en donde los reactivos son gaseosos y el electrolito es una solución acuosa, ya que carecen de una capa repelente al agua.

20 Se ha encontrado sorprendentemente que la presencia de partículas hidrófobas tales como partículas de PTFE en una membrana producida por la inversión de fase de los polímeros solubles en solventes tales como polisulfona proporcionan los canales hidrófobos necesarios para electrodos de difusión de gas multicapas sin fugas del electrólitos, sin la necesidad de que las partículas de PTFE sean sinterizadas en frío juntas, es decir, en donde el PTFE no es un aglutinante. La producción de electrodos de difusión de gas multicapas usando técnicas estándar de fundición seguidas de una inversión de fase (i.e., la eliminación del solvente (uno o más solventes) por ejemplo, por evaporación de solvente o inmersión en no solvente (uno o más no solventes) o mezcla de no solventes (uno o más solventes) y solvente) (uno o más solventes) representa un avance tecnológico fundamental de dispensación con las técnicas artesanales utilizadas anteriormente, lo que permite reducciones sustanciales de costes, lo que permite un mejor control de parámetros y poner fin a las limitaciones de tamaño inherentes a la tecnología de la técnica anterior. Aunque las técnicas de inversión de fase se han revelado en la realización de capas para su uso en electrodos, tales técnicas, para el conocimiento de los inventores no se han aplicado para la producción de electrodos de difusión de gas. Además, las técnicas de fundición se prestan particularmente bien a la producción continua y automatizada a gran escala con una enorme reducción concomitante en el coste por m<sup>2</sup>. En comparación con los electrodos de difusión de gas de PTFE sinterizados en frío (por ejemplo, laminados en frío o calandrado), las dimensiones de los electrodos de fundición son prácticamente ilimitadas. Además, la reproducibilidad y la homogeneidad del reparto de los electrodos de fundición son mucho mejores que los electrodos de PTFE, que se producen en un proceso por lotes.

35 Un primer objeto de la presente invención es el desarrollo de un enfoque radicalmente diferente para la fabricación de electrodos de difusión de gas para celdas electroquímicas mientras que conservan el equilibrio de las propiedades necesarias para el funcionamiento eficiente a largo plazo en celdas electroquímicas.

Una ventaja de la presente invención es que los electrodos de difusión de gas que van a ser utilizados en un electrolito líquido ya no están limitados por las limitaciones de la tecnología de la técnica anterior.

40 Otra ventaja de la presente invención es una reducción considerable en la complejidad de la producción de electrodos de difusión de gas y por lo tanto reducción de los costes.

Otra ventaja de la presente invención es el uso de técnicas de fundición que se prestan a la fabricación continua a gran escala.

45 Otra ventaja de la presente invención es la posibilidad de disponer de electrodos de difusión de gas de una manera ambientalmente responsable, mediante disolución con un solvente orgánico sin la producción de fluoruro de hidrógeno altamente corrosivo y tóxico, que se produce por la incineración en el caso del estado de los electrodos de la técnica.

Otra ventaja de la presente invención es la posibilidad del fundir ensamblajes de membrana-electrodo en un solo paso.

La invención se define en las reivindicaciones.

50 A pesar de que ha habido una mejora constante, el cambio y la evolución de los dispositivos en este campo, se cree que los presentes conceptos representan mejoras nuevas y novedosas sustanciales, incluyendo desviaciones de las prácticas previas, lo que resulta en la prestación de dispositivos de esta naturaleza más eficientes, estables y confiables.

Las anteriores y otras características, aspectos y ventajas de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, tomada en conjunción con los dibujos adjuntos, que ilustran, a modo de ejemplo, los principios de la invención. Esta descripción se da solamente en aras de ejemplo, sin limitar el alcance de la invención. Las figuras de referencia citadas a continuación se refieren a los dibujos adjuntos.

5 Breve descripción de los dibujos

La fig.1 representa la estructura interna de una capa activa (AL).

La fig. 2 representa el volumen relativo de poro (RPV) en %, como una función del diámetro de poro (PD) en  $\mu\text{m}$  para una capa activa (AL).

10 La fig.3 es una micrografía electrónica de barrido que muestra la estructura interna de una capa repelente al agua (WRL).

La fig. 4 representa el volumen relativo de poro (RPV) en % como una función del diámetro de poro (PD) en  $\mu\text{m}$  para una capa repelente al agua (WRL).

15 La fig. 5 representa características de polarización para la reacción de reducción de oxígeno en un cátodo de media celda en las condiciones operativas de una celda de combustible microbiana con el electrodo de difusión de gas 10/V021 con una WRL compuesta de 75% en peso de FEP/25% en peso de polisulfona y un electrolito compuesto de PBS + acetato + bacteria

20 La fig.6 representa la densidad de corriente producida como una función del tiempo en un cátodo de media celda después de que se haya impuesto un voltaje de -100 mV para el electrodo de difusión de gas 10/V021 con una WRL compuesta de 75% en peso de FEP/25% en peso de polisulfona y un electrolito compuesto por PBS + acetato + bacteria.

La fig. 7 representa la densidad de corriente producida como una función del tiempo en un cátodo de media celda para un electrodo de difusión de gas 10/V040 después de que se ha impuesto un voltaje de -100 mV con una WRL compuesta de 75% en peso de FEP/25% en peso de polisulfona y un electrolito compuesto de PBS + acetato.

25 La fig. 8 representa las características de polarización para la reacción de reducción de oxígeno en un cátodo de media celda para el electrodo de difusión de gas 10/V001 con una WRL compuesta de polisulfona pura (i.e., sin partículas hidrófobas) y un electrolito compuesto por PBS.

La fig. 9 representa las características de polarización en un cátodo de media celda para el electrodo de difusión de gas 09/V093 sin una WRL y con un electrolito compuesto de PBS + acetato + bacteria.

30 La fig. 10 es una representación esquemática del electrodo de difusión de gas multicapas de acuerdo con la presente invención, donde (1) es una malla de acero inoxidable (colector de corriente), (2) es una capa activa (AL); y (3) es una capa repelente al agua (WRL).

35 La fig. 11 es una representación esquemática (vista lateral) de la media celda de cátodo utilizada para la caracterización de los electrodos, donde (4) es un electrodo de difusión de gas, (5) es una membrana permeable a los iones; (6) es una recirculación del electrolito (medio MFC), 20 mL/min; (7) es una alimentación de aire, 5 mbar sobre presión; (8) es un disco de Pt sobre (9) una placa de titanio (contraelectrodo); (10) es el electrodo de referencia de la sonda Ag/AgCl, KCl 3M; (11) es una cámara de gas (carcasa de PVDF); y (12) es una cámara de electrolito (carcasa de PVDF).

En las diferentes figuras, los mismos signos de referencia se refieren a los mismos o elementos análogos.

Descripción de realizaciones ilustrativas

40 La presente invención se describirá con respecto a realizaciones particulares y con referencia a ciertos dibujos, pero la invención no se limita a los mismos sino solamente por las reivindicaciones. Los dibujos descritos son solamente esquemáticos y no limitativos. En los dibujos, el tamaño de algunos de los elementos puede estar exagerado y no dibujado a escala para fines ilustrativos. Las dimensiones y las dimensiones relativas no corresponden a reducciones reales para la práctica de la invención.

45 Además, los términos primero, segundo, tercero y similares en la descripción y en las reivindicaciones, se usan para distinguir entre elementos similares y no necesariamente para describir una secuencia, ya sea temporal, espacialmente, en la clasificación o de cualquier otra manera. Se debe entender que los términos así usados son intercambiables bajo

circunstancias apropiadas y que las realizaciones de la invención descritas en este documento son capaces de funcionar en otras secuencias que las descritas o ilustradas en este documento.

5 Por otra parte, los términos superior, inferior, sobre, debajo y similares en la descripción y las reivindicaciones se utilizan para propósitos descriptivos y no necesariamente para describir posiciones relativas. Se debe entender que los términos así usados son intercambiables bajo circunstancias apropiadas y que las realizaciones de la invención descritas en este documento son capaces de funcionar en otras orientaciones que las descritas o ilustradas en este documento.

10 Se debe observar que la expresión "que comprende", utilizada en las reivindicaciones, no se debe interpretar como restringida a los medios enumerados en lo sucesivo; no excluye otros elementos o etapas. Por lo tanto, se debe interpretar como que especifica la presencia de las características, números enteros, etapas o componentes indicados, según se refieren, pero no excluye la presencia o adición de una o más de otras características, números enteros, etapas o componentes, o grupos de los mismos. Por lo tanto, el alcance de la expresión "un dispositivo que comprende los medios A y B" no se debe limitar a dispositivos que consisten solamente en los componentes A y B. Esto significa que con respecto a la presente invención, los únicos componentes relevantes del dispositivo son A y B.

15 Del mismo modo, se debe observar que el término "acoplado", también utilizado en las reivindicaciones, no se debe interpretar como restringido sólo a conexiones directas. Se pueden utilizar, los términos "acoplado" y "conectado", junto con sus derivados,. Se debe entender que estos términos no pretenden ser sinónimos uno del otro. Por lo tanto, el alcance de la expresión "un dispositivo A acoplado a un dispositivo B" no se debe limitar a dispositivos o sistemas en donde una salida del dispositivo A está conectada directamente a una entrada del dispositivo B. Esto significa que existe una trayectoria entre una salida de A y una entrada de B que puede ser una trayectoria que incluye otros dispositivos o medios. "Acoplado" puede significar que dos o más elementos están ya sea en contacto físico o eléctrico directo o que dos o más elementos no están en contacto directo entre sí, pero aún así cooperan o interactúan entre sí.

20 Referencia a lo largo de esta memoria "una realización" o "realización" significa que un rasgo, estructura o característica particular descrita en conexión con la realización se incluye en al menos una realización de la presente invención. Por lo tanto, las apariciones de las frases "en una realización" o "en una realización" en diversos lugares a lo largo de esta especificación no son necesariamente todos referidos a la misma realización, pero pueden serlo. Además, los rasgos, estructuras o características particulares, se pueden combinar de cualquier manera apropiada, como sería evidente para un experto normal en la técnica a partir de esta descripción, en una o más realizaciones.

25 Del mismo modo, se debe apreciar que en la descripción de realizaciones de ejemplo de la invención, diversas características de la invención se agrupan a veces juntas en una única realización, figura o descripción de las mismas con el propósito de racionalizar la descripción y ayudar en la comprensión de uno o más de los diversos aspectos inventivos. Este método de descripción, sin embargo, no se debe interpretar como el reflejo de una intención que la invención reivindicada requiere más características que se recitan expresamente en cada reivindicación. Más bien, como las siguientes reivindicaciones reflejan, aspectos inventivos se encuentran en menos de todas las características de una sola realización revelada anteriormente. Por lo tanto, las reivindicaciones después de la descripción detallada se incorporan expresamente en esta descripción detallada, con cada reivindicación estando por sí misma como una realización separada de esta invención.

30 Además, aunque algunas realizaciones descritas en este documento incluyen algunas pero no otras características incluidas en otras realizaciones, las combinaciones de características de diferentes realizaciones están destinadas a estar dentro del alcance de la invención, y formar diferentes realizaciones, tal como será comprendido por aquellos en la técnica. Por ejemplo, en las siguientes reivindicaciones, cualquiera de las realizaciones reivindicadas se puede utilizar en cualquier combinación.

35 En la descripción incluida en este documento, numerosos detalles específicos se exponen. Sin embargo, se entiende que las realizaciones de la invención pueden ponerse en práctica sin estos detalles específicos. En otros casos, métodos bien conocidos, estructuras y técnicas, no se han mostrado en detalle para no oscurecer una comprensión de esta descripción.

Los siguientes términos se proporcionan únicamente para ayudar en la comprensión de la invención.

#### Definiciones

50 Un electrodo de difusión de gas, tal como se utiliza en la descripción de la presente invención, es un electrodo que permite que una interfaz de sólido, líquido y gas se realice, y en la cual un catalizador conductor eléctricamente soporta una reacción electroquímica entre el líquido y las fases gaseosas y comprende por lo general un colector de corriente (red porosa conductora eléctricamente), una capa activa (AL) electrónicamente, en la que la reacción electroquímica tiene lugar, teniendo una alta conductividad eléctrica y porosidad al gas y el electrolito y que tiene una interfaz con el electrolito en una superficie y una capa repelente al agua (difusión de gas hidrófobo) (WRL) entre sí. La capa repelente

al agua (WRL) tiene una superficie externa en contacto con el gas con porosidad al gas y la capacidad de impedir las fugas de electrolito a la superficie externa de la capa de difusión de gas.

5 El término "ensamblaje de membrana-electrodo", como se usa en la descripción de la presente invención, significa una membrana intercalada entre dos electrodos y abarca las celdas de combustible, baterías y configuraciones híbridas de las mismas.

El término aglutinante, tal como se utiliza en la descripción de la presente invención, significa un material resinoso o polimérico que dota a la capa en la que está presente con resistencia mecánica i.e., une literalmente la capa y excluye un polímero que es simplemente suspendido como partículas en la capa.

10 El término "batería", como se usa en la descripción de la presente invención, significa un dispositivo electroquímico, que permite que ocurra una reacción en un ánodo y un cátodo, estando el combustible contenido internamente por la carcasa de la batería o estando en el aire de la atmósfera. La batería como así definida también abarca celdas de metal-aire en donde los metales se oxidan a sus iones en solución en el ánodo y el aire de la atmósfera se reduce para formar iones hidroxilo.

15 El término "celda de combustible", como se usa en la descripción de la presente invención, significa una celda electroquímica que convierte una fuente de combustible suministrado fuera de la carcasa de la celda de combustible en una corriente eléctrica. Se genera electricidad dentro de una celda a través de una reacción de oxidación en el ánodo y una reacción de reducción en el cátodo, la oxidación que libera electrones que se desplazan hacia el cátodo a través del circuito externo realizando trabajos de electricidad. El circuito se completa por el movimiento de una carga de compensación a través del electrolito por ejemplo, en forma de iones positivos. Las celdas de combustible se componen de tres segmentos que se intercalan entre sí: el ánodo, el electrolito y el cátodo.

20

El término "celda de combustible biológica (celda de biocombustible)", como se usa en la descripción de la presente invención, significa un dispositivo capaz de transformar directamente la química en energía eléctrica a través de reacciones electroquímicas que implican rutas bioquímicas. Las celdas de biocombustibles utilizan biocatalizadores, que incluyen enzimas y proteínas no enzimáticas por ejemplo, microbios.

25 La inversión de fases se utiliza en la preparación de membrana que implica la separación de fases de soluciones de polímeros para producir películas poliméricas porosas. Existen tres formas principales de inducir la separación de la mezcla requerida en la separación de fases: modificar la temperatura en la interface de la solución de polímero, con lo que se intercambia calor y separación de la mezcla inducida (denominada separación de fases inducida por temperatura o TIPS); sometiendo la solución original a una reacción que provoca la separación de fases (denominada separación de fases inducida por reacción o RIPS); y poner en contacto una solución de polímero con un vapor o líquido, el intercambio de masa difusional resultante que induce un cambio en la composición local de la película de polímero y la separación de la mezcla (denominada separación de fases inducida por difusión o DIPS). Se han desarrollado tres tipos de técnicas para realizar DIPS: coagulación por absorción de no-solvente a partir de una fase de vapor, evaporación del solvente y la inmersión en un baño no solvente. La precipitación de inmersión se logra mediante la difusión del no-solvente desde un baño de coagulación en la película de polímero y difusión del solvente de la solución de polímero en el baño no solvente.

30

35

El término "partícula", como se usa en la descripción de la presente solicitud, abarca diferentes formas e incluye fibras, tubos, aglomerados, entidades redondeadas etc.

40 La abreviatura PTFE, como se usa en la presente solicitud, representa poli(tetrafluoroetileno), también conocido como poli(tetrafluoretano).

La abreviatura FEP, como se usa en la descripción de la presente solicitud, significa copolímeros de etileno-propileno perfluorados, también conocidos como copolímeros de etano-propeno perfluorados.

Las abreviaturas PSf y PSU, como se usa en la descripción de la presente solicitud, representan la polisulfona.

45 La invención se describirá ahora mediante una descripción detallada de varias realizaciones de la invención. Está claro que otras realizaciones de la invención se pueden configurar de acuerdo con el conocimiento de las personas expertas en la técnica sin apartarse del verdadero espíritu o enseñanza técnica de la invención, estando la invención limitada únicamente por los términos de las reivindicaciones adjuntas.

50 Se debe entender que aunque las realizaciones preferidas, las construcciones y configuraciones específicas, así como los materiales, se han discutido en el presente documento para los dispositivos de acuerdo con la presente invención, se pueden hacer diversos cambios o modificaciones en forma y detalle sin apartarse del alcance de esta invención. Por ejemplo, las fórmulas dadas anteriormente son meramente representativas de los procedimientos que se pueden

utilizar. La funcionalidad se puede incorporar o retirar de los diagramas de bloques y se pueden intercambiar operaciones entre los bloques funcionales. Las etapas se pueden adicionar o eliminar con los métodos descritos en el ámbito de la presente invención.

Procedimiento para producir un electrodo de difusión de gas

5 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención un procedimiento para producir un electrodo de difusión de gas que comprende las etapas de: fundir una red porosa conductora eléctricamente con una suspensión de partículas de un material conductor eléctricamente en una solución de un primer aglutinante para proporcionar una primera capa que es una capa activa (AL) electrónicamente; recubrimiento (fundición) de una suspensión de partículas de un material hidrófobo en una solución de un segundo aglutinante sobre dicha primera capa para proporcionar una segunda capa; y  
10 someter dicha primera y segunda capa para inversión de fase, para realizar así la porosidad en dicha primera capa y dicha segunda capa, en donde dicho sometimiento de dicha segunda capa a inversión de fase, realiza así una capa repelente al agua (difusión de gas hidrófobo) (WRL).

15 La formación de espuma considerable puede surgir en la preparación de la suspensión de partículas de un material hidrófobo en una solución de un segundo aglutinante debido a la repulsión de las partículas de material hidrófobo por ejemplo, si partículas de PTFE se dispersan en una solución de polisulfona en N-etilpirrolidiona. En tal caso, la suspensión debe dejarse reposar hasta que la espuma haya desaparecido antes de recubrir la primera capa con dicha suspensión.

De acuerdo con una realización preferida del primer aspecto de la presente invención, dicha primera capa se somete a la inversión de fase, para realizar así la porosidad en dicha primera capa antes de fundir dicha segunda capa.

20 De acuerdo con una realización preferida adicional del primer aspecto de la presente invención, dicha primera capa y dicha segunda capa se someten simultáneamente a la inversión de fase, para realizar así la porosidad tanto en dicha primera capa como en dicha segunda capa.

25 De acuerdo con otra realización preferida del primer aspecto de la presente invención, la inversión de fases se lleva a cabo por inmersión en un no solvente o una mezcla de solvente/no solvente. Los no solventes apropiados incluyen n-propanol, isopropanol, n-butanol y agua.

30 Las partículas conductoras eléctricamente apropiadas son partículas conductoras eléctricamente con una superficie específica en el intervalo de 1 m<sup>2</sup>/g a 1500 m<sup>2</sup>/g por ejemplo las partículas de metal y partículas de carbono, con partículas de carbono altamente conductoras eléctricamente, siendo preferida una superficie específica de al menos 100 m<sup>2</sup>/g. Las partículas de carbono altamente conductoras eléctricamente apropiadas con áreas superficiales específicas altas incluyen grafito, nanotubos, negro de carbono, por ejemplo Norit SX-1 G, Vulcan XC-72, Ketjenblack.

De acuerdo con otra realización preferida del primer aspecto de la presente invención, dicho material conductor eléctricamente es carbono o un metal.

35 De acuerdo con otra realización preferida del primer aspecto de la presente invención, la relación en peso de partículas conductoras eléctricamente con el primer aglutinante en dicha suspensión de partículas de un material conductor eléctricamente en una solución de un primer aglutinante está en el intervalo de 60 a 95% en peso, siendo preferido un intervalo de 70 a 80% en peso.

40 Las técnicas de fundición en combinación con el principio de inversión de fase hacen que sea posible controlar las propiedades más importantes de un electrodo de difusión de gas por ejemplo, espesor, porosidad, distribución de poros, estructura (forma de poro), características mecánicas, dimensiones, en particular, los canales hidrófilos para permitir que el electrolito se difunda a través del electrodo y los canales hidrófobos para permitir que el gas se difunda al electrodo y para evitar fugas del electrolito de la superficie externa del electrodo de difusión de gas y el sobrevoltaje. Esto se puede realizar variando la anchura de la rendija de la ranura o boquilla del cabezal de fundición, la elección del polímero para unir el electrodo juntos, la cantidad y el tamaño de la partícula de cualquier formador de poro utilizado, la proporción en volumen de polímero a material de electrodo, la relación en peso del polímero con el solvente, el tipo del  
45 solvente utilizado, el tipo del no solvente utilizado y la temperatura a la que se produce la extracción i.e., la coagulación. Sin embargo, para ser capaz de fundir un electrodo de difusión de gas, el aglutinante tiene que ser soluble y la mayoría de los polímeros más solubles tienen energías superficiales elevadas (por ejemplo, 41 mJ/m<sup>2</sup> para los PSf). PTFE, el aglutinante de elección en electrodos de la técnica multicapas anteriores es insoluble, pero es capaz de funcionar como un aglutinante debido a su capacidad de fluencia como consecuencia de una temperatura de transición cercana a la  
50 temperatura ambiente y por lo tanto ser moldeado conjuntamente bajo condiciones de laminación en frío que se traduce en PTFE sinterizado frío que une los electrodos de difusión de gas multicapas juntos mientras que proporcionan canales hidrófobos para el transporte de gas y la prevención de la fuga de superficie de electrolito hidrófilo.

5 Sorprendentemente los inventores han encontrado que la presencia de partículas hidrófobas, tales como partículas de PTFE en una capa porosa producida por la inversión de fase de los aglutinantes solubles en solventes con altas energías superficiales, tales como polisulfona, proporciona canales hidrófobos para el transporte de gas, que también evitan la fuga superficial del electrolito (hidrófilo) líquido, a pesar de la gran diferencia en la energía superficial entre las partículas hidrófobas, por ejemplo, 18 mJ/m<sup>2</sup> para PTFE, y solubles en solventes aglutinantes, por ejemplo, 41 mJ/m<sup>2</sup> para PSf. Además, parece que los canales hidrófilos e hidrófobos necesarios pueden en este caso estar conectados entre sí con mucha más precisión por lo cual el electrolito líquido y el gas pueden reunirse en la capa activa (AL) electrónicamente, de una manera muy eficiente para darse cuenta de la reacción electroquímica. Tal combinación en la capa activa (AL) electrónicamente de los electrodos de difusión de gas resulta en un electrodo de difusión de gas de alto rendimiento con un contacto trifásico más óptimo i.e., una interfaz de gas-líquido-sólido, mientras que previene las fugas del electrolito de la superficie del electrodo de difusión de gas, una combinación ideal de propiedades para electrodos de difusión de gas.

15 Un solvente único o una mezcla de solventes se pueden utilizar. Una variación en la mezcla de solvente dará lugar a diferentes morfologías de la película y por lo tanto en el rendimiento del electrodo. Los solventes apropiados incluyen N,N-dimetilformamida (DMF), formamida, dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilacetamida (DMAC), acetonitrilo, acetamida, tricloroetileno, cloroformo, diclorometano, N-metil-pirrolidinona (NMP) y N-etil-pirrolidinona (NEP).

De acuerdo con otra realización preferida del primer aspecto de la presente invención, dicha capa repelente al agua es capaz de evitar fugas del electrolito.

20 De acuerdo con otra realización preferida del primer aspecto de la presente invención, dicha suspensión de partículas de un material hidrófobo en una solución de dicho segundo aglutinante comprende además un agente hidrofobizante.

De acuerdo con otra realización preferida del primer aspecto de la presente invención, dicha suspensión de partículas de un material conductor eléctricamente en una solución de un primer aglutinante y/o dicha suspensión de partículas de un material hidrófobo en un soluble de un segundo aglutinante contiene un agente promotor de la formación de poros.

25 Los materiales de promoción de la formación de poros apropiados incluyen polímeros hidrófilos. Los polímeros hidrófilos apropiados incluyen poli(vinil pirrolidona)(PVP), polivinilpirrolidona reticulada(PVPP), poli(vinil alcohol), poli(vinil acetato), celulosa de metilo y óxido de polietileno. Los polvos inorgánicos con una distribución de tamaño apropiada también se pueden utilizar y proporcionan una mejor sintonización fina de los tamaños de poro en las diferentes capas. Los polvos tales como ZnO o CaCO<sub>3</sub> pueden ser lixiviados fácilmente hacia fuera del electrodo final utilizando una solución ácida o alcalina.

30 De acuerdo con otra realización preferida del primer aspecto de la presente invención, dicha suspensión de partículas de un material conductor eléctricamente en una solución de un primer aglutinante comprende además un catalizador. Los materiales catalizadores catódicos apropiados incluyen los metales nobles por ejemplo, platino y plata, metales no nobles, óxidos de manganeso, perovskitas y espinelas. Los materiales catalizadores anódicos apropiados incluyen níquel, níquel Raney, cerio y materiales que tienen una composición de superficie que comprende una composición Mx/Pty/Sub; en donde M se selecciona entre el grupo de los elementos Fe, Co, Rh e Ir; o en donde M representa dos elementos diferentes seleccionados del grupo que comprende Fe, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Cu, Ag, Au y Sn; y en donde Sub representa un material de sustrato seleccionado entre Ru y Os; estando presente los componentes respectivos dentro de rangos específicos.

Colector de corriente (red porosa conductora eléctricamente)

40 De acuerdo con otra realización preferida del primer aspecto de la presente invención, la red porosa conductora eléctricamente es un electrodo de carbono por ejemplo, un electrodo de carbono unido con alquitrán o una espuma de carbono, un electrodo fundido con metal o un electrodo metálico por ejemplo, una lámina perforada de metal, un material metálico tejido, una malla metálica, una pantalla metálica, una gasa metálica, una espuma metálica o una red conductora eléctricamente. La selección del material para la red porosa conductora eléctricamente depende de los requisitos de la aplicación. Los materiales apropiados incluyen el acero inoxidable y el níquel. El tamaño de poro en la red porosa conductora eléctricamente preferiblemente está en el intervalo de 149 µm a 840 µm.

45 De acuerdo con otra realización preferida del primer aspecto de la presente invención, la red porosa conductora eléctricamente es tratada química o térmicamente, por ejemplo para evitar la corrosión en electrolitos fuertemente ácidos.

50 Partículas hidrófobas

Las partículas hidrófobas apropiadas incluyen polímeros fluorados tales como PTFE o FEP y minerales como el talco. Se han encontrado que las partículas de PTFE de unas pocas micras de diámetro, son particularmente útiles.

De acuerdo con otra realización preferida del primer aspecto de la presente invención, la relación en peso de la partícula hidrófoba con un segundo aglutinante en dicha suspensión de partículas de un material hidrófobo en una solución de un segundo aglutinante está en el intervalo de 1.25 a 20, siendo preferido de 2.5 a 6.

5 De acuerdo con otra realización preferida del primer aspecto de la presente invención, la concentración de partículas hidrófobas en la segunda capa está en el intervalo de 5 a 80% en peso, siendo preferido de 50 a 75% en peso.

De acuerdo con otra realización preferida del primer aspecto de la presente invención, el tamaño de partícula de las partículas hidrófobas está en el intervalo de 0.2 a 470  $\mu\text{m}$ , siendo preferido de 20 a 300  $\mu\text{m}$ .

De acuerdo con otra realización preferida del primer aspecto de la presente invención, el número de tamaño medio de partícula de las partículas hidrófobas está en el intervalo de 50 a 260  $\mu\text{m}$ , siendo preferido de 70 a 160  $\mu\text{m}$ .

10 De acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, dicho material hidrófobo es un polímero fluorado, donde se prefiere el poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) o el copolímero perfluorado de etileno-propileno (FEP) o un mineral, tal como talco, siendo dicho mineral no conductor.

#### Aglutinantes

15 Los polímeros apropiados para uso como primer y segundo aglutinantes incluyen polisulfona (PSU), polietersulfona (PES), sulfuro de polifenileno (PPS), cloruro de polivinilo (PVC), cloruro de polivinilo clorado (C-PVC), fluoruro de polivinilideno (PVDF), poli(acrilonitrilo) (PAN), óxido de polietileno (PEO), polimetilmetacrilato o copolímeros de los mismos. PVDF, copolímeros de VDF y compuestos poliméricos orgánicos, se prefieren particularmente compuestos principalmente de PVDF, desde el punto de vista de la resistencia a la reducción/oxidación y las propiedades de formación de película. Entre estos, se prefieren los terpolímeros de fluoruro de vinilideno(VDF), hexafluoropropileno (HFP) y clorotrifluoroetileno (CTFE) por su excelente propiedad de hinchamiento, resistencia al calor y la adhesión a los electrodos.

20 De acuerdo con una realización preferida del primer aspecto de la presente invención, dicho primer y segundo aglutinante son el mismo aglutinante.

25 De acuerdo con una realización preferida adicional del primer aspecto de la presente invención, al menos uno de dichos primer y segundo aglutinante es polisulfona.

#### Electrodo de difusión de gas

De acuerdo con un segundo aspecto, según la presente invención un electrodo de difusión de gas se lleva a cabo obtenido mediante el proceso mencionado anteriormente para producir un electrodo de difusión de gas.

30 Aunque muchos de los componentes utilizados en los electrodos de difusión de gas de la presente invención también están presentes en electrodos de difusión de gas producidos por los métodos de fabricación convencionales, los electrodos de difusión de gas de la presente invención difieren en al menos un aspecto fundamental a saber, que en los electrodos de difusión de gas de la presente invención, aunque las partículas de Teflon® están presentes en los electrodos de difusión de gas de la presente invención no se sinterizan conjuntamente por el flujo frío como es necesario para la estabilidad mecánica de electrodos de difusión de gas convencionales. Esto significa que la integridad espacial del electrodo de difusión de gas multicapas, de acuerdo con la presente invención, se perderá al entrar en contacto con un solvente para el polímero soluble utilizado en el proceso de inversión de fase, mientras que los electrodos de difusión de gas convencionales retendrán su integridad espacial.

35 De acuerdo con una realización preferida del segundo aspecto de la presente invención, dicha capa repelente al agua (WRL) es capaz de prevenir la fuga de electrolitos.

#### 40 Ensamblaje de membrana-electrodo

Para que un ensamblaje de membrana-electrodo opere de manera eficiente se deberá proporcionar simultáneamente contacto con las tres fases presentes: gas, líquido (electrolito) y electrodo sólido. De acuerdo con un cuarto aspecto según la presente invención, se lleva a cabo un ensamblaje de membrana-electrodo, que comprende el electrodo de difusión de gas, de acuerdo con el tercer aspecto.

45 De acuerdo con una realización preferida del cuarto aspecto de la presente invención, dicho ensamblaje de membrana-electrodo es una celda de combustible.

De acuerdo con una realización preferida adicional del cuarto aspecto de la presente invención, dicho ensamblaje de membrana-electrodo es una batería.

5 De acuerdo con otra realización preferida del cuarto aspecto de la presente invención dicho ensamblaje de membrana-electrodo es una celda de combustible biológica, siendo una celda de combustible microbiana o enzimática, una celda de combustible biológica preferida.

10 La celda de combustible puede ser una celda de combustible alcalina, por ejemplo alcalina una celda de combustible alcalina de zinc-aire o una celda de biocombustible microbiana o enzimática como se revela en R.A. Bullen et al. in Biosensors and Bioelectronics, volumen 21, páginas 2015-2045 (2006) en donde las celdas de biocombustibles y su desarrollo se revisan con buena parte del trabajo en la década anterior, se centró en el desarrollo de la química de las interacciones electrodo-enzima-sustrato, que ha resultado en la identificación de los microbios y enzimas más robustas y activas, el desarrollo de mediadores con potenciales muy próximos a los de los sistemas de enzima de sitio activo y la mejora de disposiciones mediadoras. Una celda de combustible microbiana - menos mediadora no requiere un mediador, pero utiliza bacterias activas electroquímicamente para transferir electrones al electrodo (los electrones se llevan directamente de la enzima bacteriana respiratoria al electrodo). Entre las bacterias electroquímicamente activas  
15 están *Shewanella putrefaciens* y *Aeromonas hydrophila*. Algunas bacterias, que tienen pili en su membrana externa, son capaces de transferir su producción de electrones a través de estos pili. Las bacterias en MFC menos mediadoras tienen por lo general enzimas redox electroquímicamente activos, tales como los citocromos en su membrana externa que puede transferir electrones a materiales externos.

Uso del electrodo de difusión de gas

20 De acuerdo con un tercer aspecto según la presente invención, se lleva a cabo el uso del electrodo de difusión de gas mencionado anteriormente en un ensamblaje de membrana-electrodo.

De acuerdo con una realización preferida del tercer aspecto de la presente invención, el ensamblaje de membrana-electrodo es una celda de combustible.

25 De acuerdo con una realización preferida adicional del tercer aspecto de la presente invención, dicho ensamblaje de membrana-electrodo es una batería.

De acuerdo con otra realización preferida del tercer aspecto de la presente invención dicho ensamblaje de membrana es una celda de combustible biológica, la celda de combustible biológica siendo preferible una celda de combustible microbiana o enzimática.

30 El electrodo de difusión de gas, de acuerdo con la presente invención, se puede utilizar en celdas de combustible, tales como la celda de combustible alcalina de hidrógeno-aire; la celda de combustible alcalina de zinc-aire; celdas electroquímicas de cogeneración; celdas de combustible biológico, tales como celdas de combustible microbianas; celdas de cloro alcalino, las baterías y la electrólisis del agua.

35 En los sistemas de celdas de combustible electroquímicas de cogeneración, se producen productos químicos específicos además de la energía eléctrica a través de la operación de una celda de combustible en donde los electrodos porosos de difusión de gas son esenciales.

En las celdas de combustible microbianas, el agua residual se purifica y en los electrodos porosos de difusión de gas los componentes particulares se convierten, por lo cual la energía se produce al mismo tiempo, por ejemplo, el oxígeno del aire se reduce.

40 La industria del cloro-álcali está considerando el uso de cátodos de aire en lugar de los actuales cátodos de hidrógeno. El uso de cátodos de aire resulta en una disminución significativa en el voltaje de la celda (reducción del consumo de electricidad): el voltaje teórico de la celda se debe reducir de 2.19 V a 0.96 V. En la práctica, se pueden ahorrar 500 kWh por tonelada de cloro.

45 De acuerdo con una realización preferida del tercer aspecto de la presente invención dicho ensamblaje de membrana-electrodo es una celda de combustible alcalina, con una celda de combustible alcalina de metal-aire, por ejemplo, una celda de combustible alcalina de zinc-aire, siendo preferida una celda de combustible alcalina.

De acuerdo con una realización preferida adicional del tercer aspecto de la presente invención, dicho ensamblaje de membrana-electrodo es un sistema bioelectroquímico, con una celda de combustible microbiana, celda de combustible enzimática y celda de electrólisis microbiana, prefiriéndose los sistemas bioelectroquímicos.

Un gran avance en todos estos sistemas es en gran medida dependiente de la actuación del electrodo poroso de difusión de gas. En los presentes electrodos porosos de difusión de gas las siguientes mejoras y optimizaciones importantes son necesarias: el sobrevoltaje, precio de coste, vida útil y las dimensiones (por supuesto en el caso de MFC y las celdas de cloro alcalino).

5 Método de producción de un ensamblaje de membrana-electrodo

10 Por otra parte, no sólo es posible emitir un electrodo de difusión de gas, sino también es posible fundir una unidad de una sola celda (MEA: membrana ensamblaje de electrodos). El ánodo, el cátodo y la membrana pueden ser fundidos en un solo paso para proporcionar una celda unitaria. Esto, además de ahorrar enormemente en costes tiene la ventaja de una interfaz mejorada entre los electrodos y la membrana. Si los componentes separados (electrodos y membrana) no tienen un contacto eficiente en la interfaz entre dos de dichos componentes, pueden surgir problemas de transporte de masas en las interfaces entre los diferentes componentes. Además de la ventaja de una calidad óptima de la interfaz entre las piezas fundidas, existe la ventaja adicional de llevar a cabo una adhesión ideal entre los electrodos y la membrana.

15 De acuerdo con un quinto aspecto según la presente invención un método para producir un ensamblaje de membrana-electrodo se lleva a cabo, comprendiendo dicho ensamblaje de membrana-electrodo una membrana intercalada entre dos electrodos al menos una de las cuales es un electrodo de difusión de gas, en donde dicho método comprende la etapa de fundir dicho ensamblaje de membrana-electrodo en un solo paso.

Capa repelente al agua (WRL)

20 De acuerdo con una realización preferida del séptimo aspecto de acuerdo con la presente invención, una capa repelente al agua (difusión de gas hidrófobo) de un electrodo de difusión de gas se lleva a cabo, siendo obtenida la capa repelente al agua (difusión de gas hidrófobo) del electrodo de difusión de gas, mediante un proceso que comprende la inversión de fase de una capa que comprende un segundo aglutinante y partículas hidrófobas.

25 De acuerdo con una realización preferida del séptimo aspecto de acuerdo con la presente invención, la capa comprende además al menos un solvente para dicho segundo aglutinante y opcionalmente al menos un no solvente para dicho segundo aglutinante.

De acuerdo con otra realización preferida del séptimo aspecto de acuerdo con la presente invención, dicha inversión de fase se lleva a cabo por inmersión en al menos un solvente para el segundo aglutinante y opcionalmente comprende además al menos un solvente para dicho segundo aglutinante.

Principales técnicas de caracterización (véanse los Ejemplos 7, 8 y 9).

30 Espesor.

El espesor se mide con un micrómetro Mitutoyo. Este micrómetro está equipado con un acoplamiento deslizante para evitar los electrodos porosos que se comprimen durante la medición del espesor. El espesor se mide en 4 puntos diferentes de modo que se puede obtener un valor medio fiable.

Porosidad.

35 Es evidente que la porosidad de la capa activa (AL) electrónicamente es de gran importancia. Sin embargo, es muy importante distinguir entre la porosidad hidrófoba e hidrófila. Los poros hidrófobos son de hecho necesarios para la absorción del electrolito (por ejemplo, las aguas residuales) y es necesaria la porosidad hidrófoba para el transporte de aire (O<sub>2</sub>) a los sitios activos del carbono.

40 Una AL se sumerge en agua y a partir de la cantidad total de agua que se absorbe es posible calcular el volumen absoluto de los poros hidrófilos. En comparación con el volumen de la muestra, entonces es posible calcular el volumen relativo de estos poros hidrófilos que se pueden expresar como la porosidad hidrófila (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>). Se utiliza isopropanol (IPA) para determinar la porosidad total (P<sub>IPA</sub>), incluyendo la porosidad hidrófoba. Esto es debido a que la muy baja tensión superficial de IPA permite una humectación completa de AL, siendo la tensión superficial del IPA 22 mNm<sup>-1</sup> en comparación con 73 mNm<sup>-1</sup> para el agua.

45 Distribución de tamaño del poro.

Para la medición de la distribución de tamaño de poro se utiliza la porosimetría por intrusión de Hg típica (Tipo de instrumento: Pascal 240). Una muestra se sumerge en una celda que se llena luego con mercurio. Con una presión creciente de forma continua, un volumen creciente de mercurio es forzado dentro de los poros de la muestra.

Los diámetros de poro también se han determinado con una técnica de permeación de gas (porosimetría de flujo capilar). En primer lugar un flujo de gas se mide a través de un electrodo seco como una función de la presión, generalmente siendo obtenida una línea recta. A continuación, el electrodo se humedece y otra vez el flujo de gas se determina como una función de la presión aplicada. A presiones muy bajas de los poros todavía están llenos con el líquido humectante pero a una cierta presión los poros más grandes serán vaciados y el flujo de gas se incrementará en un flujo de convección a través de estos poros. En este documento sólo los poros abiertos, están pasando de un lado de la capa al otro que se está midiendo.

Cinética de absorción de agua.

En el proceso de selección de las capas AL, es importante cuantificar la cinética de absorción de agua. La cantidad de agua absorbida por capilaridad se puede expresar por la siguiente ecuación:

$$Q = A t^{1/2}$$

donde Q es la cantidad de agua absorbida por unidad de superficie ( $\text{mg cm}^{-2}$ ), A es el coeficiente de absorción ( $\text{mg cm}^{-2} \text{s}^{-1/2}$ ) y t es el tiempo (s).

Resistencia eléctrica.

La resistencia eléctrica se midió en una celda, de fabricación propia equipado con dos electrodos Pt/Pd lisos, que se pueden fijar a o alejar uno del otro con la ayuda de un tornillo. La celda ha sido diseñada para muestras de hasta 24 mm de diámetro. Un solo molde de capa activa (AL) electroquímicamente se coloca entre los dos electrodos que luego se atornillan entre sí para ponerse en contacto con la capa activa (AL). En ese momento se mide la resistencia entre los electrodos de Pt/Pd. Sin embargo, el valor de medición se compone de la resistencia de AL junto con las dos resistencias de contacto que ocurren entre las superficies de AL y los electrodos de Pt/Pd. Para solucionar este problema se requiere una serie de mediciones. Para el primer experimento una AL se coloca entre los electrodos de Pt/Pd, para un segundo experimento dos AL se ponen una sobre la otra y se colocan entre los electrodos de Pt/Pd y esto se repite hasta que al menos cuatro muestras se midan juntos. Los valores totales de resistencia de AL, luego se trazan en contra de su respectivo espesor total. Así se obtiene una línea recta, la pendiente de la cual es la resistencia expresada como  $\Omega/\text{mm}$ . La suma de las resistencias de contacto está determinada por la intersección de la línea recta con el eje de resistencia.

Área superficial específica.

El área de superficie específica de la AL ( $S_{\text{BET}}$ ) es una medida de la cantidad de sitios C activos libres dentro de la estructura porosa del electrodo y cuanto mayor sea la cantidad de estos sitios, mayor será la reactividad del electrodo. La superficie específica se ha medido con la técnica de adsorción de  $\text{N}_2$ , bien conocida.

EJEMPLOS

Ejemplo 1:

El ejemplo 1 describe la preparación de un electrodo de difusión de gas (10/V021) preparado de acuerdo con el proceso de la presente invención y la evaluación del mismo en una celda de combustible microbiana. El electrodo de difusión de oxígeno/aire en esta celda no contenía catalizador, debido a que las celdas de combustible microbianas están destinadas no sólo para producir electricidad, sino también para purificar aguas residuales. Está claro que en tal ambiente un catalizador sería contaminado muy rápidamente por las impurezas presentes en el agua residual y de ese modo perdería rápidamente su actividad. Además, este electrodo se puso a prueba en un medio pobremente conductor, a  $\text{pH} = 7$ .

La preparación del electrodo de difusión de gas 10/V021 comprendía las etapas de poner una red de acero inoxidable en un bastidor bajo tensión, preparar una suspensión para la capa activa (AL) electrónicamente, fundir la capa activa (AL) electrónicamente del electrodo de gas de difusión, tratamiento posterior de la capa activa (AL) electrónicamente, preparar una suspensión para la capa repelente al agua (WRL), fundir la WRL en la capa activa (AL) electrónicamente y el tratamiento posterior de la WRL, para llevar a cabo un electrodo de difusión de gas.

Poner la red de acero inoxidable en la estructura bajo tensión

La red de acero inoxidable se sujetó en una estructura metálica (acero inoxidable) y con la ayuda de un momento clave llevado a la tensión correcta. De la siguiente manera: en primer lugar la red se cortó, a continuación, se dotó con los orificios necesarios en la red y se sujetó en una estructura con tornillos y grapas-barras. Los tornillos se aprietan con

una llave de torsión y a una tensión determinada. A continuación, la red se dejó durante la noche para calibrar y verificar la tensión de nuevo y si fuera necesario ajustarla.

Preparación de la suspensión C12/70-30 para la capa activa (AL) electrónicamente

5 La suspensión se preparó con la ayuda de un mezclador (Dissmax) en una lata desechable. Una nueva lata fue seleccionada, limpiada con un poco de etanol y se frotó seca. La lata se colocó en equilibrio y la tara se fijó en 0. Entonces se pesaron 352 g de N-etilpirrolidinona (NEP) en la lata y luego se colocó en una plataforma de agitación en donde se sujetó y se bajó el agitador en el líquido y el agitador se fijó a aprox. 1000 rpm. Se pesaron 48 g de polisulfona (UDEL P-1800 NT 11) en un vaso de precipitados de vidrio y entonces se adicionó lentamente con un embudo para la NEP y la velocidad del agitador aumentado a aprox. 2000 rpm, de manera que un vórtice visible claramente en la lata. A  
10 continuación, se inicia el giro excéntrico de la lata y la mezcla se agitó durante otros 60 minutos. A continuación, se pesaron 112 g de carbón activado (Norit SX-1 G) y se adicionaron lentamente con un embudo y la velocidad de agitación se incrementó a aprox. 2400 rpm asegurando que hay un gran vórtice. Después de mezclar durante otros 15 minutos la mezcla fue detenida, el agitador fue retirado y cualquier polvo se raspó de las paredes superiores de la lata de mezcla y la parte superior de la varilla de agitador y las cuchillas con una espátula para que el polvo caiga en la lata de mezcla. A continuación, el agitador se bajó hacia dentro de la lata de mezcla y se reanudó la agitación con movimiento excéntrico a aprox. 2400 rpm. Después de 45 minutos de mezcla adicional, se colocó una tapa en la lata y los contenidos se mezclan adicionalmente en una mesa de rodillos durante al menos una noche.

Fundición de una capa activa (AL) electrónicamente:

20 La suspensión fue retirada de la mesa de rodillos y se desaireó estáticamente a temperatura ambiente a una presión de 50 mbar (en un horno de vacío Heraeus) durante 2 horas, después de lo cual la presión de horno de vacío se elevó lentamente a la presión atmosférica. La suspensión estaba entonces lista para la fundición. El baño de inmersión se llenó primero con agua desmineralizada y el cabezal de fundición se fijó en 300  $\mu\text{m}$ . Una placa de vidrio y la estructura de tensión se montaron entonces en el soporte de inmersión y se ajustó de manera que la placa de vidrio estuviera 200  $\mu\text{m}$  más baja que la parte inferior de la red de acero inoxidable. Después de desengrasar la placa de vidrio y la red de  
25 acero inoxidable con alcohol y el uso de guantes, se reemplazaron la placa de vidrio y la red de acero inoxidable en el soporte de inmersión. A continuación, la configuración completa se colocó en la mesa de fundición (Auto Film Appl. BRAIVE), el cabezal de fundición se colocó en la red de acero inoxidable y la mesa de colado se fijó en la posición 3 (0.92 m/min). A continuación, el cabezal de fundición se llenó con la suspensión y se inició el movimiento longitudinal de la mesa de fundición. Cuando el cabezal de fundición ha alcanzado el final, la configuración completa fue sumergida lentamente y con movimiento constante en el baño de agua. Después de 20 minutos de inmersión, la configuración completa se retiró del baño de agua y después se trató adicionalmente como se describe a continuación.

Tratamiento posterior de la capa activa (AL) electrónicamente:

35 A continuación, la configuración completa se sumergió en agua desmineralizada a 100 °C, durante 60 minutos para eliminar la NEP residual de la siguiente manera: el baño de salida en ebullición se llenó con 36 L de agua desmineralizada y la configuración completa se sumergió en el baño en ebullición. A continuación, el baño de salida en ebullición se cerró y el calentamiento se inició y se fijó en la posición 6. Habiendo alcanzado el punto de ebullición, el ajuste se redujo a la posición 5. Después de al menos 60 minutos en la posición 5, el calentamiento se apagó y la tapa se retiró de modo que el baño se podría enfriar. Después de enfriar durante 60 minutos, la configuración completa se retiró del baño todavía en un estado distribuido y se dejó secar durante la noche a temperatura ambiente.

40 Preparación de la suspensión F15/75-25 para la capa repelente al agua (WRL):

La suspensión se preparó con la ayuda de un mezclador (Dissmax) en una lata desechable. Una nueva lata se seleccionó, se limpió con un poco de etanol y se friccionó en seco. La lata se colocó en la balanza y la tara se fijó en 0. A continuación, se pesaron 340 g de N-etil-pirrolidinona (NEP) en la lata y luego se colocó en una plataforma de agitación donde estaba sujeta y el agitador se bajó en el líquido y el agitador se fijó en aprox. 900 rpm. Se pesaron 60  
45 g de polisulfona (UDEL P-1800 NT 11) en un vaso de precipitados de vidrio y entonces se adicionaron lentamente con un embudo para la NEP y la velocidad del agitador se aumentó a aprox. 1900 rpm de manera que un vórtice sea visible claramente en la lata. A continuación, se inicia el giro excéntrico de la lata y la mezcla se agitó durante otros 60 minutos. A continuación, se pesaron 180 g de FEP (Tetrachim 5.328.000) y se adicionaron lentamente con un embudo y la velocidad del agitador se aumentó a aprox. 2300 rpm, asegurando que hay un gran vórtice. Después de mezclar durante  
50 otros 15 minutos la mezcla se detuvo, el agitador se retiró y cualquier polvo fue raspado de las paredes superiores de la lata de mezcla y la parte superior de la varilla del agitador y las cuchillas con una espátula para que el polvo caiga en la lata de mezcla. A continuación, el agitador se bajó en la lata de mezcla y se reanudó la agitación con movimiento excéntrico en aprox. 2.300 rpm. Después de 45 minutos de mezcla una tapa adicional fue colocada en la lata y los contenidos se mezclan adicionalmente en una mesa de rodillos durante al menos una noche.

Fundición de la capa repelente al agua (WRL), la capa hidrófoba externa del electrodo de difusión de gas:

5 La suspensión se retiró de la mesa de rodillos y se desaireó estáticamente a temperatura ambiente a una presión de 50 mbar (en un horno de vacío Heraeus) durante 30 minutos, después de lo cual la presión del horno de vacío se elevó lentamente a la presión atmosférica. La suspensión se desaireó entonces estáticamente a 40 °C, durante 2 días y la suspensión se agitó suavemente con una espátula. A continuación, la suspensión se desaireó estáticamente a temperatura ambiente, durante 2 horas para los propósitos de enfriamiento y para eliminar las últimas burbujas de aire. La suspensión estaba entonces lista para la fundición. El baño de inmersión se llenó primero con agua desmineralizada y el cabezal de fundición se fijó a 550 µm. A continuación, la configuración completa se colocó de nuevo en la mesa de fundición (Auto Film Appl. BRAIVE) y cualquier polvo sobre la capa superior del electrodo se soplo con aire comprimido.

10 A continuación, el cabezal de fundición se coloca sobre la capa superior del electrodo y la mesa de fundición se fijó en la posición 3 (0.92 m/min). A continuación, el cabezal de fundición se llenó con la suspensión y se inició el movimiento longitudinal de la mesa de fundición. Cuando el cabezal de fundición ha alcanzado el final, la configuración completa lentamente y con movimiento constante fue sumergida en el baño de agua. Después de 20 minutos de inmersión, la configuración completa se retiró del baño de agua y después se trató adicionalmente como se describe a continuación.

15 Tratamiento posterior de la capa repelente al agua (WRL):

A continuación, la configuración completa se sumergió en agua desmineralizada a 100 °C durante 60 minutos para eliminar la NEP residual de la siguiente manera: el baño de salida de ebullición se llenó con 36 L de agua desmineralizada y la configuración completa se sumergió en el baño de ebullición. A continuación, el baño de salida en ebullición se cerró y el calentamiento se inició y se fijó en la posición 6. Habiendo alcanzado el punto de ebullición, el ajuste se redujo a la posición 5. Después de al menos 60 minutos en la posición 5, el calentamiento se apagó y la tapa se retiró de modo que el baño se podría enfriar. Después de enfriar durante 60 minutos, la configuración completa se retiró del baño todavía en un estado distribuido y se dejó secar durante la noche a temperatura ambiente. El electrodo de difusión de gas estaba entonces listo para su evaluación.

20

Medición de espesores y corte:

25 La tensión se redujo lentamente de modo que todo el electrodo de difusión de gas (red + AL + WRL) se podría contraer lentamente. Esto tomó aprox. 4 horas. A continuación, se midió el espesor y el electrodo de difusión de gas se cortó al tamaño. La Figura 10 muestra una representación esquemática del electrodo de difusión de gas multicapas resultante.

Prueba 10/V021

30 El electrodo estaba compuesto de una malla de acero inoxidable, una AL que contiene 70% de C + 30% de PSf y una WRL compuesta de 75% de FEP + 25% de PSf.

Las pruebas de funcionamiento se llevaron a cabo con la media celda catódica como se muestra en la Figura 11, tales como velocidad de flujo de la bomba, la dirección de flujo para la solución reguladora de fosfato (PBS) y el aire.

Medio de celda de combustible microbiana (MFC):

Ingrediente	Concentración
NH <sub>4</sub> Cl	3.7 mM
NaCl	6.8 mM
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	1 mM
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	3.7 mM
Extracto de levadura	10 mg/L

35

El pH del medio MFC se ajustó a pH 7, mediante la adición de hidróxido de sodio 5M. La celda se esterilizó en una autoclave antes de su uso, entonces se embobinó con nitrógeno antes de iniciar la prueba y una curva adicional se determinó con la solución reguladora. A continuación se adicionó acetato 10 mM y se determinó una segunda curva

(solución reguladora + acetato). Finalmente se adicionó el inóculo y se determinó una curva de las condiciones estándar (solución reguladora + acetato + bacterias).

5 El cultivo microbiano utilizado en el experimento fue un consorcio mixto de tres inóculos de cultivo mixtos naturales a saber abono de desechos de jardín de hilera, abono termófilo anaeróbico de fuente de residuos de cocina separados más papel de residuos no reciclables (IGEAN, Brecht, Bélgica) y el lodo activado de una depuradora de aguas residuales (Aquafin, Dessel, Bélgica), además de un cultivo puro de cepa *Geobacter sulfurreducens* (Nº 12127) adquirido en la colección de cultivos DSMZ que se adicionó a la mezcla de inóculo, pero la elección de las bacterias no fue fundamental para el funcionamiento del cátodo.

10 Se utilizó el electrodo y se ensayó como un electrodo de reducción de oxígeno en una configuración de cátodo de media celda. Para la medición de una curva de polarización E-j el potencial del electrodo varió con una velocidad de 1 mV por segundo. A un potencial de -100 mV frente al electrodo de referencia Ag/AgCl, se midió a temperatura ambiente una densidad de corriente de 0.3 mA por cm<sup>2</sup>. Esta es una densidad de corriente relativamente alta en vista de que el electrodo está en un electrolito mal conductor y uno, por otra parte, en la que no existe un catalizador de metal del grupo de platino (PGM). La curva de polarización E-j como una función del tiempo se muestra en la Figura 5.

15 Para aplicaciones/celdas electroquímicas en las cuales se utiliza un catalizador y por lo tanto el electrolito fuertemente conductor, las densidades de corriente mucho más altas son de esperar para un sobrevoltaje/potencial particular.

El rendimiento fue bastante estable y no se observó ninguna fuga de electrodo ni goteo a través del electrodo, durante todo el período de prueba.

Ejemplo 2:

20 Se realizaron los experimentos para determinar la permeabilidad de los electrolitos de la capa repelente al agua (WRL) como una función de la composición de la capa mediante la adición de polvos de tres tipos de materiales hidrófobos en diferentes cantidades a un 15% en peso de solución de polisulfona en N-etil- pirrolidinona: FEP 800 (de DuPont), PTFE Algoflon (de Solvay Solexis Span) y PTFE 636N (de DuPont) con diámetros medio ponderados de 96, 95 y 157 µm, respectivamente. Las láminas a base de PSf autoportante con un espesor de aprox. 100 µm (entre 91 y 118 µm), se prepararon por fundición sobre una placa de vidrio como soporte temporal, sometiendo la pieza de fundición a la  
25 inversión de fase mediante la inmersión de las capas en el agua y eliminando las capas del soporte temporal.

La porosidad de los números de la WRL 1 a 9 se determinó a partir de la cantidad de líquido absorbido por las WRL autoportantes al sumergirse en el agua y el isopropanol, siendo el valor obtenido con isopropanol una medida de la porosidad total de las capas de difusión de gas. Los resultados se dan en la Tabla 1. El porcentaje de humectación es una medida de la absorción de agua, que debe ser tan bajo como sea posible para evitar el electrodo de la filtración como una función del tiempo.  
30

La humectación de una WRL se definió como la cantidad de agua absorbida por el WRL cuando está completamente sumergida en el agua. La Tabla 1 muestra que el grado de humectación disminuyó con el aumento de concentración de polímero hidrófobo. Cuanto menor sea el valor de humectación, menor es la fuga o la cantidad de goteo de electrolito que se puede esperar como una función del tiempo. La porosidad total del HGDL fue sustancialmente independiente de la concentración de polímero hidrófobo a un nivel de aprox. 70 ± aprox. 10% en volumen de la capa.  
35

Tabla 1:

nr. WRL	Polímero adicional		Humectante [%]
	Tipo	[% en peso]	
1	FEP 8000	0	32
2	FEP 8000	10	28
3	FEP 8000	20	27
4	FEP 8000	40	15
5	FEP 8000	60	7
6	FEP 8000	70	4

7	FEP 8000	80	3
8	PTFE 636N	10	24
9	PTFE Algoflon	10	21

5 La capa repelente al agua WRL nr. 1, sin ningún polímero hidrófobo adicional, mostró la mayor capacidad de humectación de agua. La adición de cada tipo de polvo hidrófobo incluso con cargas muy bajas (10% en peso) redujo la humectación de la WRL. Se desprende de la Tabla 1, que la WRL más eficaz evita la fuga de electrolitos para aplicaciones industriales a largo plazo debe contener alta concentración como sea posible de partículas hidrófobas tales como las partículas de FEP y PTFE.

Los valores de carga máximos indicados en la Tabla 2 son sólo indicativos, ya que están relacionados con la calidad requerida del HGDL. Tanto la viscosidad como el tamaño de partícula también son parámetros relevantes relacionados con la calidad requerida.

10 Tabla 2:

Tipo de partícula hidrófoba	Carga máxima de partículas hidrófobas [%]
FEP 8000	80
PTFE Algoflon	70
PTFE 636N	50

Ejemplo 3:

15 El electrodo de difusión de gas del Ejemplo 1 se ensayó como una función del tiempo mediante la aplicación de un potencial de -100 mV externamente por medio de un potencióstato. Se utilizó el medio de celdas de combustible microbiana mencionado anteriormente como electrolito, incluyendo las bacterias utilizadas en el Ejemplo 1, durante un período de 35 días. La densidad de corriente producida se midió como una función del tiempo y se muestra en la Figura 6.

El rendimiento fue bastante estable y no se observó ninguna fuga ni siquiera goteo durante todo el período de prueba.

Ejemplo 4:

20 El electrodo de difusión de gas 10/V040 fabricado como se ha descrito para el Ejemplo 1, se puso a prueba mediante la aplicación de un potencial de -100 mV externamente por medio de un potencióstato al cátodo de media celda con el medio de celdas de combustible microbianas, mencionadas anteriormente sin las bacterias como electrolito durante un período de 35 días

25 La densidad de corriente producida se midió como una función del tiempo, durante un período de 45 días y se muestra en la Figura 3. El rendimiento fue menos estable que en presencia de las bacterias. No se observaron fugas ni tampoco goteo, durante todo el período de prueba.

Ejemplo comparativo 5:

30 Un electrodo de difusión de gas 10 x 10 cm<sup>2</sup>, 10/V001 se fabricó como se describe en el ejemplo 1, excepto que la WRL no contenía partículas hidrófobas i.e., fue 100% en peso de polisulfona. Este electrodo de difusión de gas se puso a prueba con el medio de celda de combustible microbiana, mencionado anteriormente sin la adición de acetato o bacterias al electrolito. La curva de polarización E-j se muestra en la Figura 8.

El goteo de electrolitos a través del electrodo de difusión de gas se observó como 2 a 3 aprox. gotas de 2-3 mm de diámetro por centímetro cuadrado de la superficie de la capa de difusión de gas. El electrodo estaba goteando.

Ejemplo Comparativo 6:

Un electrodo de difusión de gas 10 x 10 cm<sup>2</sup>, 09N093 se fabricó como se describe en el ejemplo 1, excepto que ninguna WRL se fundió sobre la capa activa. Este electrodo de difusión de gas se probó con el medio de celda de combustible microbiana mencionado anteriormente como electrolito, al cual se le adicionaron acetato y las mismas bacterias que para el Ejemplo 1. La curva de polarización E-j se muestra en la Figura 9.

5 Este electrolito fugado de forma continua del electrodo de difusión de gas, con aprox. 100 ml de fugas del electrolito a través del electrodo durante un período de 24 horas.

La Tabla 3 resume la incidencia del goteo y la filtración de electrolito observados con diferentes configuraciones de electrodos de difusión de gas.

Tabla 3:

Electrodo de difusión de gas	Capa repelente al agua	Fugas del electrolito
Ejemplo 1	75 % en peso de FEP/25% en peso de polisulfona	ninguno
Ejemplo 5 (comparativo)	100% en peso de polisulfona	goteo
Ejemplo 6 (comparativo)	ninguno	continua si la fuga es lenta

10

Ejemplo 7:

Se realizaron los experimentos para determinar el efecto del tipo de no-solvente de las propiedades de la capa activa (AL) con los resultados mostrados en la Tabla 4, a continuación.

Tabla 4:

No solvente	espesor mm	resistencia Ω/mm	A [mg cm <sup>-2</sup> s <sup>-1/2</sup> ]	P <sub>H2O</sub> [%]	P <sub>IPA</sub> [%]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]
NMP/H <sub>2</sub> O	0.70	2.2	0.34	9	73	172
H <sub>2</sub> O	0.76	3.2	0.27	8	74	207

15

Ejemplo 8:

Se realizaron los experimentos para determinar el efecto de la cantidad de C, en las propiedades de la capa activa AL con los siguientes resultados mostrados en la Tabla 5.

Tabla 5:

Cantidad de C [% en peso]	espesor mm	resistencia Ω/mm	A [mg cm <sup>-2</sup> s <sup>-1/2</sup> ]	P <sub>H2O</sub> [%]	P <sub>IPA</sub> [%]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]
65	0.71	14.5	0.42	8	73	177
70	0.76	3.2	0.27	8	74	207
75	0.67	1.9	0.33	10	70	201

20

Ejemplo 9:

Se realizaron los experimentos para determinar el efecto del tipo de polímero sobre las propiedades de la capa activa (AL) con los siguientes resultados mostrados en la Tabla 6.

Tabla 6:

## ES 2 546 885 T3

Tipo de Polímero	Espesor de Al mm	Resistencia de AL $\Omega$ /mm	AL PH <sub>2</sub> O [%]	AL P <sub>IPA</sub> [%]	Área superficie [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Diámetro poro [ $\mu$ m]
PSf	359	7.8	12	73	266	1.1
PVDF	334	2.5	16	70	400	0.7

Los aspectos particulares y preferidos de la invención se exponen en las reivindicaciones independientes y dependientes, adjuntas.

Reivindicaciones

- 5 1. Un proceso para producir un electrodo de difusión de gas que comprende las etapas de: fundir una red porosa conductora eléctricamente con una suspensión de partículas de un material conductor eléctricamente en una solución de un primer aglutinante para proporcionar una primera capa que es una capa activa electrónicamente; fundir una suspensión de partículas de un material hidrófobo en una solución de un segundo aglutinante sobre dicha primera capa para proporcionar una segunda capa; y someter dicha primera y segunda capa a inversión de fase, para realizar así la porosidad en ambas dicha primera capa y dicha segunda capa, en donde dicho sometimiento de dicha segunda capa a inversión de fase, lleva a cabo así una capa repelente al agua, en donde dicho material hidrófobo es un polímero fluorado o un mineral no conductor eléctricamente.
- 10 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha primera capa se somete a inversión de fase, para realizar así la porosidad en dicha primera capa antes de fundir dicha segunda capa.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde al menos uno de dicho primer y segundo aglutinante es polisulfona.
- 15 4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho polímero fluorado es el poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) o copolímero de etileno-propileno perfluorado (FEP).
5. Un electrodo de difusión de gas obtenido por un proceso para producir un electrodo de difusión de gas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
6. El uso de un electrodo de difusión de gas de acuerdo con la reivindicación 5, en un ensamblaje de membrana-electrodo.
- 20 7. El uso de un electrodo de difusión de gas de acuerdo con la reivindicación 6, en donde dicho ensamblaje de membrana-electrodo es una celda de combustible o una batería.
8. El uso de un electrodo de difusión de gas de acuerdo con la reivindicación 7, en donde dicha celda de combustible es una celda de combustible biológica.
- 25 9. El uso de un electrodo de difusión de gas de acuerdo con la reivindicación 8, en donde dicha celda de combustible biológica es una celda de combustible microbiana o enzimática.
10. Un ensamblaje de membrana-electrodo que comprende el electrodo de difusión de gas de acuerdo con la reivindicación 5.
11. El ensamblaje de membrana-electrodo de acuerdo con la reivindicación 10, en donde dicho ensamblaje de membrana-electrodo es una celda de combustible o una batería.
- 30 12. Un método para producir un ensamblaje de membrana-electrodo, comprendiendo dicho ensamblaje de membrana-electrodo una membrana intercalada entre dos electrodos al menos uno de los cuales es un electrodo de difusión de gas, en donde dicho método comprende la etapa de fundir dicho ensamblaje de membrana-electrodo en un solo paso y al menos una etapa de inversión de fase, en donde dicho electrodo de difusión de gas se obtiene por el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 35 13. Un ensamblaje de membrana-electrodo obtenido por el método de acuerdo con la reivindicación 12.

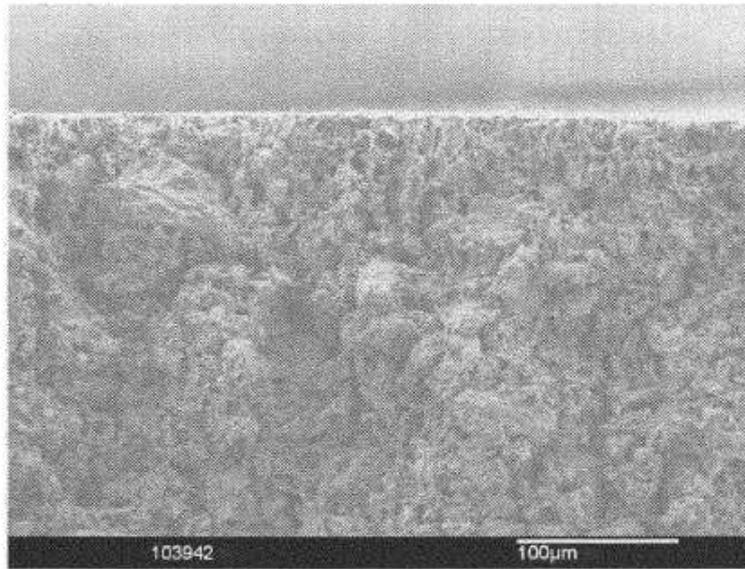


FIG. 1

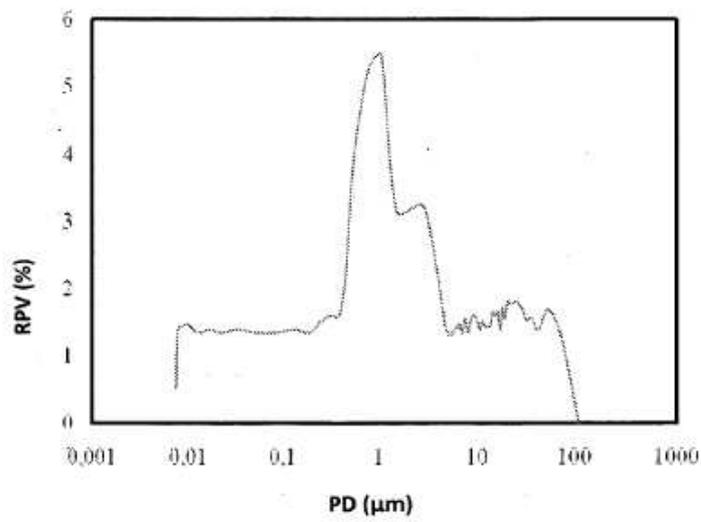
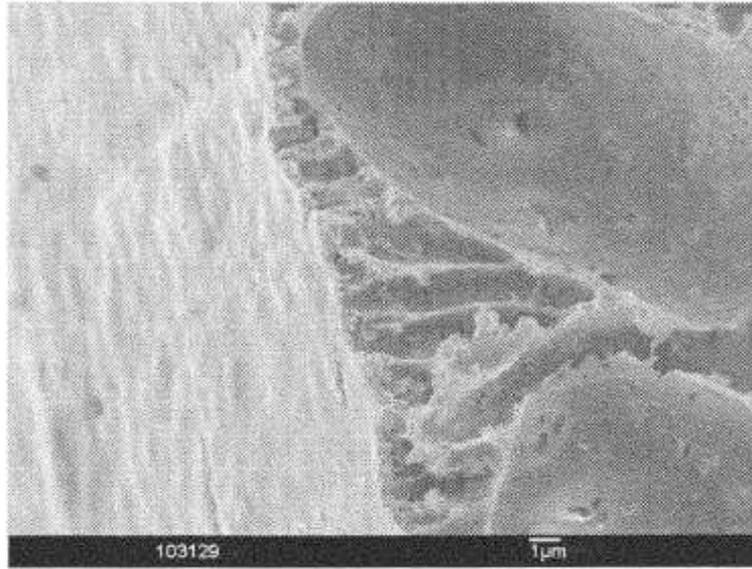
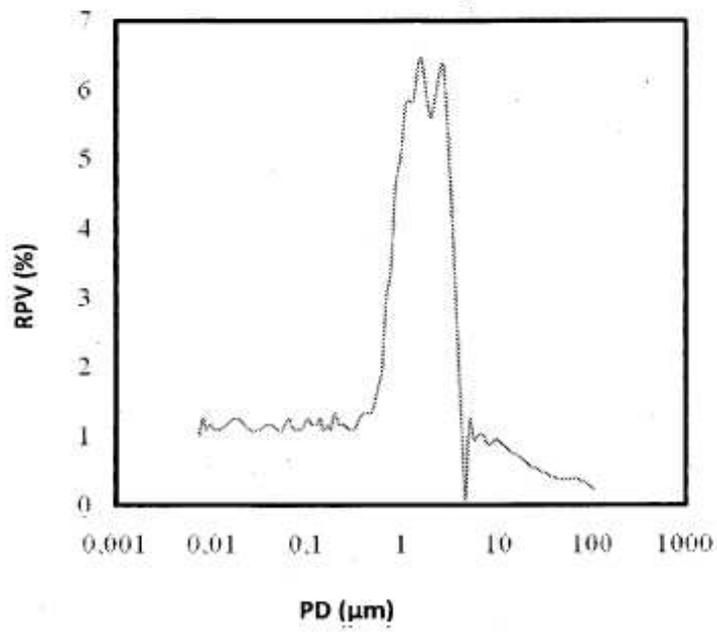


FIG. 2



**FIG. 3**



**FIG. 4**

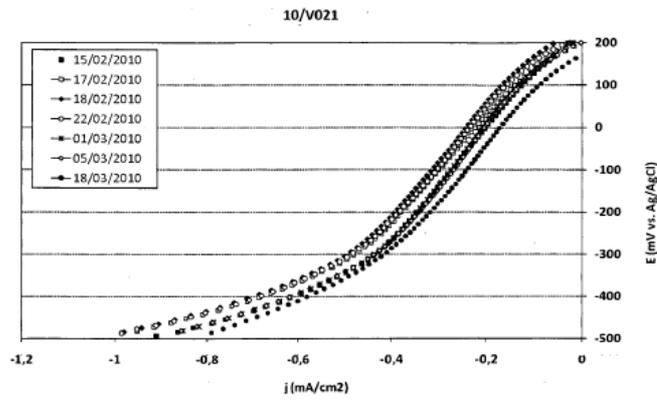


FIG. 5

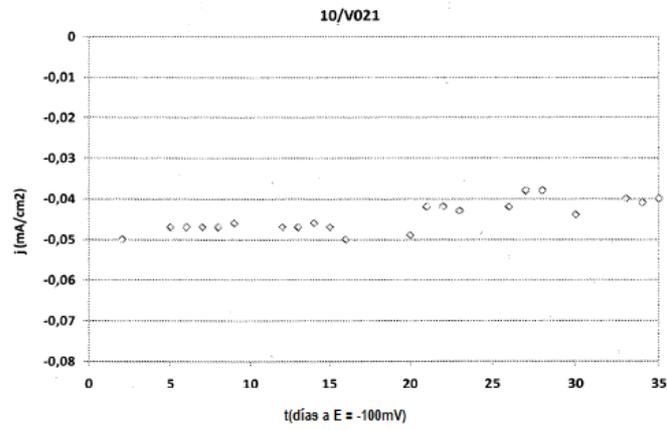


FIG. 6

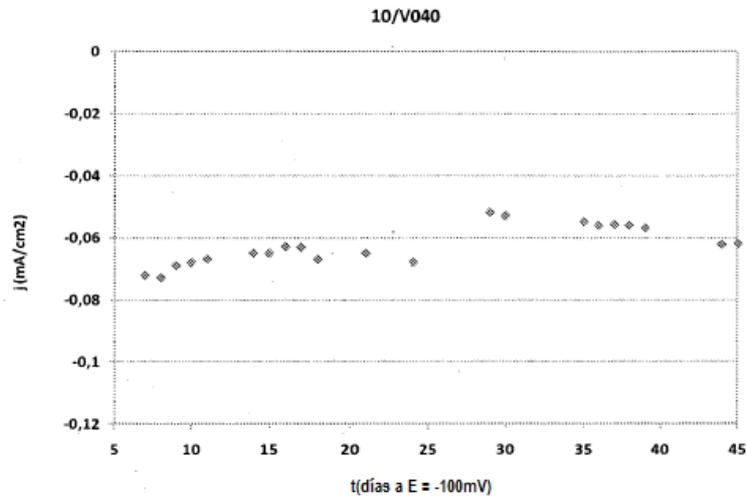


FIG. 7

V001, PBS aire

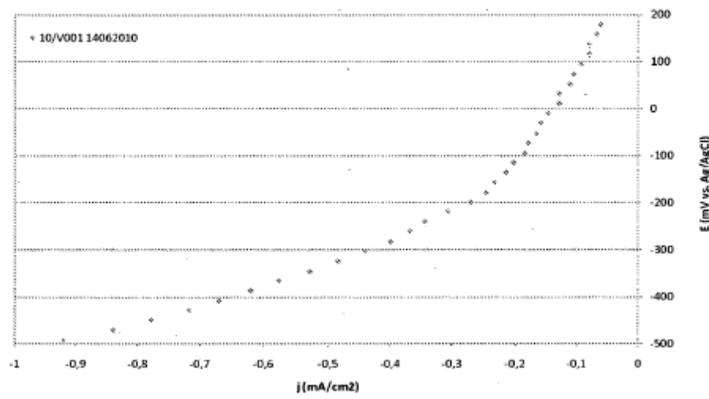


FIG. 8

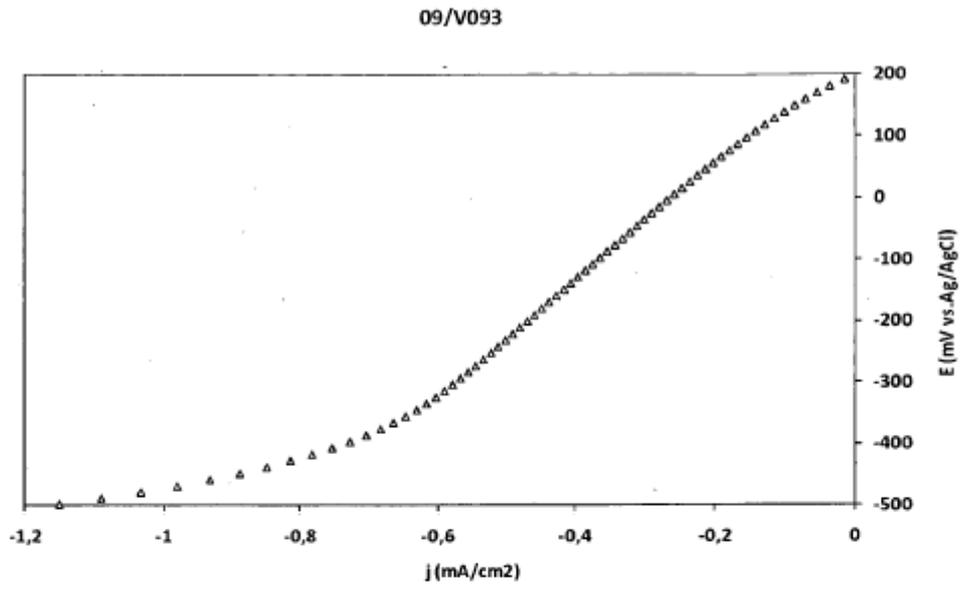


FIG. 9

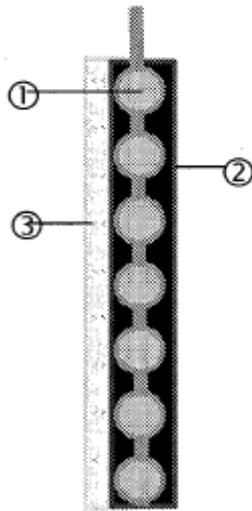


FIG. 10

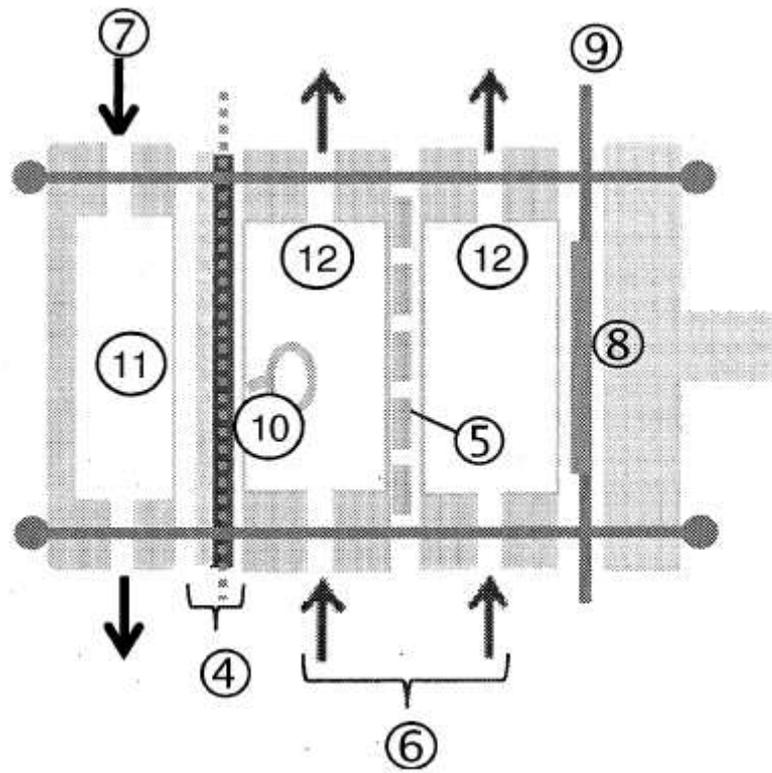


FIG. 11