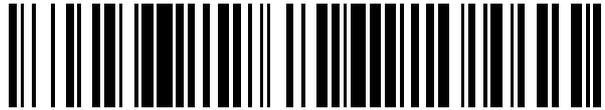


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 478**

51 Int. Cl.:

H01M 8/0206 (2006.01)
H01M 8/0228 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)
C23C 28/02 (2006.01)
C23C 28/04 (2006.01)
C04B 35/565 (2006.01)
H01M 8/1018 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2009 PCT/SE2009/000108**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2009 WO09108102**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2009 E 09713877 (0)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019 EP 2260531**

54 Título: **Electrodo con un revestimiento, método para la producción del mismo y uso de un material**

30 Prioridad:

27.02.2008 SE 0800464
27.02.2008 US 64295

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.06.2020

73 Titular/es:

IMPACT COATINGS AB (100.0%)
Westmansgatan 29
582 16 Linköping, SE

72 Inventor/es:

LJUNGRANTZ, HENRIK;
ASTRÖM, SIMON;
WÄLIVAARA, BENGT y
JOELSSON, TORBJÖRN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 764 478 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 con un revestimiento, método para la producción del mismo y uso de un material

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un electrodo para una celda electroquímica, en particular, una placa bipolar para una celda de combustible, cuyo electrodo comprende un sustrato eléctricamente conductor y un revestimiento resistente a la corrosión eléctricamente conductor formado sobre dicho sustrato conductor eléctrico, un método para la producción de dicho electrodo, y una celda electroquímica que comprende el electrodo.

Antecedentes de la técnica

10 En el pasado, las celdas de combustible se han usado principalmente cuando las ventajas, p. ej., la disponibilidad o las propiedades del combustible (suministro de hidrógeno y oxígeno) han sobrepasado los costes. Hoy en día, sin embargo, las celdas de combustible están, si no allí todavía, al menos cerca, de un avance comercial a mayor escala, debido al progreso tecnológico y a la creciente conciencia de los problemas medioambientales.

15 Un tipo de celda de combustible es la celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEM, por sus siglas en inglés), o simplemente PEMFC (por sus siglas en inglés) que comprende un ensamble de electrodo de membrana (MEA, por sus siglas en inglés) que, a su vez, comprende generalmente una membrana polimérica como un electrolito intercalado entre dos capas de difusión de gas (generalmente capas de carbono) que también contiene partículas catalíticas (generalmente de un metal noble como el platino). Hoy en día, la membrana más común es Nafion®, pero también hay otras alternativas.

20 Durante el funcionamiento de la PEMFC, las capas de carbono actúan como ánodo y cátodo, respectivamente. El combustible en el lado del ánodo (por ejemplo, hidrógeno) se difunde por la capa de carbono del lado del ánodo y reacciona con las partículas catalíticas para formar cationes de hidrógeno (protones) que se difunden por la membrana hacia el lado del cátodo. El combustible en el lado del cátodo (por ejemplo, aire o cualquier gas que comprende oxígeno) se difunde por la capa de carbono del lado del cátodo y reacciona con las partículas catalíticas para formar aniones de oxígeno. En el cátodo los aniones reaccionan con los cationes y se forma un producto residual de reacción, generalmente agua. La reacción también produce calor y, por supuesto, energía eléctrica.

25 El MEA está típicamente dispuesto entre dos placas conductoras de electricidad, en contacto con el ánodo y el cátodo, respectivamente. Las placas actúan como colectores de corriente y normalmente están provistas de canales de flujo en la superficie con el fin de facilitar la dispersión del combustible sobre la superficie para facilitar el catalizador. Puesto que en la práctica se dispone normalmente una columna de celdas de combustible para formar una conexión eléctrica en serie, las placas están típicamente dispuestas para conectar los elementos de la celda de combustible de dicha columna y, por lo tanto, un lado de la placa actúa como ánodo para una celda de combustible y el otro lado como cátodo para la siguiente celda de combustible en la columna. En consecuencia, las placas se denominan típicamente y se conocen como placas bipolares. Otros nombres que pueden aparecer son placas de flujo o similares.

30 Una serie de propiedades deseables se refiere a las placas bipolares, que incluyen baja resistencia eléctrica, peso ligero, bajo espesor, resistencia a la corrosión, estabilidad en condiciones operativas y, por supuesto, bajo coste. Resulta que no es muy fácil encontrar un material que cumpla con todas estas propiedades. La resistencia a la corrosión es un problema particular debido al ambiente hostil en la celda de combustible, en la PEMFC un pH es por lo general de aproximadamente 2-3 y a temperaturas elevadas de aproximadamente 80°C. En otros tipos de celdas de combustible, la temperatura puede ser aún más alta y el ambiente más corrosivo.

35 El grafito es una opción de material convencional para placas bipolares y no es corrosivo, sin embargo, estas placas son relativamente costosas, gruesas debido a una estabilidad estructural insuficiente del carbono y requieren mucho tiempo para procesar los canales de flujo. Otras alternativas incluyen los materiales plásticos conductores, por ejemplo, que comprenden partículas de carbono, que se pueden fabricar a bajo coste pero que tienen una resistencia eléctrica comparativamente alta y también tienen el inconveniente de ser relativamente gruesas. Las placas de metales nobles pueden ser de un espesor reducido, tener buena conductividad, son altamente resistentes a la corrosión y se puede reducir su espesor manteniendo una estabilidad estructural, pero tienen el inconveniente que son muy costosas y, por lo tanto, no se consideran una alternativa comercialmente viable.

40 Otros metales tienen típicamente una mala resistencia a la corrosión o tienen una resistencia a la corrosión mejorada, pero a expensas de una mayor resistencia eléctrica (típicamente debido a la formación de películas de óxido).

45 Los metales no nobles siguen siendo interesantes para las placas bipolares, debido a que son adecuados en casi todos los aspectos, excepto por la resistencia a la corrosión. Por lo tanto, ha habido intentos de aumentar la resistencia a la corrosión de las placas bipolares a base de metal. El denominador común de todas estas soluciones es el uso de algún tipo de capa conductora externa que sirve para proteger un núcleo metálico subyacente, o sustrato, de la corrosión. Se entiende que las posibilidades de combinación para dichas estructuras son enormes. Por motivos económicos, las placas bipolares a base de aluminio o acero inoxidable han llamado mucho la atención y actualmente

se consideran las alternativas quizás más prometedoras. A continuación, se indican una serie de soluciones propuestas en la técnica anterior.

5 El documento de patente DE10017058A1 describe una placa bipolar producida a partir de un primer metal con un revestimiento metálico de un segundo metal. El material en masa (núcleo) de la placa es St37, aluminio o aleación de aluminio. El revestimiento metálico se produce a partir de oro, estaño, una aleación de plomo-estaño o tántalo, opcionalmente con capas intermedias metálicas adicionales (por ejemplo, cobre o níquel). El revestimiento metálico se aplica por deposición galvánica o por pulverización catódica.

10 El documento de patente US2007287057A describe una placa de campo de flujo de acero inoxidable que incluye una capa de titanio u óxido de titanio y una capa de óxido de titanio/óxido de rutenio que hace que la placa sea conductora e hidrófila. El titanio se deposita en la superficie de una placa bipolar de acero inoxidable como un metal o un óxido mediante un procedimiento adecuado, tal como PVD o CVD. Una disolución de cloruro de rutenio en etanol se aplica sobre la capa de titanio. Luego, la placa se calcina para proporcionar una capa de óxido de titanio/óxido de rutenio dimensionalmente estable sobre el acero inoxidable que es hidrófila y eléctricamente conductora en el ambiente de la celda de combustible.

15 El documento de patente US2004005502A describe un componente conductor para celdas electroquímicas, en particular para su uso como una placa bipolar en una celda de combustible. El componente conductor consiste en una parte metálica provista de un revestimiento de diamante dopado y/o con un revestimiento similar al carbono de diamante dopado. El revestimiento se utiliza para permitir que el componente se produzca a un coste favorable y, aun así, satisfaga los dos requisitos de buena resistencia a la corrosión y alta conductividad. También se describen
20 métodos para la fabricación de dicho componente por un procedimiento de CVD y/o PVD. La parte metálica puede estar formada de titanio, acero inoxidable, acero, acero estañado, aluminio, magnesio y/o una aleación de los mismos.

El documento de patente US 2007/0117003 describe una placa bipolar o placa de campo de flujo para una celda de combustible que incluye un revestimiento de carburo, en donde dicho revestimiento está pulido o texturizado para hacer que el revestimiento sea más hidrófilo.

25 El documento de patente EP 1777769 describe un componente de celda de combustible que tiene un revestimiento sobre el mismo que incluye nitruros y oxinitruros binarios y ternarios de elementos de grupos IVb y Vb de la tabla periódica de elementos.

El documento de patente WO 2006/049575 describe un sustrato metálico, tal como una interconexión de celda de combustible, con un revestimiento de un tipo de material MAX.

30 El documento de patente EP 1978583 describe una placa bipolar metálica con un revestimiento nanoestructurado.

El documento de patente WO 03/0465247 describe la fabricación de diferentes composiciones MAX.

Sumario de la invención

35 En vista de lo anterior, un objeto de esta descripción es presentar una disolución que supere o al menos alivie los problemas de la técnica anterior. Un objeto más específico es presentar una solución alternativa a las soluciones existentes con respecto a la protección contra la corrosión de las placas bipolares para celdas de combustible, tales como los PEMFC.

La invención se define mediante las reivindicaciones independientes anexas. Las realizaciones preferidas se exponen en las reivindicaciones dependientes y en la siguiente descripción y dibujos.

40 Por lo tanto, de acuerdo con un primer aspecto, se proporciona un electrodo para una celda electroquímica, que comprende un sustrato eléctricamente conductor y un revestimiento resistente a la corrosión eléctricamente conductor formado sobre y que cubre al menos parcialmente dicho sustrato conductor, en donde dicho revestimiento comprende un material multielemento.

De acuerdo con un segundo aspecto, se proporciona una celda electroquímica que comprende el electrodo.

45 De acuerdo con un tercer aspecto, se proporciona un método en la fabricación del electrodo, comprendiendo dicho método las etapas de proporcionar un sustrato conductor de electricidad y formar un revestimiento resistente a la corrosión conductor de electricidad sobre dicho sustrato conductor de modo que dicho sustrato conductor quede al menos parcialmente cubierto por dicho revestimiento, en donde dicho revestimiento comprende el material multielemento.

50 El material multielemento tiene una composición de al menos uno de un carburo o nitruro descrito por la fórmula $M_qA_yX_z$, donde M es un metal de transición o una combinación de metales de transición, A es un elemento del grupo A o una combinación de elementos del grupo A, X es carbono o nitrógeno o ambos y, z y q, e y, son números por encima de cero, y que el material multielemento comprende además al menos un nanocompuesto que comprende elementos individuales, fases binarias, fases ternarias, fases cuaternarias o fases de orden superior basadas en los elementos atómicos en el compuesto $M_qA_yX_z$ correspondiente.

Un "nanocompuesto" comprende dos o más fases segregadas en la nanoescala. Las fases son cristales, regiones y/o estructuras con una escala de longitud característica por encima de 0,1 nm y por debajo de 1.000 nm. Cabe señalar que las fases no necesitan ser cristalinas.

- 5 El material multielemento puede tener una composición de al menos uno de un carburo o nitruro descrito por la fórmula $M_{n+1}AX_n$, donde M es un metal de transición o una combinación de metales de transición, A es un elemento del grupo A o una combinación de elementos del grupo A, X es carbono o nitrógeno o ambos, y n es 1, 2, 3 o superior, y que el material multielemento comprende además al menos un nanocompuesto que comprende elementos individuales, fases binarias, fases ternarias, fases cuaternarias o fases de orden superior basadas en los elementos atómicos en el compuesto $M_{n+1}AX_n$ correspondiente.
- 10 Con un revestimiento como el anterior, se puede lograr un electrodo que es resistente a la corrosión y eléctricamente conductor, también en el ambiente altamente corrosivo de las células electroquímicas, a un costo relativamente bajo.
- El revestimiento puede comprender al menos un único elemento M, A, X en el compuesto $M_{n+1}AX_n$ correspondiente dentro de un intervalo de aproximadamente 0-80 % en peso, o aproximadamente 0-70 % en peso, o aproximadamente 0-60 % en peso, o aproximadamente 0-50 % en peso.
- 15 El nanocompuesto puede comprender al menos dos fases elegidas del grupo que consiste en M-A, A-X, M-A-X, X y M-X.
- M es preferiblemente Ni para mejorar la resistencia a la corrosión del revestimiento. A es preferiblemente Si y X es preferiblemente C.
- 20 Alternativamente, M puede ser titanio, carbono X y el elemento del grupo A en al menos uno de silicio, germanio o estaño.
- El material multielemento puede ser Ti_3SiC_2 y el nanocompuesto puede comprender al menos una fase elegida del grupo que consiste en Ti-C, Si-C, Ti-Si-C, Ti-Si y C.
- El revestimiento puede comprender además una capa metálica. La capa metálica puede ser cualquiera de Au, Ag, Pd, Pt, Rh, Ir, In, Sn, Re, Ru, Mo, W, Ni, o una aleación con al menos uno de los metales anteriormente mencionados.
- 25 La capa metálica puede ser cualquier metal o compuesto metálico donde el compuesto puede ser un óxido, carburo, nitruro o boruro.
- La capa metálica puede ser cualquier metal o material compuesto metálico, el material compuesto puede comprender un polímero, un material orgánico o un material cerámico tal como un óxido, carburo, nitruro o boruro.
- En una realización, el material multielemento está laminado con capas metálicas en una estructura multicapa.
- 30 El material multielemento puede tener un revestimiento de la capa metálica de modo que la superficie de contacto sea metálica.
- Además, el revestimiento puede estar dopado con uno o varios compuestos o elementos para alterar y mejorar al menos uno de los siguientes: resistencia a la corrosión, propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas del revestimiento.
- 35 El revestimiento puede estar dopado con al menos uno de los siguientes: Au, Re, Pd, Rh, Ir, Mo, W, Ag, Pt, Cu, In, Sn, Ni, Ta, Nb, Zr y Hf.
- El nanocompuesto está al menos parcialmente en un estado amorfo, y/o el nanocompuesto está al menos parcialmente en un estado nanocristalino.
- El nanocompuesto tiene regiones amorfas mezcladas con regiones nanocristalinas.
- 40 El sustrato conductor de electricidad comprende típicamente un metal, que puede ser al menos uno de los siguientes: acero inoxidable, aluminio y níquel, o una aleación de los mismos.
- En el método anterior, el revestimiento se forma por deposición física de vapor (PVD, por sus siglas en inglés), preferiblemente por pulverización catódica. El revestimiento puede estar formado, al menos parcialmente, por pulverización catódica de magnetron de alta potencia de impulso (HIPIMS, por sus siglas en inglés). La HIPIMS permite un efecto reducido por el revestimiento sobre la geometría del electrodo, p. ej., con respecto a los canales de flujo en el electrodo, y también para disminuir el riesgo de puntos débiles en el revestimiento y, por lo tanto, proporcionar un riesgo aún menor de corrosión.
- 45 En una realización, el revestimiento se forma formando una primera subcapa sobre el sustrato por HIPIMS y luego formando una segunda subcapa sobre la primera subcapa por otro método PVD. De esta manera, una capa de microestructura densa proporcionada por HIPIMS se puede continuar mediante pulverización catódica DC más
- 50

convencional, pero a una velocidad de deposición más alta. Por lo tanto, se puede proporcionar un revestimiento denso a una velocidad comparativamente alta.

El revestimiento se puede formar mediante pulverización catódica bajo calentamiento externo a una temperatura superior a la temperatura producida por el calentamiento resultante de la PVD.

5 Breve descripción de los dibujos

Lo anterior, así como otros aspectos, objetos, características y ventajas de la presente invención, se entenderán mejor a través de la siguiente descripción detallada ilustrativa y no limitativa, con referencia a los dibujos esquemáticos anexos.

La Figura 1a muestra esquemáticamente una vista lateral de una celda de combustible del tipo PEM.

10 La Figura 1b muestra esquemáticamente una vista en planta de una de las placas bipolares de la celda de combustible de la figura 1a.

La Figura 1c muestra esquemáticamente una vista lateral de una de las placas bipolares de las figuras 1a-b y una vista lateral en sección transversal de una parte de superficie de la misma.

15 La Figura 2 muestra un ejemplo de curvas de medición a partir de mediciones de resistencia a la corrosión sobre un sustrato de acero inoxidable no revestido y revestido con material multielemento de Cr-Si-C.

La Figura 3a es una vista esquemática de la estructura de una capa de material multielemento que tiene nanocompuestos con nanocristales mezclados con regiones amorfas.

La Figura 3b es una vista esquemática de otra estructura de una capa de material multielemento que tiene nanocristales con capas nanocristalinas y amorfas, mezcladas con regiones amorfas.

20 La Figura 3c es una vista esquemática de otra estructura de una capa de material multielemento con regiones en un estado nanocristalino.

La Figura 4 es una vista esquemática de una capa de material multielemento y una capa metálica.

La Figura 5 es una vista esquemática de una capa de material multielemento laminada con capas metálicas en una estructura repetida.

25 La Figura 6 muestra esquemáticamente un material multielemento con regiones en un estado nanocristalino revestido con una capa metálica.

La Figura 7 muestra esquemáticamente un material multielemento con regiones en un estado nanocristalino laminado con capas metálicas en una estructura repetida.

30 En los dibujos, se pueden usar los mismos números de referencia para elementos similares o correspondientes, incluso cuando estos son elementos en diferentes ejemplos o realizaciones. Las dimensiones y las proporciones en los dibujos esquemáticos se han seleccionado principalmente para fines de presentación y no suelen reflejar dimensiones y proporciones verdaderas en aplicaciones reales.

Descripción de realizaciones preferidas

35 La Figura 1a muestra una vista lateral esquemática de una celda de combustible 27 de tipo PEM para uso en una columna de celda de combustible. La celda de combustible comprende un ensamble de electrodo de membrana (MEA, por sus siglas en inglés) que, a su vez, comprende una membrana de polímero 21 intercalada entre dos capas de difusión de gas 22a, 22b que contiene partículas catalíticas. El MEA puede ser un MEA convencional. Las capas de difusión de gas 22a, 22b están en contacto eléctrico con las respectivas placas bipolares 23a, 23b. De hecho, aunque no se muestra con fines de presentación en la Figura 1, típicamente todos los elementos 21, 22, 23 están en contacto con los elementos adyacentes. La Figura 1b muestra esquemáticamente una vista en planta de una de las placas bipolares 23a. Las placas bipolares están provistas de canales 25 en las superficies para estar en contacto con las capas de difusión de gas 22 para facilitar la distribución del combustible. Las placas bipolares 23a, 23b se muestran con canales en ambos lados, lo que, aunque no se muestra en la figura, suele ser el caso cuando las placas bipolares 23a, 23b están dispuestas en una columna con MEA en ambos lados de cada placa bipolar. En una columna con una sola celda de combustible 27, típicamente es suficiente con canales en un solo lado. Además, puede haber situaciones en que la función de los canales para esparcir combustible sea proporcionada por otra parte de la celda de combustible, por ejemplo, una capa adicional, y en tal caso la placa bipolar puede no estar provista en lo absoluto de canales.

45 La Figura 1c muestra esquemáticamente una sección transversal de una porción de superficie de una de las placas bipolares 23. La placa bipolar 23 mostrada tiene un sustrato conductor, o núcleo, 28 y un revestimiento 29 que se forma y cubre dicho sustrato 28. El sustrato conductor 28 es típicamente un metal, preferiblemente acero inoxidable, sin embargo, el sustrato puede estar formado también de otros metales, aleaciones de los mismos o incluso materiales

no metálicos conductores. En una realización, el sustrato 28 comprende un núcleo interno de aluminio cubierto por una capa de níquel, o aleación de níquel. El revestimiento 29 es un revestimiento resistente a la corrosión eléctricamente conductor que comprende un material multielemento típicamente de al menos una fase conductora y que tiene una composición de al menos uno de un carburo o nitruro descrito por la fórmula $M_qA_yX_z$, donde M es un metal de transición o una combinación de metales de transición, A es un elemento del grupo A o una combinación de elementos del grupo A, X es carbono o nitrógeno o ambos, y z y al menos uno de q e y, son números superiores a cero, y que el material multielemento comprende además al menos un nanocompuesto (4) que comprende elementos individuales, fases binarias, fases ternarias, fases cuaternarias o fases de orden superior basadas en los elementos atómicos en el compuesto $M_qA_yX_z$ correspondiente. Por lo general, tanto q como y son números superiores a cero.

Un compuesto como este se ha presentado previamente como una alternativa conductora, resistente al desgaste y rentable al oro en contactos eléctricos, véase, por ejemplo, el documento de patente WO2005038985. El solicitante ha descubierto que este compuesto también se puede usar ventajosamente como un revestimiento protector eléctricamente conductor y resistente a la corrosión sobre placas bipolares de celdas de combustible. Se ha descubierto que un revestimiento que comprende dicho material multielemento hace que las placas bipolares sean menos propensas a la degradación en el ambiente altamente corrosivo de las celdas de combustible sin destruir la conductividad eléctrica y la función de la placa bipolar.

Aunque el material multielemento tiene generalmente una composición dada por la fórmula general $M_{n+1}AX_n$, donde n es 1, 2, 3 o superior, las proporciones de los diferentes elementos pueden variar, de modo que M_{n+1} y X_n pueden variar de 1/10 hasta 2 veces de lo que especifica la fórmula general. Sólo como ejemplos, la composición puede ser $M_{0,2}AX$, $M_{0,2}AX_{0,1}$, M_4AX , o M_2AX_2 , lo que corresponde a la fórmula más general $M_qA_yX_z$, donde q, y y z son números superiores a cero.

Los elementos del grupo A son los elementos del grupo 13-15 de la tabla periódica (excepto C y N) que incluyen, p. ej., aluminio, silicio, fósforo, azufre, galio, germanio, arsénico, cadmio, indio, estaño, talio y plomo. Los metales de transición son los cuarenta elementos en los Grupos 3-12 de la tabla periódica, incluidos, p. ej., escandio, titanio, vanadio, cromo, circonio, niobio, molibdeno, hafnio y tantalio. Los compuestos $M_{n+1}AX_n$ se caracterizan por el número de capas de metal de transición que separan las capas de elementos del grupo A. Los denominados compuestos 211 tienen dos capas de metal de transición, los compuestos 312 tienen tres capas de metal de transición y los compuestos 413 tienen cuatro capas de metal de transición. Los ejemplos de compuestos 211, que son los más comunes, son Ti_2AlC , Ti_2AlN , Hf_2PbC , Nb_2AlC , $(NbTi)_2AlC$, $Ti_2AlN_{0,5}C_{0,5}$, Ti_2GeC , Zr_2SnC , Ta_2GaC , Hf_2SnC , Ti_2SnC , Nb_2SnC , Zr_2PbC y Ti_2PbC . Sólo se conocen tres compuestos 312, y éstos son Ti_3AlC_2 , Ti_3GeC_2 y Ti_3SiC_2 . Se conocen dos compuestos 413, a saber, Ti_4AlN_3 y Ti_4SiC_3 .

Los compuestos $M_{n+1}AX_n$ pueden estar en fases ternarias, cuaternarias o superiores. Las fases ternarias tienen tres elementos, por ejemplo, Ti_3SiC_2 , las fases cuaternarias tienen cuatro elementos, por ejemplo, $Ti_2AlN_{0,5}C_{0,5}$, etc. Elásticamente, térmicamente, químicamente, eléctricamente, las fases superiores comparten muchos atributos de las fases binarias.

El nanocompuesto comprende al menos un nanocristal M-X y M-A-X y regiones amorfas con al menos uno de los elementos M, A y X en una o más fases de M-A, A-X, M-A-X o X.

En una realización, el nanocompuesto comprende regiones individuales de elementos individuales, fases binarias, fases ternarias o fases de orden superior de carburo y nitruro.

Las películas finas de nanocompuestos del tipo anterior se han caracterizado y evaluado para su uso como revestimiento protector frente a la corrosión para una placa bipolar de celda de combustible. En un caso comparativo, no dentro del alcance de las reivindicaciones, se usó un material multielemento 3Cr:1Si:2C. Los revestimientos de este material se depositaron con PVD por pulverización catódica sobre placas de sustrato de acero inoxidable SS2348. A una muestra se aplicó pulverización catódica bajo calentamiento externo a una temperatura superior a la temperatura producida por el calentamiento resultante de la pulverización catódica, a otra muestra se aplicó pulverización catódica sin dicho calentamiento externo, es decir, a las temperaturas producidas por el plasma.

Las muestras se analizaron mediante difractograma de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) y se descubrió que los revestimientos eran amorfos a los rayos X. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el XRD no puede detectar estructuras menores de 5 nm. Se descubrió que la resistencia de contacto fue aproximadamente tres veces mayor para la muestra con la película depositada sin calentamiento, en comparación con la muestra depositada con calentamiento externo, sin embargo, la resistividad fue ligeramente mayor para la muestra depositada con calentamiento. Se descubrió que la resistencia de contacto y la resistividad fueron consistentes con y en el mismo orden que se indicó anteriormente para Ti-Si-C sobre contactos eléctricos. Además, la no correlación entre resistencia de contacto y resistividad es consistente con investigaciones previas de revestimientos de Ti-Si-C para contactos, donde se ha presentado y explicado un comportamiento similar por la morfología de la superficie que tiene mayor influencia sobre la resistencia de contacto que la resistividad de la película.

Se usó una celda de tres electrodos para evaluar el comportamiento corrosivo de la película sobre el sustrato. Los electrodos utilizados fueron un electrodo de trabajo (WE, por sus siglas en inglés) siendo la muestra a evaluar, un

contraelectrodo (CE, por sus siglas en inglés) de grafito o platino y un electrodo de referencia (RE, por sus siglas en inglés) de plata/cloruro de plata. El electrolito fue un ácido sulfúrico de 0,5 en moles (H_2SO_4). Se aplicó un voltaje sobre WE y RE y se midió la corriente resultante entre WE y CE. Se llevaron a cabo dos mediciones, una potenciodinámica y una potencioestática, y se compararon con un sustrato de acero inoxidable no revestido. En la medición potenciodinámica, el potencial entre WE y RE se barrió de -500 mV a 1500 mV (SSC, por sus siglas en inglés) y se midió la corriente entre WE y CE. En la medición potencioestática se aplicó un potencial fijo sobre el WE y el RE y la corriente resultante se midió sobre el WE y el CE.

En la medición potenciodinámica se descubrió que el potencial de corrosión libre de la película de Cr-Si-C fue mayor que el del sustrato no revestido. Por lo tanto, una conclusión es que la nobleza del acero inoxidable revestido con Cr-Si-C es mayor que la del acero inoxidable no revestido. A este respecto, no hubo diferencias sustanciales entre las películas que se depositaron a diferentes temperaturas.

La Figura 2 muestra un ejemplo de una curva de medición a partir de la medición potencioestática. Para generar las curvas se aplicó un SHE (electrodo estándar de hidrógeno, por sus siglas en inglés) de +0,8 V durante aproximadamente 24 h. La curva inferior 33 representa la muestra revestida a temperatura elevada y la curva superior 31 de acero inoxidable no revestido. Se puede ver que la corriente después de 24 h fue aproximadamente 20 veces mayor para la muestra no recubierta, lo que indica significativamente menos corrosión en el caso del acero inoxidable revestido con Cr-Si-C. Después de la exposición en el ambiente corrosivo, las muestras se analizaron por XPS (espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X, por sus siglas en inglés). Los productos de corrosión eran claramente visibles en el sustrato de acero inoxidable no revestido, pero no en el sustrato de acero inoxidable revestido con Cr-Si-C.

En una realización, el material multielemento tiene una estructura de acuerdo con la Figura 3a, que comprende un nanocompuesto 4 formado por nanocristales 5 mezclados con regiones amorfas 6. Los nanocristales 5 pueden ser todos de la misma fase o de fases diferentes.

En una realización alternativa, el material multielemento tiene una estructura de acuerdo con la Figura 3b, que comprende un nanocompuesto 4 formado por regiones amorfas 6 mezcladas con nanocristales 5, algunos de los cuales están rodeados por capas amorfas 11 o capas nanocristalinas 12.

En otra realización alternativa más, que no está dentro del alcance de las reivindicaciones, el material multielemento tiene una estructura de acuerdo con la Figura 3c, que comprende un nanocompuesto 4 formado por regiones nanocristalinas 5.

El espesor del revestimiento está típicamente dentro del intervalo de aproximadamente 0,001 μm a aproximadamente 1.000 μm , pero preferiblemente de aproximadamente 0,001 μm - 5 μm .

En otras realizaciones, los nanocristales pueden estar revestidos por una película delgada que consiste en otra fase.

La distribución entre nanocristales y regiones amorfas puede ser diferente a la ejemplificada anteriormente. El nanocompuesto puede, en realizaciones fuera del alcance de las presentes reivindicaciones, ser más o menos completamente cristalino o más o menos completamente amorfo.

También puede ser concebible formar una película separada del material multielemento y el nanocompuesto.

En una realización, una capa de material multielemento 13 del revestimiento se puede revestir con una capa metálica delgada 14, como se ilustra en la Figura 4. Preferiblemente, la capa metálica se proporciona de modo que la superficie de la capa de contacto sea metálica, preferiblemente un metal noble o aleación de los mismos. En otra realización, el revestimiento 29 puede ser una construcción de tipo sándwich con capas de metal alternas 14 y capas de material multielemento 13, como se ilustra en la Figura 5, es decir, las capas de material multielemento 13 están laminadas con capas metálicas 14 en una estructura multicapa, típicamente en una estructura de repetición como se muestra en la figura.

En otra realización más, el revestimiento 29 puede comprender una capa de material multielemento que comprende regiones en un estado nanocristalino 5, que se puede revestir con una capa metálica delgada 14, como se ilustra en la Figura 6.

En otra realización más, el revestimiento 29 puede comprender una capa multielemento que comprende regiones en un estado nanocristalino 5 y dichas capas multielemento se pueden laminar con capas metálicas en una estructura de repetición, como se muestra en la Figura 7.

El metal es preferiblemente oro, plata, paladio, platino, rodio, iridio, renio, rutenio, molibdeno, tungsteno, níquel o una aleación con al menos uno de estos metales, pero otros metales también pueden ser útiles.

En otras realizaciones, se pueden usar capas metálicas, es decir, una capa que no es necesariamente un metal "puro". Las capas metálicas de interés incluyen materiales compuestos metálicos, donde el material compuesto puede ser un

óxido, carburo, nitruro o boruro. El material compuesto puede comprender un polímero, un material orgánico o un material cerámico tal como un óxido, carburo, nitruro o boruro.

5 También es posible usar una aleación del material multielemento que comprende elementos M, A y X y uno o más metales. El material aleado puede estar completamente disuelto o puede estar presente en forma de precipitados. El metal utilizado debe ser un metal que no forme carburo. Preferiblemente, se añade 0-30 % de metal.

El espesor de una capa metálica del tipo anterior, es decir, que incluye capas de metal, está preferiblemente en el intervalo de una fracción de una capa atómica a 1.000 μm , pero preferiblemente está en el intervalo de una fracción de una capa atómica a 5 μm . Por ejemplo, el intervalo puede ser de 1 nm a 1.000 μm .

10 Una capa metálica anteriormente mencionada puede cubrir granos o regiones del material multielemento. El espesor total de una combinación de una o más capas metálicas y una o más capas de material multielemento está típicamente en el intervalo de 0,001 μm a 1.000 μm .

El material multielemento puede contener un exceso de carbono, como en forma de un compuesto con la fórmula $\text{Ti}_{n+1}\text{SiC}_n+\text{C}_m$. Los elementos de carbono libres se transportan a la superficie del revestimiento y mejoran el contacto eléctrico, al mismo tiempo que protegen la superficie frente a la oxidación.

15 Tipos similares de dopaje de la capa de contacto para la mejora de propiedades tales como resistencia a la corrosión, propiedades térmicas, propiedades mecánicas y/o eléctricas, pueden comprender uno o una combinación de compuestos de cualquiera de una lista: un solo elemento de grupo A, una combinación de elementos de grupo A, X es carbono, X es nitrógeno, X es tanto carbono como nitrógeno, un nanocompuesto de M-X, nanocristales y/o regiones amorfas con elementos M, A, X en una o varias fases, tales como M-A, A-X, M-A-X.

20 El revestimiento puede estar dopado con cualquiera, o una combinación de los siguientes: Au, Re, Pd, Rh, Ir, Mo, W, Ag, Pt, Cu, Sn, Ni, Ta, Nb, Zr y Hf. Para mejorar en particular las propiedades de resistencia a la corrosión, cualquiera de Au, Ag, Pt, Cu, Cr, Ni y Ni puede estar presente en el dopaje.

25 En una realización, la capa de contacto comprende al menos un único elemento M, A, X en el compuesto $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ correspondiente dentro de un intervalo de 0-50% en peso. En otras realizaciones, el intervalo puede ser de aproximadamente 0-60 % en peso, de aproximadamente 0-70 % en peso o incluso de aproximadamente 0-80 % en peso.

30 El material multielemento descrito anteriormente se puede usar ventajosamente para la protección frente a la corrosión de las placas bipolares 23 para las celdas de combustible 27, por ejemplo, al proporcionarse como un revestimiento protector 29, o como parte de dicho revestimiento. Debe entenderse que también puede ser posible con una placa bipolar 23 donde el sustrato 28 comprende o incluso consiste en el material multielemento, con o sin revestimiento en el sustrato.

El revestimiento 29 se deposita sobre el sustrato 28 por deposición física de vapor (PVD), p. ej., utilizando el método descrito en la patente europea del solicitante EP1563116. El revestimiento también se puede depositar electroquímicamente, por deposición sin electrodos o por pulverización de plasma.

35 El calentamiento externo se puede usar durante la deposición, es decir, la deposición a una temperatura superior a la temperatura producida por el calentamiento resultante del método de deposición, tal como PVD. El calentamiento externo durante la deposición del revestimiento significa típicamente temperaturas de deposición de aproximadamente 150-400°C.

40 El método de pulverización catódica para proporcionar el revestimiento 29 puede ser ventajosamente la pulverización catódica de magnetrón de alta potencia de impulso (HIPIMS), que en la técnica también se conoce como pulverización catódica de magnetrón de alta potencia de impacto y pulverización catódica de magnetrón pulsado de alta potencia (HPPMS). En la pulverización catódica convencional de magnetrón, la densidad de potencia está limitada por la carga térmica en el objetivo, ya que la mayor parte de la energía de los iones positivos acelerados hasta el objetivo se transforma en calor. En la pulsación unipolar, la fuente de alimentación opera a un nivel de potencia bajo (o cero) y luego pulsa hasta un nivel significativamente más alto durante un período corto de cada ciclo. Cuando las densidades de potencia máximas son superiores a aproximadamente 1 kW/cm^2 , el procedimiento se denomina típicamente HIPIMS. La densidad de potencia máxima está generalmente en el intervalo de 1-3 kW/cm^2 a un voltaje objetivo máximo en el intervalo de 300-1.500 V. Las ventajas de esta técnica de pulverización catódica para proporcionar el revestimiento 29 para la protección frente a la corrosión de una placa bipolar es que la homogeneidad del espesor de la película depositada se puede mejorar en comparación con, por ejemplo, la pulverización catódica de magnetrón convencional DC y esa calidad de la película se puede mejorar sin tener en cuenta la geometría comparativamente compleja de una placa bipolar 23 con canales de flujo 25, etc. El diseño geométrico de la placa bipolar 23, en particular con respecto a los canales de flujo 25, son a menudo cruciales para la eficacia de la celda de combustible. Dado que la geometría de placa bipolar deseada se logra típicamente mediante el diseño y la conformación de un sustrato no revestido 28, es típicamente deseable que el revestimiento tenga el menor efecto posible sobre la geometría. Además, la homogeneidad de espesor mejorada significa menos riesgo de puntos débiles en el revestimiento y, por lo tanto, menos riesgo de corrosión. Los HIPIMS también suelen mejorar la adherencia en comparación con los métodos de

5 pulverización catódica más convencionales. En una realización, se deposita una primera subcapa del revestimiento 29 sobre el sustrato mediante HIPIMS y luego se deposita una segunda subcapa mediante pulverización catódica DC convencional, o algún otro método PVD, sobre la primera subcapa depositada por HIPIMS, formando las dos subcapas el revestimiento 29. Esto tiene la ventaja de que una capa de microestructura densa proporcionada por HIPIMS se puede continuar mediante más pulverización catódica DC convencional, pero a una velocidad de deposición más alta. Por lo tanto, se puede proporcionar un revestimiento denso a una velocidad comparativamente alta.

10 Típicamente, la superficie completa del sustrato 28 está recubierta con el revestimiento 29, sin embargo, se entiende que es suficiente para cubrir porciones de la superficie del sustrato que pueden estar o estarán expuestas a un medio corrosivo. También debe entenderse que puede haber mejoras, incluso en el caso de un revestimiento incompleto de partes de superficie expuestas a la corrosión del sustrato 28, aunque dicha cobertura de revestimiento incompleta, obviamente, por lo general, no es deseable.

15 Aunque el punto de entrada a lo anterior fue proteger frente a la corrosión una placa bipolar de una celda de combustible, los resultados también pueden ser aplicables a un caso más general, a saber, un revestimiento para un electrodo en una celda electroquímica, es decir, en un ambiente similar al de una celda de combustible y que este ambiente sea más corrosivo que en circunstancias normales, es decir, más corrosivo que, por ejemplo, la exposición a la intemperie por aire y humedad. Otros tipos de células electroquímicas incluyen, p. ej., baterías. En el caso más generalizado, la placa bipolar de acuerdo con lo anterior se puede considerar como el electrodo y la celda de combustible se puede considerar como la celda electroquímica.

20 Los dibujos y la descripción anterior deben considerarse ilustrativos y no restrictivos. La invención no se limita a las realizaciones descritas.

La aparición de características en diferentes reivindicaciones dependientes no excluye una combinación de estas características.

REIVINDICACIONES

1. Un electrodo de celda electroquímica (23), que comprende
un sustrato conductor de electricidad (28) y
un revestimiento resistente a la corrosión conductor de electricidad (29) formado sobre y que cubre al menos
5 parcialmente dicho sustrato conductor (28),
en donde dicho revestimiento (29) comprende un material multielemento que tiene una composición de al menos uno de un carburo o nitruro descrito por la fórmula $M_qA_yX_z$, donde M es un metal de transición o una combinación de metales de transición, X es carbono o nitrógeno o ambos, A es un elemento del grupo A o una combinación de elementos del grupo A y z, q e y son números superiores a cero, en donde
- 10 - M es titanio, X es carbono y A es al menos uno de silicio, germanio o estaño, o
- M es níquel, A es silicio y X es carbono, o
- $M_qA_yX_z$ corresponde a Ti_2AlC , Ti_2AlN , Hf_2PbC , Nb_2AlC , $(NbTi)_2AlC$, $Ti_2AlN_{0,5}C_{0,5}$, Ti_2GeC , Zr_2SnC , Ta_2GaC , Hf_2SnC , Ti_2SnC , Nb_2SnC , Zr_2PbC , Ti_2PbC , Ti_3AlC_2 , Ti_3GeC_2 , Ti_3SiC_2 , Ti_4AlN_3 , o Ti_4SiC_3 ,
- 15 caracterizado porque el material multielemento tiene una estructura que comprende un nanocompuesto (4) formado por al menos un nanocrystal (5) elegido entre M-X y M-A-X mezclado con regiones amorfas (6) con al menos uno de los elementos M, A y X en una o más fases elegidas del grupo que consiste en M-A, A-X, M-A-X, y X.
2. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el revestimiento comprende una capa metálica o una capa de material compuesto de metal (14), preferiblemente el material multielemento (13) está revestido por la capa metálica o capa de material compuesto de metal (14) de modo que la superficie del revestimiento (29) es metálica, y/o
20 preferiblemente el material multielemento (13) está laminado con capas metálicas o capas de material compuesto de metal (14) en una estructura multicapa.
3. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la capa metálica (14) es cualquiera de Au, Ag, Pd, Pt, Rh, Ir, Re, Ru, Mo, W, Ni o una aleación con al menos uno de cualquiera de los metales antes mencionados.
4. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la capa de material compuesto de metal (14) es cualquier material compuesto de metal donde el material compuesto puede ser un óxido, carburo, nitruro o boruro, y/o el material compuesto de metal (14) es cualquier material compuesto de metal, comprendiendo el material compuesto un polímero, un material orgánico o un material cerámico tal como un óxido, carburo, nitruro o boruro.
5. El electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el electrodo es una placa bipolar y la celda electroquímica es una celda de combustible.
- 30 6. El electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sustrato conductor eléctrico (28) comprende un metal, preferiblemente al menos uno de los siguientes: acero inoxidable, aluminio y níquel, o una aleación del mismo.
7. Una celda electroquímica, preferiblemente una celda de combustible, que comprende el electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 35 8. Un método en la fabricación de un electrodo de celda electroquímica (23), de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, comprendiendo dicho método las etapas de:
proporcionar el sustrato conductor de electricidad (28) y
formar el revestimiento resistente a la corrosión conductor de electricidad (29) por deposición física de vapor (PVD) sobre dicho sustrato conductor de modo que dicho sustrato conductor quede al menos parcialmente cubierto por dicho
40 revestimiento.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el revestimiento (29) formado por PVD, se produce preferiblemente mediante pulverización catódica, y/o el revestimiento (29) se forma al menos parcialmente por pulverización catódica de magnetrón de alta potencia de impulso (HIPIMS), en donde el revestimiento (29) se forma preferiblemente al formar una primera subcapa sobre el sustrato por HIPIMS y luego al formar una segunda subcapa sobre la primera subcapa por otro método PVD.
- 45

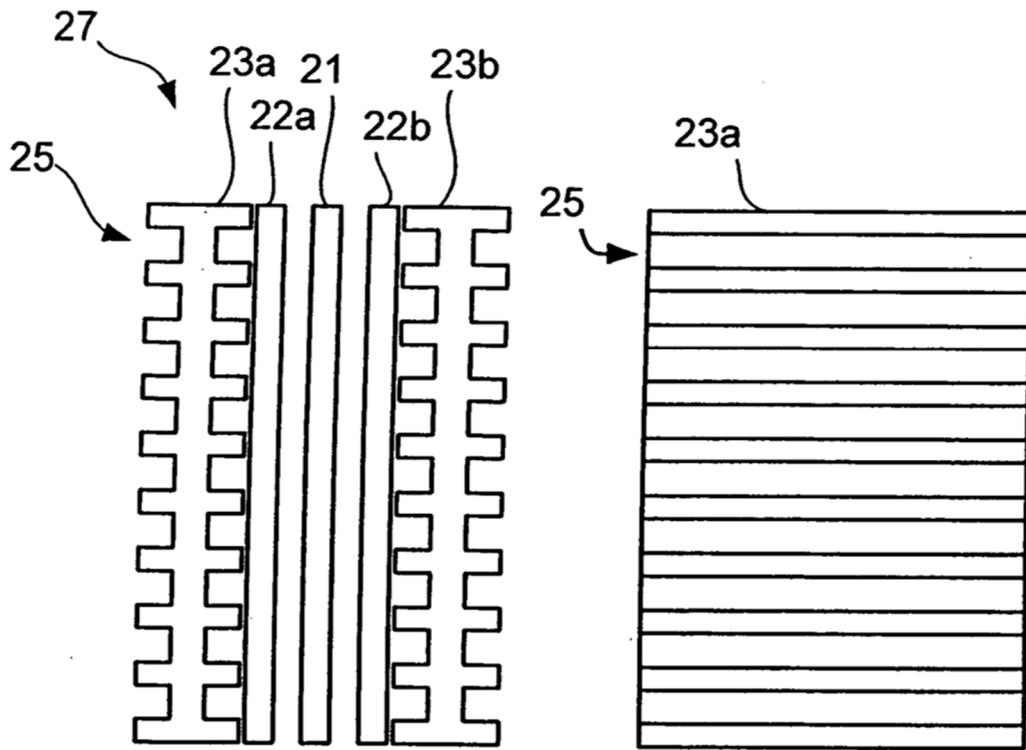


Fig. 1a

Fig. 1b

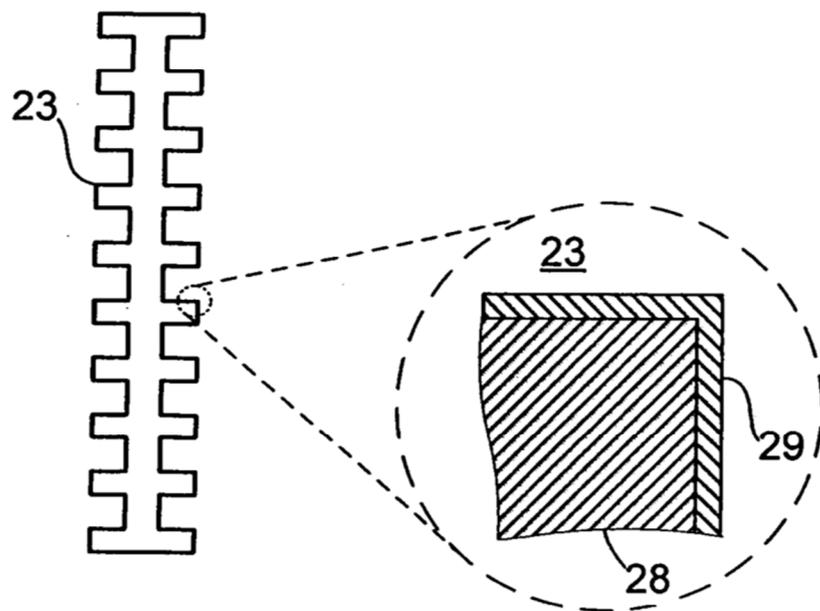


Fig. 1c

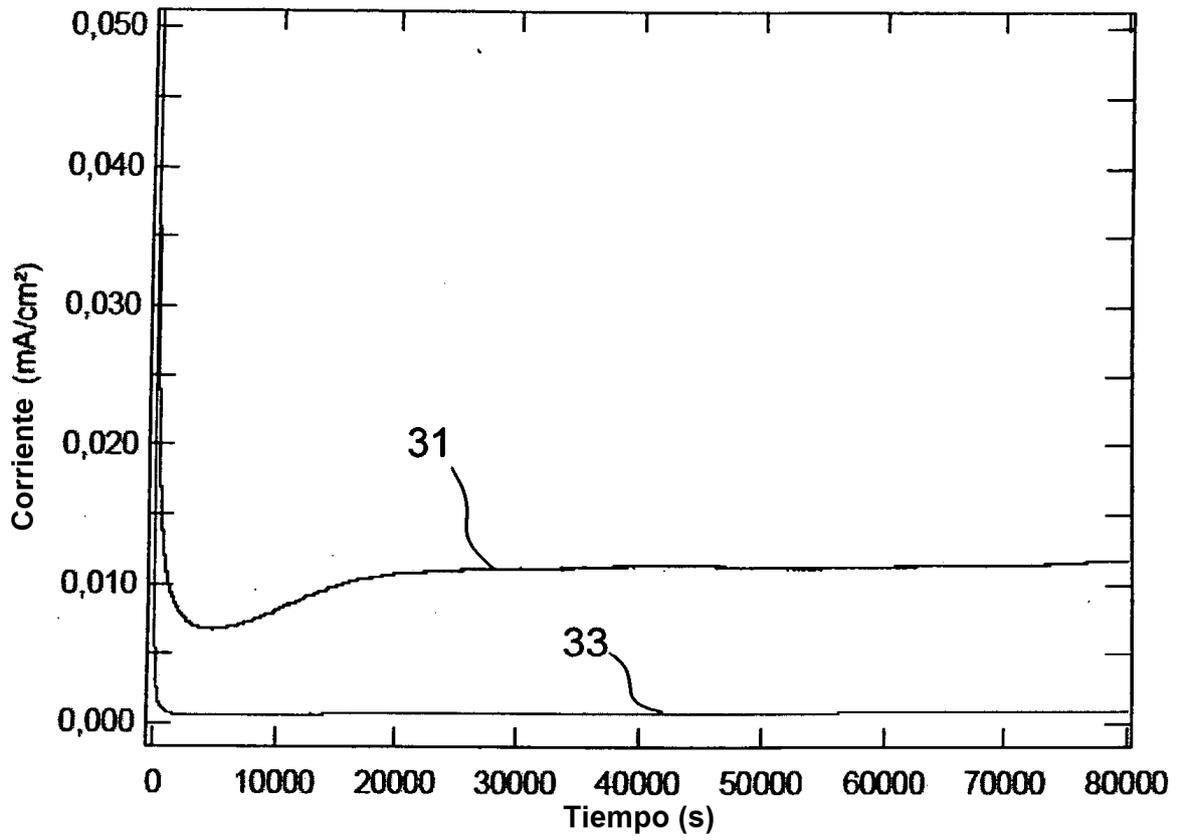


Fig. 2

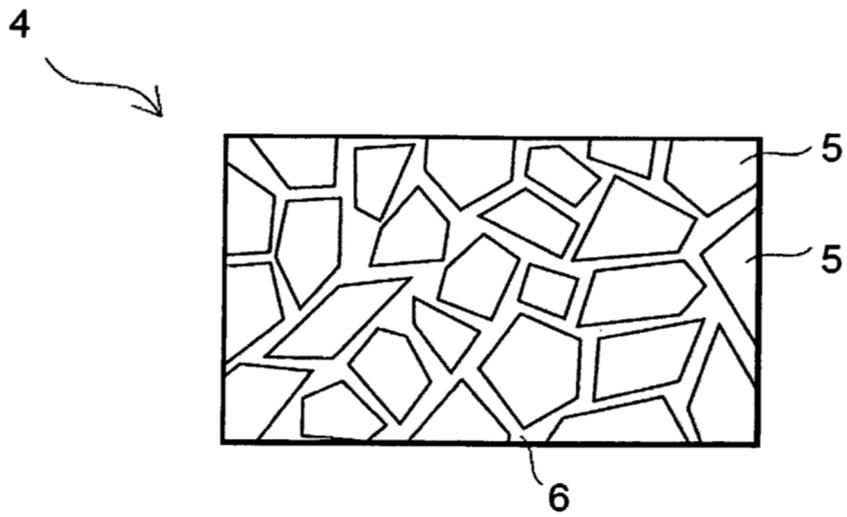


Fig. 3a

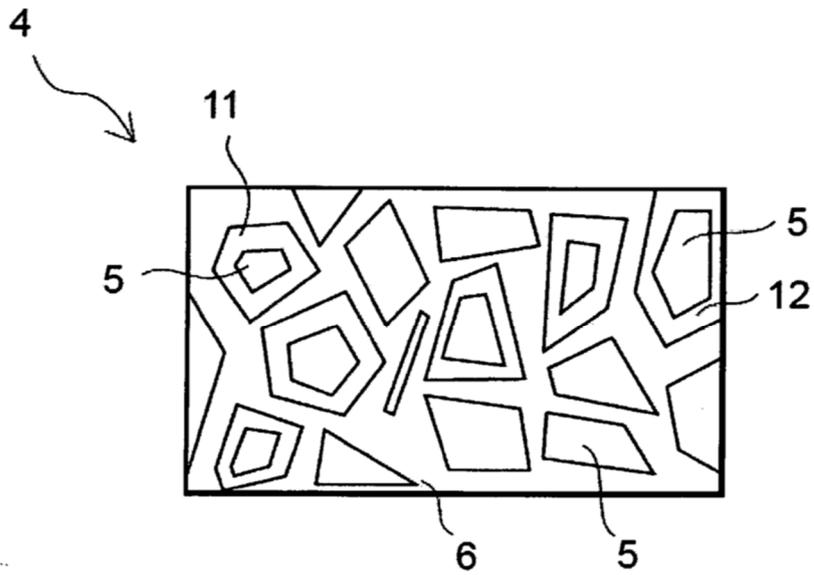


Fig. 3B

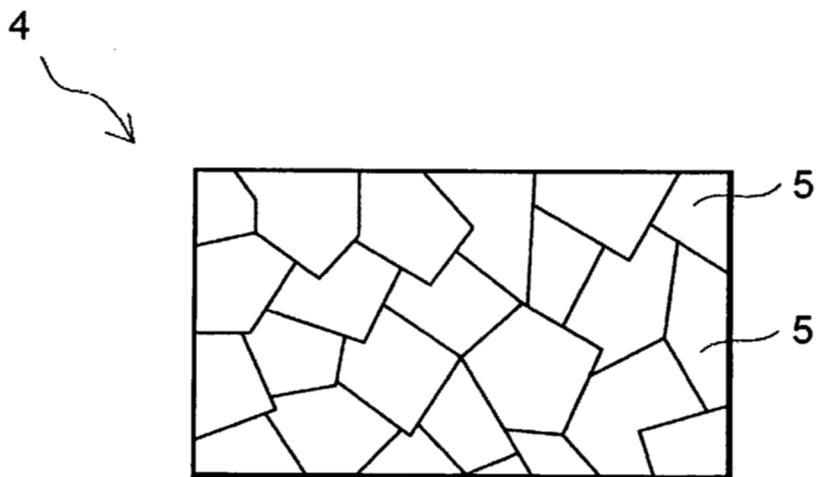


Fig. 3C

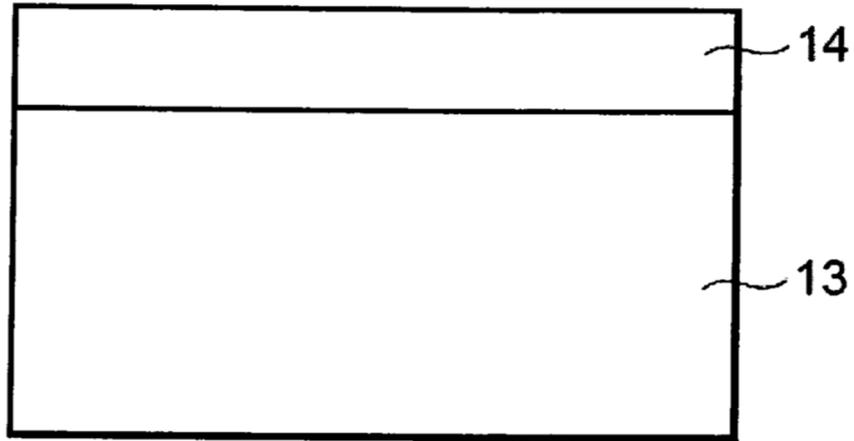


Fig. 4

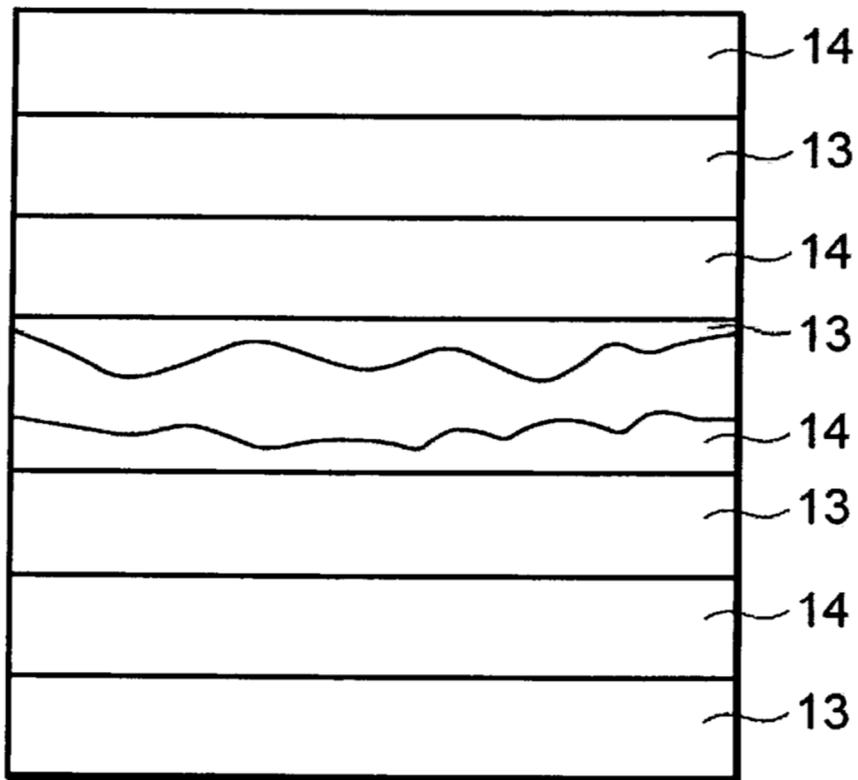


Fig. 5

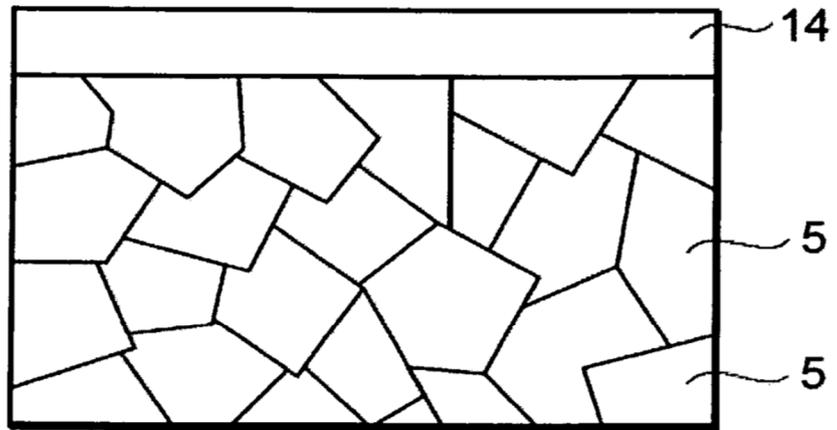


Fig. 6

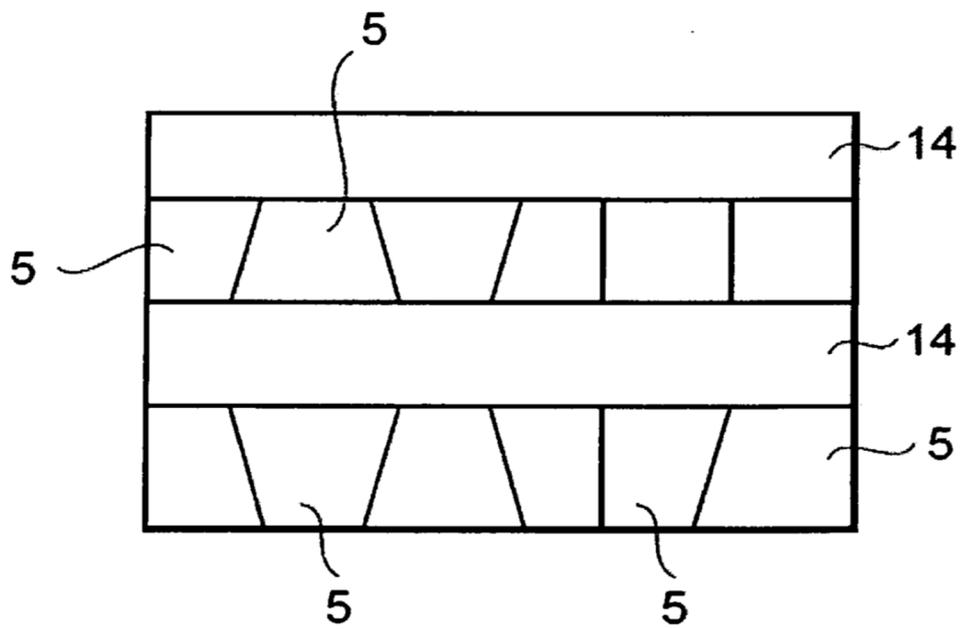


Fig. 7