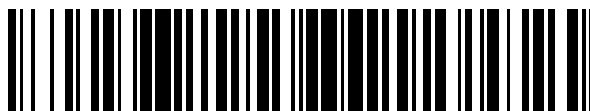


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 758 996**

51 Int. Cl.:

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 8/0234 (2006.01)

H01M 8/0245 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.09.2012 PCT/EP2012/067536**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.03.2013 WO13041393**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2012 E 12758833 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019 EP 2759009**

54 Título: **Capa de difusión de gases con conductividad eléctrica y permeabilidad a gas mejorada**

30 Prioridad:

21.09.2011 DE 102011083118

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

07.05.2020

73 Titular/es:

SGL CARBON SE (50.0%)

Söhnleinstrasse 8

65201 Wiesbaden, DE y

FUTURECARBON GMBH (50.0%)

72 Inventor/es:

WILDE, PETER;

SCHWEISS, RÜDIGER;

FORERO, STEFAN;

HABERKORN, MELANIE y

SCHUBERT, TIM

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 758 996 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

Capa de difusión de gases con conductividad eléctrica y permeabilidad a gas mejorada

La presente invención se refiere a una capa de difusión de gases, a un procedimiento para la producción de tal capa de difusión de gases, al empleo de tal capa de difusión de gases, a un electrodo de difusión de gases, así como al empleo de tal electrodo de difusión de gases.

Tales capas de difusión de gases y electrodos de difusión de gases se emplean en una variedad, y precisamente, en especial, en pilas de combustible, en pilas electrolíticas y en baterías. Las pilas de combustible son pilas electroquímicas, que se han propuesto, a modo de ejemplo, como una fuente de propulsión para vehículos como sustitución de motores de combustión. En el funcionamiento de una pila de combustible se hace reaccionar un combustible, como por ejemplo hidrógeno o metanol, con un agente oxidante, habitualmente aire, en un catalizador por vía electroquímica, y precisamente, en el caso de hidrógeno como combustible para dar agua, y en el caso de metanol como combustible para dar agua y dióxido de carbono. Con este fin, las pilas de combustible de electrolito polimérico (pilas de combustible PEM) comprenden una disposición de electrodo de membrana (MEA), que está constituida por una membrana de electrolito polimérico delgada permeable a protones, no conductiva eléctricamente, sólida, estando dispuesto a uno de los lados de la membrana un catalizador anódico y en el lado opuesto de la membrana un catalizador catódico. En el funcionamiento de una pila de combustible PEM, en el ánodo se liberan protones y electrones a partir del combustible, que reaccionan con oxígeno para dar agua en el cátodo. Mientras que los protones se transportan del ánodo al cátodo a través de la membrana de electrolito polimérico, los electrones migran del ánodo al cátodo a través de un circuito de corriente externo. La tensión correspondiente entre el ánodo y el cátodo se puede utilizar, a modo de ejemplo, para accionar un motor eléctrico.

Para garantizar un transporte de gases eficaz, y en especial uniforme, en la pila de combustible, esto es, un transporte eficaz y uniforme de los gases reactivos hidrógeno al ánodo, así como oxígeno al cátodo, en ambos lados opuestos de la MEA, en cada caso están previstos habitualmente un medio de difusión de gases poroso, o bien una capa de difusión de gases (GDL). Cada una de estas capas de difusión de gases contacta en uno de los lados opuestos con una placa bipolar que cierra la pila de combustible frente a pilas de combustible adyacentes. Aparte de la garantía de un transporte eficaz y uniforme de los gases reactivos a los electrodos, las capas de difusión de gas deben garantizar también el traslado del producto agua formado en la pila de combustible a partir de la pila de combustible. Las capas de difusión de gas sirven también como colectores de corriente y conductores de corriente, para evacuar los electrones liberados en el ánodo en la correspondiente placa bipolar, y a través de ésta a partir de la pila de combustible, y para alimentar electrones al cátodo a través de la placa bipolar dispuesta en el lado opuesto de la pila de combustible. Para poder cumplir estas funciones, una capa de difusión de gas debe presentar una conductividad eléctrica lo más elevada posible, así como una permeabilidad a gas elevada.

Tales capas de difusión de gas están compuestas habitualmente de papel de fibra de carbono poroso o vellón de fibra de carbono. Para impedir una inundación de los poros de la capa de difusión de gas en el funcionamiento de una pila de combustible, que impediría el transporte de gas en la capa de difusión de gas, habitualmente al menos el lado de la capa de difusión de gas orientado a la MEA presenta configuración hidrófoba, por ejemplo a través de un revestimiento de este lado con una sustancia hidrófoba o mediante impregnación de la capa de difusión de gas con una sustancia hidrófoba. Además, en el lado del papel de fibra de carbono, o bien vellón de fibra de carbono, orientado a la MEA, convencionalmente está prevista una capa microporosa (MPL), que favorece el transporte de agua en la pila de combustible y acopla eléctricamente la capa de difusión de gas con la capa de catalizador limitante, y de este modo aumenta tanto el rendimiento como también la vida útil, no solo de la capa de difusión de gas, sino también de la pila de combustible. Tales capas microporosas están constituidas habitualmente por una mezcla de hollín y polímero hidrófobo, como politetrafluoroetileno, provocando el hollín la conductividad eléctrica y debiendo impedir el polímero hidrófobo una inundación de la capa de difusión de gas con agua. Tal capa microporosa se produce habitualmente aplicándose una dispersión que contiene hollín, polímero hidrófobo y agua como medio de dispersión sobre el sustrato de papel de fibra de carbono, o bien vellón de fibra de carbono, y secándose a continuación para la eliminación del medio de dispersión. Para mejorar las propiedades de la capa microporosa, se ha propuesto ya añadir nanotubos de carbono o nanofibras de carbono a la mezcla de hollín y polímero hidrófobo. Para poder cumplir sus funciones, también la capa microporosa debe presentar una conductividad eléctrica lo más elevada posible, así como una permeabilidad a gas elevada.

Se describe una capa microporosa, que contiene hollín y nanotubos de carbono, en el artículo "The synergy between multi-wall carbon nanotube and Vulcan XC72R in microporous layers", Int. J. Hydrogen Energy, 35 (2010) 9241-9251.

Sin embargo, las capas de difusión de gas conocidas actualmente, y en especial sus capas microporosas, requieren mejora respecto a su conductividad eléctrica y respecto a su permeabilidad a gas. Se dificulta una mejora simultánea de ambas propiedades no correlacionándose entre sí la permeabilidad a gas y la conductividad eléctrica de tal capa, sino, al contrario, una mejora de la permeabilidad a gas, a modo de ejemplo mediante aumento de la porosidad, provoca habitualmente una reducción de la conductividad eléctrica y viceversa, un aumento de la conductividad eléctrica provoca habitualmente una reducción de la permeabilidad a gas. Para el empleo como fuente de propulsión en un vehículo se deben aumentar las densidades de corriente alcanzadas actualmente por pilas de combustible, de 1,5 A/cm² a más de 2 A/cm². Simultáneamente, las cargas de las capas de catalizador se deben reducir con el costoso

material del catalizador, habitualmente platino, para reducir los costes de las pilas de combustible a una medida aceptable. No obstante, en especial a altas densidades de corriente, el rendimiento de una pila de combustible se limita sobre todo por su resistencia eléctrica y por el transporte másico de gases de reacción en las capas de catalizador. Por consiguiente, el aumento de densidad de corriente necesario, así como la reducción de la carga de catalizador, se pueden conseguir solo aumentándose la conductividad eléctrica, así como la permeabilidad a gas de las capas de difusión de gas.

Por lo tanto, es tarea de la presente invención la puesta a disposición de una capa de difusión de gas, que presenta una conductividad eléctrica elevada y se distingue simultáneamente por una permeabilidad a gas elevada.

Según la invención, esta tarea se soluciona mediante una capa de difusión de gas, que comprende un sustrato de material que contiene carbono, así como una capa microporosa, siendo obtenible la capa de difusión de gas mediante un procedimiento que comprende los siguientes pasos:

- i) dispersión de una mezcla que comprende hollín con una superficie según BET como máximo de 200 m²/g, nanotubos de carbono con una superficie según BET de al menos 200 m²/g, así como con un diámetro externo medio (d_{50}) como máximo de 25 nm, y medio de dispersión, con una velocidad de cizallamiento de al menos 1.000 segundos⁻¹ y/o de modo que en la dispersión producida al menos 90 % de todos los nanotubos de carbono presenten un tamaño de aglomerado medio como máximo de 25 µm, ascendiendo la suma de las cantidades de hollín y nanotubos de carbono, referido a la cantidad total de mezcla, a 1 hasta 15 % en peso,
- ii) aplicación de la dispersión producida en el paso i) sobre al menos una pieza parcial de al menos un lado de sustrato, y
- iii) secado de la dispersión producida en el paso ii) para la eliminación al menos parcial del medio de dispersión bajo formación de la capa microporosa.

Esta solución se basa en el conocimiento sorprendente de que, mediante la combinación del empleo de hollín específico en primer lugar, esto es, de hollín con una superficie específica relativamente reducida, del empleo de nanotubos de carbono específicos en segundo lugar, esto es, de nanotubos de carbono con una superficie específica relativamente elevada y con un diámetro externo medio relativamente reducido y de un grado de homogeneización relativamente elevado de la dispersión microporosa que contiene hollín empleado para la producción de la capa microporosa, que contiene hollín, nanotubos de carbono y medio de dispersión en tercer lugar, se obtiene una capa de difusión de gas que comprende una capa microporosa, que no solo presenta una conductividad eléctrica elevada en comparación con las capas de difusión de gas conocidas actualmente, sino que también se distingue en especial por una permeabilidad a gas mejorada. En este caso, sorprendentemente, las tres medidas citadas anteriormente interactúan de manera sinérgica. Según la invención es esencial que la mezcla que contiene hollín, nanotubos de carbono y medio de dispersión se disperse con una velocidad de cizallamiento de al menos 1.000 segundos⁻¹ y/o de modo que en la dispersión producida al menos 90 % de todos los nanotubos de carbono presenten un tamaño de aglomerado medio como máximo de 25 µm, es decir, de alguna manera tiene lugar una dispersión paralela de hollín y nanotubos de carbono. Esto conduce sorprendentemente a una capa de difusión de gas que comprende una capa microporosa con una conductividad eléctrica más elevada y una permeabilidad a gas más elevada que un procedimiento correspondiente, realizado con los mismos materiales de partida, en el que, en lugar de la dispersión paralela citada anteriormente, por separado se produce en primer lugar una dispersión de hollín en el medio de dispersión, y en segundo lugar una dispersión de nanotubos de carbono en el medio de dispersión, antes de que ambas dispersiones se mezclen entre sí sin homogeneización – es decir, sin aplicación de fuerzas de cizallamiento elevadas –, o en el que se produce en primer lugar una dispersión de nanotubos de carbono en el medio de dispersión, y a continuación se añade hollín a esta dispersión sin homogeneización posterior – es decir, sin aplicación de fuerzas de cizallamiento elevadas –. Sin querer vincularse a una teoría se considera que esto se puede atribuir a que, mediante la dispersión paralela de hollín y nanotubos de carbono con una velocidad de cizallamiento suficientemente elevada, no solo se alcanza un entremezclado óptimo de hollín y nanotubos de carbono, sino que en la capa microporosa también se obtiene en especial una orientación óptima de nanotubos de carbono individuales entre sí – respecto a una porosidad que aumenta la permeabilidad a gas, así como una conductividad eléctrica mejorada –, una orientación óptima entre los nanotubos de carbono individuales y las partículas de hollín individuales, así como un tamaño óptimo de los aglomerados de nanotubos de carbono individuales. Por consiguiente, de la combinación de hollín específico, de nanotubos de carbono específicos y de la dispersión paralela resulta una excelente estructura interfacial de las partículas individuales en la capa microporosa, que conduce a una conductividad eléctrica mejorada, y simultáneamente a una permeabilidad a gas mejorada de la capa de difusión de gas. La dispersión paralela también posibilita en especial la introducción de una mayor cantidad de nanotubos de carbono en la dispersión, y por consiguiente en la capa microporosa, ya que las cantidades correspondientes en la producción a través de dispersiones separadas, es decir, un procedimiento en el que, en lugar de la dispersión paralela citada anteriormente, se produce en primer lugar una dispersión de hollín en el medio de dispersión, y en segundo lugar una dispersión de nanotubos de carbono en el medio de dispersión por separado, antes de mezclarse ambas dispersiones entre sí sin homogeneización, están limitadas debido al fuerte aumento de viscosidad en las dispersiones con cantidades crecientes de hollín y nanotubos de carbono. Debido a las anteriores propiedades ventajosas, la capa de difusión de

gas según la invención es apropiada en especial para empleo en una pila de combustible accionada con una densidad de corriente elevada de más de 1,5 A/cm², y en especial de más de 1,6 A/cm².

De acuerdo con la definición habitual de este parámetro, por un diámetro externo medio (d_{50}) de los nanotubos de carbono según la presente invención se entiende el valor del diámetro externo, que no superan el 50 % de los nanotubos de carbono presentes, es decir, 50 % de todos los nanotubos de carbono presentes presentan un diámetro externo menor que el valor d_{50} . La medida del diámetro externo medio de los nanotubos de carbono se efectúa mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM). En este caso se elaboran y se analizan al menos 3 imágenes de TEM de diferentes zonas de la muestra, determinándose para cada imagen de TEM el diámetro externo de al menos 10 nanotubos de carbono, y determinándose en las tres imágenes de TEM en total el diámetro externo de al menos 50 nanotubos de carbono. A partir de los valores individuales determinados de este modo se determina entonces una distribución de tamaños, y a partir de ésta se calcula el diámetro medio.

Además se determina el tamaño de aglomerado medio de los nanotubos de carbono según la presente invención con un espectrómetro acústico DT-1201 de la firma Quantachrome GmbH a través de un intervalo de frecuencias de 1 a 100 MHz.

Para la medición de la superficie según BET de los nanotubos de carbono y del hollín, según la presente invención se emplea el procedimiento especificado en la norma DIN ISO 9277:2003-05.

La determinación de la velocidad de cizallamiento se efectúa según la norma DIN 1342-1.

En el sentido de la presente invención, de acuerdo con la definición técnica de este concepto, se entiende por nanotubos de carbono estructuras tubulares de carbono, que presentan un diámetro externo de tamaño menor que 1.000 nm. En el caso del carbono, en principio se puede tratar de carbono amorfo o cristalino, siendo preferente carbono cristalino. De modo especialmente preferente, el grado de cristalinidad del carbono de los nanotubos de carbono es tan elevado que la estabilidad a la oxidación de los nanotubos de carbono es tan elevada que, en la realización de un análisis termogravimétrico (TGA) con una tasa de calefacción de 10°C con aire como gas circundante, al menos 90 % en peso de la muestra está contenida aún como producto sólido a una temperatura de 550°C, y preferentemente a 570°C. De modo muy especialmente preferente, la estabilidad a la oxidación de los nanotubos de carbono es tan elevada que, en la realización del TGA, al menos 50 % en peso de la muestra se obtiene aún como producto sólido a una temperatura de 615°C.

En principio, en el caso de los nanotubos de carbono se trata de estructuras tubulares cerradas o abiertas. Independientemente de que sean cerradas o abiertas, éstas pueden no estar cargadas o estar cargadas con un gas o metal.

Según la invención, los nanotubos de carbono empleados para la producción de la capa microporosa de la capa de difusión de gas según la invención presentan un diámetro externo medio (d_{50}) como máximo de 25 nm. Se obtienen resultados especialmente buenos, en especial respecto a la conductividad eléctrica, si los nanotubos de carbono presentan un diámetro externo medio (d_{50}) de 8 a 25 nm, preferentemente de 10 a menos de 20 nm, de modo especialmente preferente de 12 a 18 nm, y de modo muy especialmente preferente de aproximadamente 15 nm.

En la ampliación del pensamiento de la invención se propone que en el paso de procedimiento i) se empleen nanotubos de carbono que presentan una superficie según BET de más de 200 a 400 m²/g, preferentemente de 210 a 300 m²/g, y de modo especialmente preferente de 220 a 280 m²/g. Tales capas de difusión de gas que contienen nanotubos de carbono en la capa microporosa presentan una conductividad eléctrica especialmente elevada.

En el ámbito de la presente invención se pueden emplear fundamentalmente nanotubos de carbono de una pared y/o de varias paredes. Sin embargo, en el ámbito de la presente invención se ha mostrado ventajoso emplear nanotubos de carbono de varias paredes en el paso de procedimiento i), y de hecho, de modo especialmente preferente aquellos que comprenden entre 5 y 12 capas en cada caso. La medición del número de capas se efectúa mediante TEM. En este caso se elaboran y se analizan al menos 3 imágenes de TEM de diferentes zonas de la muestra, determinándose para cada imagen de TEM el número de capas de al menos 10 nanotubos de carbono, y determinándose en total el número de capas de al menos 50 nanotubos de carbono en las tres imágenes de TEM. A partir de los valores individuales determinados de este modo se determina entonces una distribución de tamaños, y a partir de ésta se calcula el número de capas medio.

En principio, la presente invención no está limitada respecto a la longitud de nanotubos de carbono contenidos en la capa microporosa de la capa de difusión de gas. No obstante, se obtienen buenos resultados, en especial respecto a una conductividad eléctrica elevada, en especial si la capa microporosa contiene nanotubos de carbono con una longitud media como máximo de 20 µm, y preferentemente de 1 a 10 µm, o bien en el paso de procedimiento i) se emplean nanotubos de carbono con una longitud media como máximo de 20 µm, y preferentemente de 1 a 10 µm. Según la presente invención, se entiende por longitud media el valor de longitud que no supera un 50 % de los nanotubos de carbono presentes, es decir, 50 % de todos los nanotubos de carbono presentes presentan una longitud menor que la longitud media indicada.

Según otra forma preferente de realización de la presente invención, en el paso de procedimiento i) se dispersa una mezcla que – respecto a la proporción de carbono de la mezcla, es decir, respecto a la suma de cantidades de hollín y nanotubos de carbono, y en caso dado otro carbono contenido – contiene 10 a 50 % en peso, preferentemente 20 a 40 % en peso, de modo especialmente preferente 25 a 35 % en peso, y de modo muy especialmente preferente aproximadamente 30 % en peso de nanotubos de carbono. De este modo se obtiene una excelente conductividad eléctrica con costes aceptables a pesar de ello.

Según la invención, las partículas de hollín empleadas para la producción de la capa microporosa de la capa de difusión de gas según la invención presentan una superficie según BET como máximo de 200 m²/g. Se obtienen resultados especialmente buenos en especial respecto a una conductividad eléctrica elevada si las partículas de hollín presentan una superficie según BET de 20 a 100 m²/g, y preferentemente de 40 a 80 m²/g.

En la ampliación del pensamiento de la invención se propone emplear hollín con un diámetro de partícula medio (d₅₀) de 30 a 100 nm en el paso de procedimiento i).

La mezcla empleada en el paso de procedimiento i) contiene preferentemente – referido a la proporción de carbono de la mezcla – 50 a 90 % en peso, preferentemente 60 a 80 % en peso, y de modo especialmente preferente 65 a 75 % en peso de hollín. En este caso es especialmente preferente que la mezcla empleada en el paso de procedimiento i) no contenga más carbono que el hollín y los nanotubos de carbono, es decir, que la mezcla – referido a la proporción de carbono de la mezcla – esté constituida por 50 a 90 % en peso de hollín y 10 a 50 % en peso de nanotubos de carbono, preferentemente por 60 a 80 % en peso de hollín y 20 a 40 % en peso de nanotubos de carbono, y de modo especialmente preferente por 65 a 75 % en peso de hollín y 25 a 35 % en peso de nanotubos de carbono.

Según la presente invención, en el paso de procedimiento i) se dispersa una mezcla en la que la suma de las cantidades de hollín y nanotubos de carbono, referida a la cantidad total de mezcla, asciende a 1 hasta 15 % en peso, preferentemente 2 a 12 % en peso, y de modo especialmente preferente 4 a 8 % en peso. Como se ha expuesto anteriormente, la mezcla empleada en el paso de procedimiento i) no contiene más carbono que el hollín y los nanotubos de carbono, entonces, por consiguiente, de modo especialmente preferente, la proporción de carbono de la mezcla, referida a la cantidad total de mezcla, asciende preferentemente a 1 hasta 15 % en peso, de modo especialmente preferente 2 a 12 % en peso, y de modo muy especialmente preferente 4 a 8 % en peso.

Como medio de dispersión se pueden emplear fundamentalmente todos los líquidos fluidos apropiados para la dispersión de hollín y nanotubos de carbono, que no disuelven y/o descomponen el hollín ni los nanotubos de carbono. Por ejemplo, se citan únicamente sus alcoholes, como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol y similares, agua o mezclas de agua y alcohol(es), siendo especialmente preferente agua como medio de dispersión.

En principio, la presente invención no está limitada respecto a la cantidad de medio de dispersión empleado en el paso de procedimiento i). Se obtienen buenos resultados en especial si la cantidad de medio de dispersión empleada en el paso de procedimiento i), en especial agua, referida a la cantidad total de mezcla, asciende a 50 hasta 98 % en peso, preferentemente 85 a 95 % en peso, de modo especialmente preferente 87 a 94 % en peso, y de modo muy especialmente preferente aproximadamente 89 % en peso.

Para dar una configuración hidrófoba a la capa microporosa de la capa de difusión de gas según la invención, en especial para impedir de manera segura una inundación de la capa microporosa con agua en el caso de empleo de la capa de difusión de gas según la invención, por ejemplo en una pila de combustible PEM, en la ampliación del pensamiento según la invención se propone que la mezcla aplicada sobre el sustrato en el paso de procedimiento ii) contenga además un agente aglutinante. En este caso, el agente aglutinante puede estar contenido en la mezcla empleada en el paso de procedimiento i), es decir, ya antes de la aplicación de la velocidad de cizallamiento, o se puede añadir a la mezcla dispersada en el paso i), por tanto, la mezcla tras la dispersión – es decir, tras la aplicación de la velocidad de cizallamiento –, pero antes de la realización del paso de procedimiento ii). Como agente aglutinante se pueden emplear fundamentalmente todas las sustancias hidrófobas que son compatibles con hollín y nanotubos de carbono. Por ejemplo, se obtienen buenos resultados con polímeros fluorados y en especial con polímeros perfluorados. De modo muy especialmente preferente, como agente aglutinante se emplea politetrafluoroetileno.

En principio, la presente invención no está limitada respecto a la cantidad de agente aglutinante empleado en el paso de procedimiento i). En especial se obtienen buenos resultados si la cantidad de agente aglutinante empleado en el paso de procedimiento i), en especial politetrafluoroetileno, referida a la cantidad total de mezcla, asciende a 0,1 hasta 10 % en peso, preferentemente 0,5 a 5 % en peso, de modo especialmente preferente 1 a 3,5 % en peso, y de modo muy especialmente preferente aproximadamente 1,3 % en peso.

Adicionalmente al hollín, a los nanotubos de carbono, al medio de dispersión y al agente aglutinante opcional, la mezcla aplicada sobre el sustrato en el paso de procedimiento ii) puede contener uno o varios agentes filmógenos. A tal efecto, la mezcla empleada en el paso de procedimiento, es decir, la mezcla presente antes de la aplicación de la velocidad de cizallamiento, puede contener uno o varios agentes filmógenos. Alternativamente, a la mezcla ya dispersada, es decir, a la mezcla tras la dispersión – es decir, tras la aplicación de la velocidad de cizallamiento –, pero antes de la realización del paso de procedimiento ii), se puede añadir uno o varios agentes filmógenos. Como agentes filmógenos son apropiados en especial polialquilenglicoles, como polietilenglicoles, por ejemplo polietilenglicol 400.

Adicionalmente a los agentes filmógenos o alternativamente a los mismos, la mezcla aplicada sobre el sustrato en el paso de procedimiento ii) puede contener uno o varios agentes para el ajuste de la viscosidad, es decir, en la mezcla empleada en el paso de procedimiento i) pueden estar contenidos uno o varios agentes para el ajuste de la viscosidad, y a la mezcla ya dispersada se pueden añadir uno o varios agentes para el ajuste de la viscosidad antes de la realización del paso de procedimiento ii). Como agentes para el ajuste de la viscosidad son apropiados en especial polisacáridos, y preferentemente celulosa o derivados de celulosa. Se obtienen buenos resultados a este respecto en especial si la mezcla aplicada sobre el sustrato en el paso de procedimiento ii) contiene hidroxipropilcelulosa como agente para el ajuste de la viscosidad.

Según una forma preferente de realización de la presente invención, la mezcla aplicada en el paso de procedimiento ii) está constituida por:

- 1 a 15 % en peso en suma de hollín y nanotubos de carbono, presentando el hollín una superficie según BET como máximo de 200 m²/g, los nanotubos de carbono una superficie según BET al menos de 200 m²/g, así como un diámetro externo medio (d₅₀) como máximo de 25 nm, ascendiendo la cantidad de nanotubos de carbono, referida a la proporción de carbono de la mezcla, a 10 hasta 50 % en peso, y siendo hollín el resto hasta 100 % en peso de la proporción de carbono,
- 50 a 98 % en peso de medio de dispersión,
- 0,1 a 10 % en peso de agente aglutinante,
- 0 a 5 % en peso de agente filmógeno, y
- 0 a 5 % en peso de hidroxipropilcelulosa como agente para el ajuste de la viscosidad.

De modo especialmente preferente, la mezcla aplicada en el paso de procedimiento ii) está constituida por:

- 1 a 12 % en peso en suma de hollín y nanotubos de carbono, presentando el hollín una superficie según BET como máximo de 200 m²/g, los nanotubos de carbono una superficie según BET al menos de 200 m²/g, así como un diámetro externo medio (d₅₀) como máximo de 25 nm, ascendiendo la cantidad de nanotubos de carbono, referida a la proporción de carbono de la mezcla, a 20 hasta 40 % en peso, y siendo hollín el resto hasta 100 % en peso de la proporción de carbono,
- 85 a 95 % en peso de medio de dispersión,
- 0,5 a 5 % en peso de agente aglutinante,
- 1 a 4 % en peso de agente filmógeno, y
- 0,5 a 2,5 % en peso de hidroxipropilcelulosa como agente para el ajuste de la viscosidad.

De modo muy especialmente preferente, la mezcla aplicada en el paso de procedimiento ii) está constituida por:

- 4 a 8 % en peso en suma de hollín y nanotubos de carbono, presentando el hollín una superficie según BET de 20 a 100 m²/g, los nanotubos de carbono una superficie según BET de 210 a 300 m²/g, así como un diámetro externo medio (d₅₀) de 10 a menos de 20 nm, ascendiendo la cantidad de nanotubos de carbono, referida a la proporción de carbono de la mezcla, a 25 hasta 35 % en peso, y siendo hollín el resto hasta 100 % en peso de la proporción de carbono,
- 87 a 94 % en peso de medio de dispersión,
- 1 a 3 % en peso de politetrafluoroetileno como agente aglutinante,
- 1 a 4 % en peso de polietilenglicol como agente filmógeno, y
- 0,5 a 2 % en peso de hidroxipropilcelulosa como agente para el ajuste de la viscosidad.

Naturalmente, la suma de componentes de las tres mezclas citadas anteriormente asciende a 100 % en peso en cada caso.

Como se expone anteriormente en detalle, una característica esencial de la presente invención consiste en que la capa de difusión de gas según la invención es obtenible mediante un procedimiento en el que la capa microporosa se forma sobre el sustrato de material que contiene carbono mediante aplicación y secado de una mezcla que contiene hollín, nanotubos de carbono, así como medio de dispersión, que se ha dispersado antes de la aplicación con una velocidad de cizallamiento de al menos 1.000 segundos⁻¹, y se ha dispersado de modo que en la dispersión producida al menos 90 % de todos los nanotubos de carbono presentan un tamaño de aglomerado medio como máximo de 25 µm. Mediante esta dispersión paralela de hollín y nanotubos de carbono se obtiene sorprendentemente una capa de difusión de gas que comprende una capa microporosa con una conductividad eléctrica más elevada y una

permeabilidad a gas más elevada que con un correspondiente procedimiento realizado con los mismos materiales de partida, en el que, en lugar de la dispersión paralela, se producen por separado en primer lugar una dispersión de hollín en el medio de dispersión y en segundo lugar una dispersión de nanotubos de carbono en el medio de dispersión, antes de que ambas dispersiones se mezclen entre sí sin homogeneización – es decir, sin aplicación de fuerzas de cizallamiento elevadas –, o en el que en primer lugar se produce una dispersión de nanotubos de carbono en el medio de dispersión, y a continuación se añade hollín a esta dispersión sin homogeneización posterior – es decir, sin aplicación de fuerzas de cizallamiento elevadas –. En este caso, se obtienen resultados especialmente buenos cuando la mezcla se dispersa en el paso de procedimiento i) con una velocidad de cizallamiento de al menos 2.000 segundos⁻¹, y preferentemente de al menos 5.000 segundos⁻¹.

Es igualmente preferente que la mezcla se disperse en el paso de procedimiento i) de modo que en la dispersión producida al menos 90 % de todos los nanotubos de carbono contenidos en la mezcla presenten un tamaño de aglomerado medio de 0,5 a menos de 20 µm, y preferentemente de 0,5 a menos de 15 µm. En especial, la mezcla se dispersa en el paso de procedimiento i) preferentemente de modo que en la dispersión producida al menos 95 % de todos los nanotubos de carbono contenidos en la misma presenten un tamaño de aglomerado medio de 0,5 a menos de 20 µm, y preferentemente de 0,5 a menos de 15 µm. De modo muy especialmente preferente, la mezcla se dispersa en el paso de procedimiento i) de modo que en la dispersión producida todos los nanotubos de carbono contenidos en la misma presenten un tamaño de aglomerado medio de 0,5 a menos de 20 µm, y preferentemente de 0,5 a menos de 15 µm.

Para una dispersión de la mezcla citada anteriormente con una velocidad de cizallamiento de al menos 1.000 segundos⁻¹ y/o de modo que en la dispersión producida al menos 90 % de todos los nanotubos de carbono presenten un tamaño de aglomerado como máximo de 25 µm, por ejemplo son dispositivos apropiados molinos de bolas, molinos de perlas, molinos de arena, amasadoras, carros de cilindros, mezcladores estáticos, dispersadores ultrasónicos, dispositivos que introducen fuerzas de cizallamiento mediante presiones elevadas, aceleraciones elevadas y/o impacto elevado, así como cualquier combinación de dos o más de los dispositivos citados anteriormente.

En este caso, la mezcla empleada en el paso de procedimiento i), es decir, a dispersar, se puede producir de diversas maneras. Por una parte, en primer lugar se pueden dispersar los nanotubos de carbono en el medio de dispersión, por ejemplo bajo aplicación de una velocidad de cizallamiento de al menos 1.000 segundos⁻¹, antes de añadirse hollín a esta dispersión, y la mezcla obtenida de este modo se dispersa con una velocidad de cizallamiento de al menos 1.000 segundos⁻¹, y se dispersa de modo que en la dispersión producida al menos 90 % de todos los nanotubos de carbono presenten un tamaño de aglomerado como máximo de 25 µm. Alternativamente, en primer lugar se pueden introducir los nanotubos de carbono en el medio de dispersión sin aplicación de una velocidad de cizallamiento significativa, antes de añadir hollín a esta mezcla, y la mezcla obtenida de este modo se dispersa con una velocidad de cizallamiento de al menos 1.000 segundos⁻¹, y se dispersa de modo que en la dispersión producida al menos 90 % de todos los nanotubos de carbono presenten un tamaño de aglomerado como máximo de 25 µm. Alternativamente, en primer lugar se puede introducir con agitación el hollín en el medio de dispersión sin aplicación de una fuerza de cizallamiento significativa, antes de añadir a esta mezcla los nanotubos de carbono, y la mezcla obtenida de este modo se dispersa con una velocidad de cizallamiento de al menos 1.000 segundos⁻¹, y se dispersa de modo que en la dispersión producida al menos 90 % de todos los nanotubos de carbono presenten un tamaño de aglomerado como máximo de 25 µm. Los aditivos citados anteriormente, es decir, agentes aglutinantes, agentes filmógenos y/o agentes para el ajuste de la viscosidad, se pueden añadir respectivamente a las mezclas ya dispersadas o a componentes individuales de la mezcla ya antes de la dispersión.

En el paso de procedimiento ii), la dispersión producida en el paso de procedimiento i) se puede aplicar sobre el sustrato de cualquier modo conocido por el especialista. En este contexto cítense únicamente a modo de ejemplo técnicas como pulverización, inmersión, recubrimiento, aplicación por rodillo, aplicación por pincel o serigrafía.

Mediante el secado realizado en el paso de procedimiento iii), la dispersión se adhiere a la superficie de sustrato, y al mismo tiempo se elimina al menos parcialmente el medio de dispersión. El secado en el paso de procedimiento iii) se realiza preferentemente a una temperatura de 40 a 150°C, de modo especialmente preferente de 50 a 130°C, de modo muy especialmente preferente de 60 a 100°C, y de modo extremadamente preferente de 70 a 90°C, como por ejemplo a 80°C. En este caso, el secado se efectúa de modo que el medio de dispersión se ha eliminado en una medida suficientemente elevada, y preferentemente durante 5 minutos a 2 horas, y de modo especialmente preferente durante 10 a 30 minutos.

En la ampliación del pensamiento de la invención se propone sinterizar la capa de difusión de gas desecada en un paso iv) subsiguiente, realizándose la sinterización preferentemente a una temperatura de más de 150°C durante 1 a 60 minutos. En este caso se obtienen resultados especialmente buenos cuando la sinterización se realiza a una temperatura de 200 a 500°C durante 2 a 30 minutos, y en especial a una temperatura de 325 a 375°C, como por ejemplo a aproximadamente 350°C, durante 5 a 20 minutos, como por ejemplo durante 10 minutos.

En la sinterización, los aditivos contenidos en la mezcla dispersada, como filmógenos, en especial polietilenglicol, y agentes para el ajuste de la viscosidad, en especial hidroxipropilcelulosa, se descomponen al menos casi completamente, de modo que tras la sinterización queda una capa microporosa que contiene el hollín, los nanotubos de carbono y el agente aglutinante opcional. Según una forma preferente de realización de la presente invención, la

capa desecada, y en caso dado sinterizada microporosa, de la capa de difusión de gas según la invención contiene 50 a 99,9 % en peso en suma de hollín con la superficie según BET citada anteriormente, y nanotubos de carbono con la superficie según BET citada anteriormente, y el diámetro externo medio citado anteriormente, así como resto hasta 100 % en peso de agente aglutinante, ascendiendo la cantidad de nanotubos de carbono, referida a la proporción de carbono de la capa microporosa, a 10 hasta 50 % en peso. La capa microporosa desecada, y en caso dado sinterizada, de la capa de difusión de gas según la invención contiene de modo especialmente preferente 70 a 99 % en peso en suma de hollín con la superficie según BET citada anteriormente y nanotubos de carbono con la superficie según BET citada anteriormente, y el diámetro externo medio citado anteriormente, así como resto hasta 100 % en peso de agente aglutinante, ascendiendo la cantidad de nanotubos de carbono, referida a la proporción de carbono de la capa microporosa, a 20 hasta 40 % en peso. De modo muy especialmente preferente, la capa microporosa desecada, y en caso dado sinterizada, de la capa de difusión de gas según la invención, contiene 75 a 95 % en peso, y de modo extremadamente preferente 77 a 90 % en peso en suma de hollín con la superficie según BET citada anteriormente y nanotubos de carbono con la superficie según BET citada anteriormente y el diámetro externo medio citado anteriormente, así como resto hasta 100 % en peso de agente aglutinante, ascendiendo la cantidad de nanotubos de carbono, referida a la proporción de carbono, de la capa microporosa a 25 hasta 35 % en peso.

En la ampliación del pensamiento según la invención se propone que la capa microporosa desecada, y en caso dado sinterizada, de la capa de difusión de gas según la invención presente una porosidad, medida mediante porosimetría de mercurio según la norma DIN 66133, de 30 a 50 %, y preferentemente de 35 a 45 %.

Además es preferente que la capa microporosa desecada, y en caso dado sinterizada, de la capa de difusión de gas según la invención presente un diámetro de poro medio (d_{50}) de 0,05 a 1 μm , y preferentemente de 0,25 a 0,5 μm .

Como sustrato de material que contiene carbono se pueden usar todos los materiales porosos que contienen carbono empleados convencionalmente como sustrato para una capa de difusión de gas. En este caso, se obtienen buenos resultados en especial cuando el sustrato se selecciona a partir del grupo que está constituido por vellones de fibra de carbono, papeles de fibra de carbono, tejidos de fibra de carbono, y cualquier mezcla de los mismos.

Según otra forma preferente de realización de la presente invención, el sustrato está recubierto, o preferentemente impregnado al menos parcialmente con una sustancia hidrófoba, para dar una configuración hidrófoba al sustrato. En este caso, como sustancia hidrófoba son apropiados en especial polímeros fluorados, y de modo especialmente preferente polímeros perfluorados, como en especial politetrafluoroetileno. Por ejemplo, se obtienen resultados especialmente buenos cuando el sustrato, como por ejemplo vellón de fibra de carbono, está impregnado con politetrafluoroetileno – por ejemplo con una carga de 5 % en peso –.

En la ampliación del pensamiento de la invención se propone que la capa de difusión de gas, en el caso de una compresión de 100 N/cm², presente una resistencia eléctrica de menos de 8 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, preferentemente de menos de 7 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, y de modo especialmente preferente de menos de 6 $\Omega\cdot\text{cm}^2$.

Además es preferente que la capa de difusión de gas presente una permeabilidad a gas de Gurley, medida según la norma DIN ISO 5636/5, ASTM D-726-58, de más de 2 cm³/cm²/s, preferentemente de más de 3 cm³/cm²/s, y de modo especialmente preferente de más de 4 cm³/cm²/s.

Otro objeto de la presente invención es una capa de difusión de gas que comprende un sustrato de material que contiene carbono, así como una capa microporosa,

a) Estando compuesta la capa microporosa de 50 a 99,9 % en peso, preferentemente 70 a 99 % en peso, de modo especialmente preferente 75 a 95 % en peso, y de modo muy especialmente preferente 77 a 90 % en peso en suma de hollín, así como nanotubos de carbono, así como resto hasta 100 % en peso de agente aglutinante, presentando el hollín una superficie según BET como máximo de 200 m²/g, los nanotubos de carbono una superficie según BET de al menos 200 m²/g, así como un diámetro externo medio (d_{50}) como máximo de 25 nm, y ascendiendo la cantidad de nanotubos de carbono, referida a la proporción de carbono de la capa microporosa, a 10 hasta 50 % en peso, preferentemente 20 a 40 % en peso, y de modo especialmente preferente 25 a 35 % en peso,

b) Presentando la capa de difusión de gas, con una compresión de 100 N/cm², una resistencia eléctrica de menos de 8 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, y

c) Presentando la capa de difusión de gas una permeabilidad a gas de Gurley de más de 2 cm³/cm²/s.

La resistencia eléctrica de la capa de difusión de gas, con una compresión de 100 N/cm², asciende preferentemente a menos de 7 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, y de modo especialmente preferente a menos de 6 $\Omega\cdot\text{cm}^2$.

Además es preferente que la permeabilidad a gas de Gurley de la capa de difusión de gas ascienda a más de 3 cm³/cm²/s y de modo especialmente preferente a más de 4 cm³/cm²/s.

Además es preferente que el agente aglutinante sea politetrafluoroetileno.

5 La presente invención se refiere además a un electrodo de difusión de gas, que comprende una capa de difusión de gas descrita anteriormente, estando dispuesta una capa de catalizador sobre la capa microporosa. La capa de catalizador puede ser, por ejemplo, una capa metálica, en especial una capa de metal noble, como una capa de platino, o ésta puede estar constituida por un soporte, como partículas de carbono, partículas de metal soportadas, en especial partículas de metal noble, como partículas de platino.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de una capa de difusión de gas descrita anteriormente, que comprende los siguientes pasos:

- 10 i) Dispersión de una mezcla que contiene hollín con una superficie según BET como máximo de 200 m²/g, nanotubos de carbono con una superficie según BET de al menos 200 m²/g, así como con un diámetro externo medio (d₅₀) como máximo de 25 nm y medio de dispersión, con una velocidad de cizallamiento de al menos 1.000 segundos⁻¹ y/o de modo que en la dispersión producida al menos 90 % de todos los nanotubos de carbono presentan un tamaño de aglomerado como máximo de 25 µm,
- ii) Aplicación de la dispersión producida en el paso i) sobre al menos una pieza parcial de al menos un lado del sustrato, y
- 15 iii) Secado de la dispersión aplicada en el paso ii) a una temperatura de 40 a 150°C, y
- iv) En caso dado sinterización de la capa de difusión de gas desecada a una temperatura de más de 150°C.

20 La presente invención se refiere además al empleo de una capa de difusión de gas descrita anteriormente o de un electrodo de difusión de gas descrito anteriormente en una pila de combustible, en una pila electrolítica o en una batería, y precisamente, de modo preferente, en una pila de combustible de membrana polielectrolítica, en una pila de combustible de metanol directo, en una batería de cinc-aire, o en una batería de litio-azufre.

A continuación se describe la presente invención puramente de manera ejemplar por medio de un ejemplo que explica la invención, pero que no limita ésta.

Ejemplo

25 Se dispersaron 10 g de nanotubos de carbono con una superficie según BET de 263 m²/g, así como un diámetro externo medio (d₅₀) de 15 nm y 30 g de hollín con una superficie según BET de 62 m²/g (Super P de la firma Timcal Graphite & Carbon's, EE.UU.) en 490 g de agua durante 10 minutos con una velocidad de cizallamiento de 5000 segundos⁻¹. Aproximadamente 90 % de todos los nanotubos de carbono presentes en la dispersión producida de este modo presentaban un tamaño de aglomerado medio como máximo de 20 µm. Esta dispersión (530 g) se mezcló con otros 150 g de agua, 20 g de polietilenglicol 400, 9 g de hidroxipropilcelulosa y 16 g de dispersión de politetrafluoroetileno con un contenido en politetrafluoroetileno de 59 % en peso (Dyneon T5050 de la firma 3M), y se homogeneizó durante 15 minutos con un mecanismo agitador de palas con un índice de revoluciones de menos de 200 rpm.

35 La dispersión producida de este modo se aplicó con una rasqueta de laboratorio sobre un papel de fibra de carbono impregnado con 5 % de politetrafluoroetileno (Sigracet GDL 25BA de la firma SGL Carbon GmbH) en una cantidad de aproximadamente 16 g/m², y a continuación se secó durante 10 minutos a 80°C. A continuación se sinterizó la capa de difusión de gas durante 10 minutos a 350°C.

40 Se obtuvo una capa de difusión de gas que presentaba una resistencia eléctrica, medida con una compresión de 100 N/cm², de 6,1 Ω·cm², y una permeabilidad a gas determinada con el procedimiento de Gurley de 5,9 cm³/cm²/s. Este medio de difusión de gas presentaba un volumen de poro específico de 3,5 cm³/g, una porosidad de 39,7 % y un diámetro de poro más frecuente de 0,35 µm.

REIVINDICACIONES

- 1.- Capa de difusión de gas, que comprende un sustrato de material que contiene carbono, así como una capa microporosa, siendo obtenible la capa de difusión de gas mediante un procedimiento que comprende los siguientes pasos:
- 5 i) dispersión de una mezcla que comprende hollín con una superficie según BET como máximo de 200 m²/g, nanotubos de carbono con una superficie según BET de al menos 200 m²/g, así como con un diámetro externo medio (d₅₀) como máximo de 25 nm, y medio de dispersión, con una velocidad de cizallamiento de al menos 1.000 segundos⁻¹ y de modo que en la dispersión producida al menos 90 % de todos los nanotubos de carbono presenten un tamaño de aglomerado medio como máximo de 25 µm, ascendiendo la suma de las cantidades de hollín y nanotubos de carbono, referido a la cantidad total de mezcla, a 1 hasta 15 % en peso,
- 10 ii) aplicación de la dispersión producida en el paso i) sobre al menos una pieza parcial de al menos un lado de sustrato, y
- iii) secado de la dispersión aplicada en el paso ii).
- 15 2.- Capa de difusión de gas según la reivindicación 1, caracterizada por que en el paso i) se emplean nanotubos de carbono con un diámetro externo medio (d₅₀) de 8 a 25 nm, preferentemente de 10 a menos de 20 nm, y de modo especialmente preferente de 12 a 18 nm.
- 3.- Capa de difusión de gas según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que en el paso i) se emplean nanotubos de carbono con una superficie según BET de más de 200 a 400 m²/g, preferentemente de 210 a 300 m²/g, y de modo especialmente preferente de 220 a 280 m²/g.
- 20 4.- Capa de difusión de gas según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la mezcla empleada en el paso i), respecto a la proporción de carbono de la mezcla, contiene 10 a 50 % en peso, preferentemente 20 a 40 % en peso, y de modo especialmente preferente 25 a 35 % en peso.
- 5.- Capa de difusión de gas según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que en el paso i) se emplea hollín con una superficie según BET de 20 a 100 m²/g, y preferentemente de 40 a 80 m²/g.
- 25 6.- Capa de difusión de gas según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la mezcla empleada en el medio i) contiene agua como medio de dispersión, ascendiendo la cantidad del medio de dispersión, referida a la cantidad total de mezcla, a 50 hasta 98 % en peso, preferentemente 85 a 95 % en peso, y de modo especialmente preferente 87 a 94 % en peso.
- 30 7.- Capa de difusión de gas según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la mezcla aplicada en el paso ii) está constituida por:
- 1 a 15 % en peso, preferentemente 2 a 12 % en peso, y de modo especialmente preferente 4 a 7 % en peso en suma de hollín y nanotubos de carbono, presentando el hollín una superficie según BET como máximo de 200 m²/g, los nanotubos de carbono una superficie según BET de al menos 200 m²/g, así como un diámetro externo medio (d₅₀) como máximo de 25 nm, ascendiendo la cantidad de nanotubos de carbono, referida a la proporción de carbono de la mezcla, a 10 hasta 50 % en peso, preferentemente 20 a 40 % en peso, y de modo especialmente preferente 25 a 35 % en peso, y siendo hollín el resto hasta 100 % en peso de la proporción de carbono,
- 35 - 50 a 98 %, preferentemente 85 a 95 % en peso, y de modo especialmente preferente 87 a 94 % en peso de agua como medio de dispersión,
- 40 - 0,1 a 10 % en peso, preferentemente 0,5 a 5 % en peso, y de modo especialmente preferente 1 a 3 % en peso de politetrafluoroetileno como agente aglutinante,
- 0 a 5 % en peso, y preferentemente 1 a 4 % en peso de polietilenglicol como agente filmógeno, y
- 0 a 5 % en peso, y preferentemente 0,5 a 2 % en peso de hidroxipropilcelulosa como agente para el ajuste de la viscosidad.
- 45 8.- Capa de difusión de gas según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la mezcla en el paso i) se dispersa con una velocidad de cizallamiento de al menos 2.000 segundos⁻¹, y preferentemente de al menos 5.000 segundos⁻¹.
- 50 9.- Capa de difusión de gas según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la mezcla se dispersa en el paso i) de modo que en la dispersión producida al menos 90 % de todos, preferentemente al menos 95 % de todos, y de modo especialmente preferente todos los nanotubos de carbono presentan un tamaño de aglomerado medio de 0,5 a menos de 20 µm, y preferentemente de 0,5 a menos de 15 µm.

- 5 10.- Capa de difusión de gas según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la dispersión en el paso ii) se realiza en un molino de bolas, en un molino de perlas, en un molino de arena, en una amasadora, en un carro de cilindros, en un mezclador estático, en un dispersador ultrasónico, en un dispositivo que introduce fuerzas de cizallamiento mediante presiones elevadas, aceleraciones elevadas y/o impacto elevado, o cualquier combinación de dos o más de los dispositivos citados anteriormente.
- 11.- Capa de difusión de gas según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que, con una compresión de 100 N/cm^2 , presenta una resistencia eléctrica de menos de $8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, preferentemente de menos de $7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, y de modo especialmente preferente de menos de $6 \Omega \cdot \text{cm}^2$.
- 10 12.- Capa de difusión de gas según al menos una de las reivindicaciones precedentes, que comprende un sustrato de material que contiene carbono, así como una capa microporosa:
- 15 a) estando compuesta la capa microporosa de 50 a 99,9 % en peso, preferentemente 70 a 99 % en peso, de modo especialmente preferente 75 a 95 % en peso, y de modo muy especialmente preferente 77 a 90 % en peso en suma de hollín, así como nanotubos de carbono, así como resto hasta 100 % en peso de agente aglutinante, presentando el hollín una superficie según BET como máximo de $200 \text{ m}^2/\text{g}$, los nanotubos de carbono una superficie según BET de al menos $200 \text{ m}^2/\text{g}$, así como un diámetro externo medio (d_{50}) como máximo de 25 nm, y ascendiendo la cantidad de nanotubos de carbono, referida a la proporción de carbono de la capa microporosa, a 10 hasta 50 % en peso, preferentemente 20 a 40 % en peso, y de modo especialmente preferente 25 a 35 % en peso,
- 20 b) presentando la capa de difusión de gas, con una compresión de 100 N/cm^2 , una resistencia eléctrica de menos de $8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, y
- c) presentando la capa de difusión de gas una permeabilidad a gas de Gurley de más de $2 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$.
- 13.- Electrodo de difusión de gas que comprende una capa de difusión de gas según al menos una de las reivindicaciones precedentes, estando dispuesta una capa de catalizador sobre la capa microporosa.
- 25 14.- Procedimiento para la producción de una capa de difusión de gas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende los siguientes pasos:
- 30 i) dispersión de una mezcla que contiene hollín con una superficie según BET como máximo de $200 \text{ m}^2/\text{g}$, nanotubos de carbono con una superficie según BET de al menos $200 \text{ m}^2/\text{g}$, así como con un diámetro externo medio (d_{50}) como máximo de 25 nm y medio de dispersión, con una velocidad de cizallamiento de al menos $1.000 \text{ segundos}^{-1}$ y/o de modo que en la dispersión producida al menos 90 % de todos los nanotubos de carbono presentan un tamaño de aglomerado como máximo de 25 μm ,
- ii) aplicación de la dispersión producida en el paso i) sobre al menos una pieza parcial de al menos un lado del sustrato, y
- iii) secado de la dispersión aplicada en el paso ii) a una temperatura de 40 a 150°C , y
- iv) en caso dado sinterización de la capa de difusión de gas desecada a una temperatura de más de 150°C .
- 35 15.- Uso de una capa de difusión de gas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12 o de un electrodo de difusión de gas según la reivindicación 13 en una pila de combustible, en una pila electrolítica o en una batería, preferentemente en una pila de combustible de membrana polielectrolítica, en una pila de combustible de metanol directo, en una batería de cinc-aire o en una batería de litio-azufre.