

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 939**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/86** (2006.01)

**H01M 4/88** (2006.01)

**H01M 4/96** (2006.01)

**H01M 8/10** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2016 PCT/JP2016/087625**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.06.2017 WO17110691**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2016 E 16878580 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 3396753**

54 Título: **Electrodo y método de difusión de gas para fabricar el mismo**

30 Prioridad:

**24.12.2015 JP 2015251257**

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

**02.10.2020**

73 Titular/es:

**TORAY INDUSTRIES, INC. (100.0%)  
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome, Chuo-ku  
Tokyo 103-8666, JP**

72 Inventor/es:

**OKANO, YASUTAKA;  
URAI, JUNICHI;  
TANIMURA, YASUAKI y  
UTSUNOMIYA, MASAMICHI**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 784 939 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 y método de difusión de gas para fabricar el mismo

5

Campo técnico

Las celdas de combustible utilizan un mecanismo para extraer eléctricamente la energía generada cuando se permite que el hidrógeno reaccione con el oxígeno para producir agua, y se espera que ganen popularidad como energía limpia debido a su alta eficiencia energética y al hecho de que solo descargan agua como su efluente. La presente invención se relaciona con un electrodo de difusión de gas para uso en una celda de combustible. Más particularmente, la presente invención se refiere a un electrodo de difusión de gas para uso en una celda de combustible de electrolito de polímero, entre celdas de combustible, cuya celda se usa como fuente de potencia para un vehículo de celda de combustible o similares.

10

15

Antecedentes de la técnica

En una celda de combustible, tal como una celda de combustible de electrolito polimérico, por ejemplo, los gases de reacción (un gas combustible y un gas oxidante) se suministran cada uno a través de una capa de difusión de gas, a un conjunto de electrodo de membrana compuesto por una membrana de electrolito polimérico intercalado entre un par de capas de catalizador, para inducir una reacción electroquímica y convertir la energía química de las sustancias directamente en energía eléctrica.

20

Una capa de difusión de gas en una celda de combustible incluye: un sustrato de electrodo de carbono poroso, tal como un papel de carbono que ha sido sometido a un tratamiento hidrófobo; y una capa microporosa provista sobre la superficie del sustrato de electrodo de carbono poroso que está en contacto con una capa de catalizador. Cuando las pelusas de fibras de carbono en el sustrato poroso del electrodo de carbono penetran en la membrana de electrolito de polímero, existe el riesgo de que el rendimiento de la celda de combustible se reduzca, debido a la aparición de una corriente de cortocircuito y al deterioro del arranque de la membrana de electrolito de polímero desde los puntos a través de los cuales han penetrado las pelusas. En particular, aunque el impacto en la generación de potencia inicial puede ser pequeño, la hinchazón y la contracción repetidas de la membrana debido al arranque y la detención repetidos de la celda de combustible aumentan la aparición de una corriente de cortocircuito y aceleran el deterioro de la membrana de electrolito de polímero, lo que resulta en una durabilidad reducida de la celda de combustible.

25

30

35

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

El Documento de Patente 1 divulga un método para producir un sustrato de electrodo de carbono poroso en el que se lleva a cabo un tratamiento de aspersión de un gas sobre al menos una superficie del sustrato de electrodo de carbono poroso para eliminar suficientemente las fibras cortas de carbono que no tienen enlace con una resina carbonizada que une las fibras cortas.

40

Además, el Documento de Patente 2 divulga un método en el que: se prepara una capa de difusión de gas que incluye una capa compuesta de fibras de carbono y una capa hidrófoba laminada sobre la misma; un miembro aislante que tiene una pluralidad de poros de comunicación está dispuesto en el lado de la capa hidrófoba de la capa de difusión de gas; la capa de difusión de gas y el miembro aislante se intercalan entre un par de electrodos; la resultante se intercala adicionalmente por un par de placas de presión de superficie colocando cada placa de presión de superficie sobre la superficie posterior de cada electrodo; y la capa de difusión de gas está presurizada por el par de placas de presión de superficie. En este método, cuando se aplica un voltaje al par de electrodos mientras se mantiene el estado presurizado, una corriente fluye a través de los poros de comunicación del miembro aislante, hasta las porciones sobresalientes de las fibras de carbono que están en contacto con el electrodo en el lado de la capa hidrófoba, y las porciones sobresalientes de las fibras de carbono se eliminan al ser quemadas por el calor de Joule.

45

50

Por otro lado, el Documento de Patente 3, divulga un método en el que una lámina que tiene elasticidad está dispuesta sobre al menos una superficie de un sustrato de electrodo de carbono poroso compuesto de fibras cortas de carbono unidas por carbono, y después de presionar el sustrato de electrodo de carbono poroso y la lámina a una presión lineal de 5 kN/m a 30 kN/m usando un medio de presurización continua, el polvo de carbono unido al sustrato de electrodo de carbono poroso se elimina continuamente mediante un método tal como cepillar el polvo usando un cepillo o similares, aspiración o limpieza ultrasónica.

55

60

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Documento de Patente 1: JP 2010-70433 A

65

Documento de Patente 2: JP 2012-33458 A

Documento de Patente 3: JP 2012-204142 A

5 Resumen de la invención

Problemas que van a resolver la invención

10 Sin embargo, aunque el método divulgado en el Documento de Patente 1 permite limpiar la superficie de la capa de difusión de gas hasta cierto punto, existe el problema de que los salientes de las fibras de carbono se generen nuevamente cuando la capa de difusión de gas se comprime, por ejemplo, durante el proceso de unión del sustrato de electrodo con la membrana del electrolito polimérico, y estos salientes pueden penetrar en la membrana del electrolito de polímero, lo que genera una gran corriente de cortocircuito.

15 En el método divulgado en el Documento de Patente 2, es más probable que las fibras de carbono se quemen o corten en las porciones estrechas de las fibras de carbono sobresalientes donde se genera un alto calor, o en las porciones de las fibras de carbono sobresalientes cercanas al área central de las mismas en la dirección longitudinal, donde la disipación de calor es baja. Por lo tanto, las porciones de las fibras de carbono sobresalientes entre la capa de difusión de gas y los sitios de corte pueden permanecer, o las porciones de las fibras de carbono sobresalientes delante de los  
20 sitios de corte pueden mezclarse en la membrana de electrolito de polímero, lo que resulta en un problema de ocurrencia de una corriente de cortocircuito en la membrana.

25 Además, el método descrito en el Documento de Patente 3 también tiene el problema de que, al disponer la lámina que tiene elasticidad sobre al menos una superficie del sustrato de electrodo de carbono poroso, se reduce el efecto de eliminar las fibras cortas de carbono por presurización.

30 Por consiguiente, un objeto de la presente invención es superar los problemas como se describió anteriormente, y proporcionar un electrodo de difusión de gas que sea menos susceptible a la aparición de una corriente de cortocircuito cuando se usa en una celda de combustible, en la que las fibras cortas de carbono insuficientemente unidas se eliminan suficientemente de la superficie de un sustrato de electrodo de carbono poroso, y que incluye capas microporosas que tienen un espesor suficiente bajo compresión.

Medios para resolver los problemas

35 Con el fin de resolver los problemas mencionados anteriormente, el electrodo de difusión de gas de acuerdo con la presente invención tiene las siguientes constituciones. Es decir, la presente invención proporciona:

40 un electrodo de difusión de gas que tiene una capa microporosa sobre al menos una superficie de un sustrato de electrodo de carbono poroso,

45 en el que el sustrato de electrodo de carbono poroso está compuesto de fibras cortas de carbono unidas con una resina carbonizada;

en el que el sustrato de electrodo de carbono poroso tiene una densidad a granel de 0.20 a 0.40 g/cm<sup>3</sup>;

en el que el sustrato de electrodo de carbono poroso tiene una relación en peso por área de 0.3 a 0.65;

50 en el que, cuando la región del sustrato de electrodo de carbono poroso, que se extiende desde un plano que tiene una tasa de llenado del 50% definida a continuación y está más cerca de una superficie del sustrato hasta un plano que tiene la tasa de llenado del 50% y está más cerca de la otra superficie de la misma, se triseca en la dirección del plano transversal para obtener tres capas, una capa ubicada más cerca de una superficie tiene una tasa de llenado de capa definida a continuación diferente de la tasa de llenado de capa de la capa ubicada más cerca de la otra superficie;  
y

55 en el que la capa microporosa tiene un espesor bajo una presión añadida de 0.15 MPa de 28 a 45 μm, y tiene un espesor bajo una presión añadida de 2 MPa desde 25 hasta 35 μm.

La relación en peso por área como se usa aquí se define como un valor obtenido por la ecuación:

60 **ecuación: relación en peso de área = (A - B)/B:**

en la que A representa el peso por área (g/m<sup>2</sup>) del sustrato de electrodo de carbono poroso,

y B representa el peso por área (g/m<sup>2</sup>) de las fibras cortas de carbono en el sustrato de electrodo de carbono poroso.

65

La rata de llenado del 50%, como se usa aquí, se define como un valor obtenido midiendo la rata de llenado de un plano en cada longitud determinada en la dirección desde una superficie hacia la otra superficie del sustrato de electrodo de carbono poroso, luego calculando el valor promedio de las ratas de llenado medidas de planos, y obteniendo además un valor correspondiente al 50% del valor promedio calculado como la rata de llenado del 50%.

5 Además, la rata de llenado de capa de una capa, como se usa aquí, se define como el valor promedio obtenido de las ratas de llenado de planos que constituyen la capa.

Efectos de la invención

10 De acuerdo con la presente invención, es posible obtener un electrodo de difusión de gas: que es menos susceptible a la aparición de una corriente de cortocircuito cuando se usa en una celda de combustible; que incluye un sustrato de electrodo de carbono poroso en el que las fibras cortas de carbono insuficientemente unidas y una resina carbonizada se eliminan suficientemente de la superficie del sustrato; y que incluye además capas microporosas que tienen un espesor suficiente bajo compresión.

Breve descripción de los dibujos

20 La FIG. 1 es un diagrama esquemático que muestra la configuración de un electrodo de difusión de gas de acuerdo con la presente invención.

La FIG. 2 es un dibujo de diseño esquemático que muestra una realización preferida de un aparato para producir el electrodo de difusión de gas de acuerdo con la presente invención.

25 Modo para llevar a cabo la invención

El electrodo de difusión de gas de acuerdo con la presente invención es:

30 un electrodo de difusión de gas que tiene una capa microporosa sobre al menos una superficie de un sustrato de electrodo de carbono poroso,

en el que el sustrato de electrodo de carbono poroso está compuesto de fibras cortas de carbono unidas con una resina carbonizada;

35 en el que el sustrato de electrodo de carbono poroso tiene una densidad a granel de 0.20 a 0.40 g/cm<sup>3</sup>;

en el que el sustrato de electrodo de carbono poroso tiene una relación en peso por área de 0.3 a 0.65;

40 en el que, cuando la región del sustrato de electrodo de carbono poroso, que se extiende desde un plano que tiene una rata de llenado del 50% y está más cerca de una superficie del sustrato hasta un plano que tiene la rata de llenado del 50% y está más cerca de la otra superficie del mismo, se triseca en la dirección del plano transversal para obtener tres capas, una capa ubicada más cerca de una superficie tiene una rata de llenado de la capa diferente de la rata de llenado de capa ubicada más cerca de la otra superficie; y

45 en el que la capa microporosa tiene un espesor bajo una presión añadida de 0.15 MPa desde 28 hasta 45  $\mu$ m, y tiene un espesor bajo una presión añadida de 2 MPa desde 25 hasta 35  $\mu$ m.

50 Como las fibras de carbono que constituyen las fibras cortas de carbono, se pueden usar fibras de carbono con base en poliacrilonitrilo (PAN), fibras de carbono con base en brea y fibras de carbono con base en rayón. Entre estos, las fibras de carbono con base en PAN y con base en brea, particularmente, las fibras de carbono con base en PAN se usan preferiblemente, porque son excelentes en resistencia mecánica y permiten producir sustratos de electrodos que tienen una flexibilidad adecuada.

55 Es preferible seleccionar, como tales fibras de carbono, aquellas que tengan un diámetro promedio (diámetro promedio de monofilamentos) desde 4 hasta 20  $\mu$ m. Cuando se usan las fibras de carbono que tienen un diámetro promedio desde 4 hasta 20  $\mu$ m, se puede mejorar la flexibilidad y las propiedades mecánicas del sustrato de electrodo de carbono poroso resultante. Además, dado que las fibras cortas de carbono se obtienen de tales fibras de carbono, se prefiere que las fibras cortas de carbono también tengan un diámetro promedio desde 4 hasta 20  $\mu$ m.

60 Para obtener el diámetro promedio de los monofilamentos de las fibras de carbono, se captura una imagen en sección transversal de los monofilamentos de las fibras de carbono, para medir los diámetros de los monofilamentos de la imagen capturada. En los casos en que un monofilamento no tenga una sección transversal circular, el valor promedio del diámetro más largo y el diámetro más corto se toman como el diámetro del monofilamento. El valor promedio de los diámetros medidos de cinco piezas de monofilamentos se toma como el diámetro promedio. Lo mismo se aplica al caso en el que las fibras de carbono son fibras cortas de carbono.

65

Las fibras cortas de carbono en la presente invención se refieren a fibras de carbono que tienen una longitud promedio de fibra desde 3 hasta 20 mm. En otras palabras, las fibras cortas de carbono se pueden obtener cortando las fibras de carbono descritas anteriormente. Sin embargo, es importante, en este momento, que las fibras de carbono se corten de manera que las fibras cortas resultantes tengan una longitud promedio de fibra dentro del intervalo desde 3 hasta 20 mm. Cuando se usan fibras de carbono que tienen una longitud promedio de fibra de menos de 3 mm, se pueden reducir las propiedades mecánicas, tales como la carga máxima de flexión, el módulo de flexión, etc., del sustrato de electrodo de carbono poroso resultante. Cuando se usan fibras de carbono que tienen una longitud promedio de fibra mayor de 20 mm, por otro lado, se deteriora la capacidad de dispersión de las fibras de carbono durante la fabricación del papel que se describirá más adelante, y la variación en el peso por área de las fibras de carbono en el sustrato de electrodo de carbono poroso resultante puede aumentarse, posiblemente dando como resultado una mala calidad.

Se puede obtener una lámina de fibra corta de carbono en la que se dispersan las fibras cortas de carbono mediante cualquiera del método de fabricación de papel seco y el método de fabricación de papel húmedo. Sin embargo, se prefiere el método húmedo de fabricación de papel en el que se usa agua como medio de fabricación de papel, ya que las fibras cortas de carbono tienen más probabilidades de orientarse de cara a la superficie de la lámina. En otras palabras, cuando se usa el método de fabricación de papel húmedo, es menos probable que las fibras cortas de carbono estén orientadas en la dirección que penetra en la lámina, y por lo tanto, es menos probable que ocurra una corriente de cortocircuito que penetre en la membrana de una celda de combustible, y la corriente de cortocircuito se puede reducir a un nivel bajo. Al mismo tiempo, se puede obtener una lámina uniforme en la que las fibras cortas de carbono están bien dispersas, y la corriente de cortocircuito se puede reducir a un nivel bajo en varios puntos de medición. Por lo tanto, se prefiere el uso del método de fabricación de papel húmedo. Para controlar la estructura de poros del sustrato de electrodo de carbono poroso, se pueden incorporar hilos resistentes al fuego, fibras orgánicas y pulpa en una masa igual o menor que la masa de las fibras cortas de carbono en la lámina de fibra corta de carbono, llevando a cabo una fabricación de papel mezclada. Para evitar la caída de las fibras cortas de carbono del sustrato de electrodo de carbono poroso, el contenido total de los hilos resistentes a la llama, fibras orgánicas y pulpa es preferiblemente 0 partes en masa o más y 50 partes en masa o menos, con respecto a 100 partes en masa de las fibras cortas de carbono en el sustrato de electrodo de carbono poroso. Además, la lámina de fibra corta de carbono contiene preferiblemente aglutinantes orgánicos tales como alcohol polivinílico, celulosa, un poliéster, una resina epoxi, una resina fenólica y/o una resina acrílica, con el fin de mejorar la retención morfológica, las propiedades de manipulación y similares de la lámina. En tal caso, el contenido total de los aglutinantes orgánicos en el 100% en masa de las láminas de fibra corta de carbono es preferiblemente desde 1 hasta 30% en masa.

En la producción de la lámina de fibra corta de carbono, se prefiere que el peso por área de las fibras cortas de carbono en la lámina de fibra corta de carbono se ajuste dentro del intervalo desde 10 hasta 50 g/m<sup>2</sup>. Cuando el peso por área de las fibras cortas de carbono en la lámina de fibra corta de carbono se ajusta dentro del intervalo desde 10 hasta 50 g/m<sup>2</sup>, el sustrato de electrodo de carbono poroso resultante tiene una excelente resistencia mecánica y, al mismo tiempo, puede mantener una flexibilidad suficiente. Además, cuando el peso superficial de las fibras cortas de carbono en la lámina de fibra corta de carbono se ajusta dentro del intervalo desde 10 hasta 50 g/m<sup>2</sup>, es posible evitar que las fibras cortas de carbono se orienten en la dirección que penetra en la lámina y, por lo tanto, reducir la aparición de un cortocircuito que penetra en la membrana de la celda de combustible resultante. Como resultado, la corriente de cortocircuito puede reducirse a un nivel bajo y, al mismo tiempo, las corrientes de cortocircuito medidas en varios puntos de medición pueden reducirse a un nivel bajo. El peso por área de las fibras cortas de carbono en la lámina de fibra corta de carbono está más preferiblemente desde 15 hasta 35 g/m<sup>2</sup>.

En la presente invención, la lámina de fibra corta de carbono resultante se puede impregnar con una resina con una rata de carbono residual del 35% (con base en la masa) o más, o similares, para preparar una composición que contenga las fibras cortas de carbono y la resina (es decir, una lámina obtenida impregnando la lámina de fibra corta de carbono con una resina, en lo sucesivo denominada lámina precursora), y la composición resultante se calienta para carbonizar la resina, para obtener un sustrato de electrodo de carbono poroso.

La resina descrita anteriormente se carboniza mientras se hornea, y se convierte en una resina carbonizada eléctricamente conductora. Como resultado, es posible obtener, después de la cocción, un sustrato de electrodo de carbono poroso que tiene una estructura en la que las fibras cortas de carbono están unidas por la resina carbonizada. Si es necesario, se puede añadir un solvente o similares a la resina. Se prefiere el uso de una resina con una rata de carbono residual del 35% en masa o más, porque el sustrato de electrodo de carbono poroso resultante tiene una excelente resistencia mecánica, conductividad eléctrica y conductividad térmica. Se prefiere más rendimiento de carbonización; sin embargo, el rendimiento de carbonización es del 70% en masa o menos, en general, al nivel técnico actual.

Los ejemplos de la resina que se usará para impregnar la lámina de fibra corta de carbono para formar la lámina precursora incluyen: resinas termoendurecibles tales como resinas fenólicas, resinas epoxi, resinas de melamina y resinas de furano. Entre estos, se usa preferiblemente una resina de fenol, debido a su alta rata de carbono residual.

También se prefiere que se incorpore a la resina un polvo de carbono, tal como un polvo de grafito, un negro de humo o un nanotubo de carbono. Cuando se incorpora un polvo de carbono a la resina, el sustrato de electrodo de carbono

poroso resultante también contiene el polvo de carbono, y esto permite evitar la contracción o grietas durante la carbonización de la resina, y evitar la caída de las fibras cortas de carbono y la aparición de una corriente de cortocircuito en la membrana de electrolito de polímero, que resulta de una disminución en el enlace entre la resina carbonizada y las fibras cortas de carbono. Como resultado, la corriente de cortocircuito se puede reducir a un nivel bajo. Con el fin de obtener tales efectos, el polvo de carbono tiene preferiblemente un tamaño promedio de partícula (tamaño promedio de partícula D50, medido por el método de difracción láser) desde 1 hasta 10  $\mu\text{m}$ .

El sustrato de electrodo de carbono poroso que se va a usar en el electrodo de difusión de gas de acuerdo con la presente invención está compuesto de fibras cortas de carbono enlazadas con una resina carbonizada. El sustrato de electrodo de carbono poroso tiene una densidad a granel desde 0.20 hasta 0.40  $\text{g/cm}^3$ , preferiblemente desde 0.22 hasta 0.38  $\text{g/cm}^3$ , y más preferiblemente desde 0.24 hasta 0.36  $\text{g/cm}^3$ . La densidad a granel del sustrato de electrodo de carbono poroso se selecciona según sea apropiado, dependiendo de las condiciones de operación de una celda de combustible. Para su uso en una celda de combustible en la que se requiere la humectación de la membrana de electrolito, se prefiere un sustrato de electrodo de carbono poroso que tenga una densidad a granel más alta; mientras que para su uso en una celda de combustible que requiere capacidad de difusión de gas y rendimiento de eliminación de agua, se prefiere un sustrato de electrodo de carbono poroso que tenga una densidad a granel más baja.

Se calcula la densidad a granel del sustrato de electrodo de carbono poroso a partir de la masa y el espesor de una muestra del sustrato de electrodo cortada en un cuadrado de 10 cm. Se mide el espesor de la muestra usando un medidor de cuadrante con una sonda que tiene un diámetro de 5 mm, a una presión de medición de 0.15 MPa. Cuando el sustrato de electrodo de carbono poroso tiene una densidad a granel de menos de 0.20  $\text{g/cm}^3$ , se hace difícil evitar la caída de las fibras cortas de carbono, y no puede reducirse la corriente de cortocircuito a un nivel bajo. Cuando el sustrato de electrodo de carbono poroso tiene una densidad a granel de más de 40  $\text{g/cm}^3$ , por otro lado, el electrodo de difusión de gas resultante tiene poca capacidad de difusión de gas y rendimiento de celda de combustible.

Además, el sustrato de electrodo de carbono poroso que se usará en el electrodo de difusión de gas de acuerdo con la presente invención tiene una relación en peso por área definida a continuación desde 0.3 hasta 0.65. El sustrato de electrodo de carbono poroso tiene preferiblemente una relación en peso por área desde 0.32 hasta 0.63, y más preferiblemente desde 0.34 hasta 0.60.

La relación en peso por área como se usa aquí se refiere a un valor obtenido por la ecuación (A-B)/B.

En la ecuación anterior, A representa el peso por área ( $\text{g/m}^2$ ) del sustrato de electrodo de carbono poroso, y B representa el peso superficial ( $\text{g/m}^2$ ) de las fibras cortas de carbono en el sustrato de electrodo de carbono poroso.

En los casos donde el peso por área de las fibras cortas de carbono se mide usando la lámina de fibra corta de carbono antes de impregnarse con la resina, la lámina de fibra corta de carbono no impregnada se calienta en aire a 400° durante 8 horas para descomponer térmicamente materiales distintos de las fibras cortas de carbono, tal como aglutinantes y pulpa, antes de su uso.

Cuando el sustrato de electrodo de carbono poroso tiene una relación en peso por área inferior a 0.3, la cantidad de resina carbonizada que se une entre las fibras cortas de carbono es pequeña, posiblemente causando un aumento en la corriente de cortocircuito o una disminución en la resistencia o conductividad eléctrica. Cuando el sustrato de electrodo de carbono poroso tiene una relación en peso por área de más de 0.65, la resina carbonizada que une las fibras cortas de carbono puede extenderse excesivamente entre las fibras cortas de carbono de manera similar a una banda, para inhibir la transferencia de masa de hidrógeno y oxígeno necesarios para una reacción de generación de potencia, y del agua generada por la reacción de generación de potencia, posiblemente resultando en una disminución en el rendimiento de la celda de combustible, particularmente bajo condiciones de alta humedad.

Aún más, en el sustrato de electrodo de carbono poroso que va a ser utilizado en el electrodo de difusión de gas de acuerdo con la presente invención, cuando la región del sustrato de electrodo de carbono poroso, que se extiende desde un plano que tiene la rata de llenado del 50% definida a continuación y está más cerca de una superficie del sustrato hasta un plano que tiene una rata de llenado del 50% y está más cerca de la otra superficie del mismo, se triseca en la dirección del plano transversal para obtener tres capas, una capa ubicada más cerca de una superficie tiene una rata de relleno de capa definida a continuación diferente de la rata de relleno de capa de la capa ubicada más cerca de la otra superficie. La rata de llenado del 50%, como se usa aquí, se refiere a un valor obtenido midiendo la rata de llenado de un plano en cada longitud determinada en la dirección desde una superficie hacia la otra superficie del sustrato de electrodo de carbono poroso, luego calculando el valor promedio de las ratas de llenado medidas de planos, y obteniendo además un valor correspondiente al 50% del valor promedio calculado como la rata de llenado del 50%. Además, la rata de llenado de capa de una capa, como se usa aquí, se refiere al valor promedio obtenido de las ratas de llenado de planos que constituyen la capa. Nótese que la dirección del plano transversal como se describió anteriormente se refiere a la dirección del espesor.

Además, cuando la región del sustrato de electrodo de carbono poroso, se extiende desde un plano que tiene la rata de llenado del 50% y está más cerca de una superficie del sustrato hasta un plano que tiene la rata de llenado del 50% y está más cerca a la otra superficie del mismo, se triseca en la dirección del plano transversal para obtener tres

capas, y cuando la capa se encuentra más cerca de una superficie del sustrato de electrodo de carbono poroso y que tiene la rata de llenado de capa más alta se define como una capa X, la capa ubicada más cerca de la otra superficie y que tiene una rata de llenado de capa inferior a la de la capa X se define como una capa Y, y la capa ubicada entre la capa X y la capa Y se define como una capa Z, se prefiere que las ratas de relleno de capa de estas capas disminuyan en el orden de la capa X, la capa Y y la capa Z.

Cuando la rata de llenado de capa de la capa Y se toma como 1, es más preferible que la capa X tenga una rata de llenado de capa de 1.03 o más, y la capa Z tenga una rata de llenado de capa de 0.97 o menos.

La rata de llenado de capa de la capa Z, cuando la rata de llenado de capa de la capa Y se toma como 1, es más preferiblemente 0.8 o menos, y aún más preferiblemente 0.7 o menos. Al disminuir las ratas de llenado de las capas Y y Z, la capacidad de difusión del gas dentro del sustrato de electrodo de carbono poroso y el rendimiento de eliminación del agua generada dentro del sustrato del electrodo se mejoran notablemente, como resultado de lo cual se obtienen buenas características anti-inundación. Además, el límite inferior de la rata de llenado de capa de la capa Z, cuando la rata de llenado de capa de la capa Y se toma como 1, no está particularmente limitado; sin embargo, el límite inferior es preferiblemente 0.14 o más, en vista de la resistencia requerida para el procesamiento posterior o para su uso en una pila de celdas de combustible.

La rata de llenado de capa de la capa X, cuando la rata de llenado de capa de la capa Y se toma como 1, es más preferiblemente 1.05 o más, y aún más preferiblemente 1.1 o más. Al aumentar la rata de llenado de capa de la capa X, cuando la rata de llenado de capa de la capa Y se toma como 1, el agua generada en la capa Z ubicada en el medio se elimina más fácilmente al lado de la capa Y que tiene una estructura dispersa. Además, el límite superior de la rata de llenado de capa de la capa X, cuando la rata de llenado de capa de la capa Y se toma como 1, es preferiblemente 2.5 o menos, pero no particularmente limitado a esto.

Al seleccionar la superficie del sustrato de electrodo de carbono poroso más cerca de la capa X como una superficie sobre la que se dispone una capa microporosa, es posible reducir la corriente de cortocircuito en la superficie sobre la que se dispone la capa microporosa, y ajustando la capa Z para que tenga una rata de llenado de capa baja, se puede obtener un mayor rendimiento de la celda de combustible. En otras palabras, el electrodo de difusión de gas de acuerdo con la presente invención incluye preferiblemente una capa microporosa sobre la superficie del sustrato de electrodo de carbono poroso más cerca de la capa X.

Las ratas de llenado de capa de la capa X, la capa Y y la capa Z pueden obtenerse mediante barrido tridimensional por CT de rayos X. La región completa en la dirección del plano transversal del sustrato de electrodo de carbono poroso desde una superficie hacia la otra superficie de la misma se escanea a cada longitud determinada utilizando un escáner tridimensional CT de rayos X, para obtener datos tridimensionales del sustrato de electrodo de carbono poroso. Al analizar los datos tridimensionales obtenidos de este modo, se pueden obtener las ratas de llenado de los planos medidos, y con base en las ratas de llenado medidas, se puede determinar la rata de llenado de capa de una capa determinada. La longitud determinada descrita anteriormente (en lo sucesivo, denominada separación de corte) se puede seleccionar arbitrariamente, pero se define aquí que no sea más de un tercio del diámetro promedio de las fibras cortas de carbono incluidas en el sustrato de electrodo de carbono poroso. Además, la dirección del plano transversal descrita anteriormente se refiere a la dirección del espesor.

Para obtener la rata de llenado de un plano ubicado en una posición específica en la dirección del plano transversal del sustrato de electrodo de carbono poroso, una imagen de corte correspondiente a la posición específica en los datos tridimensionales se divide en 256 niveles de brillo desde el brillo mínimo hasta el brillo máximo, utilizando un programa de procesamiento de imágenes "J-trim", y la imagen se binariza tomando el nivel de brillo 175 del brillo mínimo como umbral. La relación del área en el lado más brillante después de la binarización, con respecto al área total, es la rata de llenado de un plano ubicado en la posición específica. La rata de llenado de un plano ubicado en una posición específica, obtenida de la manera anterior, se determina a cada longitud determinada desde una superficie hacia la otra superficie del sustrato de electrodo de carbono poroso, para obtener una distribución de las ratas de llenado de los planos en cada longitud determinada en la dirección del plano transversal. El valor promedio se determina entonces a partir de todos los valores obtenidos de las ratas de llenado de los planos, y se define el valor correspondiente al 50% (la mitad) del valor promedio calculado como la rata de llenado del 50%.

Además, cuando la región del sustrato de electrodo de carbono poroso, se extiende desde un plano, que tiene la rata de llenado del 50% y está más cerca de una superficie del sustrato, hasta un plano que tiene la rata de llenado del 50% y está más cerca a la otra superficie de la misma, se triseca en la dirección del plano transversal para obtener tres capas, el valor promedio obtenido de las ratas de llenado de los planos que constituyen cada una de estas tres capas se define como la rata de llenado de cada capa.

De las tres capas obtenidas por la trisección, la capa ubicada más cerca de una superficie del sustrato de electrodo de carbono poroso y que tiene la rata de llenado de capa más alta se define como la capa X, la capa ubicada más cerca de la otra superficie y que tiene una rata de llenado de capa inferior a la de la capa X se define como la capa Y, y la capa ubicada entre la capa X y la capa Y se define como la capa Z.

El campo de medición para una medición, para calcular la rata de llenado de un plano, varía dependiendo del paso de corte. Por lo tanto, se llevan a cabo una pluralidad de mediciones de manera que el área total de los campos de medición es de 5 mm<sup>2</sup> o más, y el valor promedio de los valores medidos se calcula para determinar la rata de llenado de la capa.

5 Como el escáner CT de rayos X tridimensional que se utilizará en la medición, se utiliza SMX-160CTS fabricado por Shimadzu Corporation o un aparato equivalente. Como las fibras cortas de carbono que tienen un diámetro promedio de 7 μm se usan en los Ejemplos que se describirán más adelante, se seleccionó que el número de veces para medir la rata de llenado de un plano sea 7 veces, con el fin de determinar la rata de llenado de un plano con un paso de corte de 2.1 μm, un campo de medición de 1.070 μm y el área total de los campos de medición de 5 mm<sup>2</sup> o más.

15 Se puede obtener el sustrato de electrodo de carbono poroso de acuerdo con la presente invención en el que las ratas de llenado de la capa se ajustan para disminuir en el orden de la capa X, la capa Y y la capa Z, ajustando el diámetro promedio de las fibras cortas de carbono incluidas en el sustrato de electrodo de carbono poroso o la densidad del sustrato de electrodo de carbono poroso, o controlando la distribución de la resina en la lámina precursora antes de ser calentada y carbonizada en la dirección del plano transversal (dirección de espesor). Sin embargo, dicho sustrato de electrodo de carbono poroso se obtiene más preferiblemente controlando la distribución de la resina.

20 Para controlar la distribución de la resina en la dirección del plano transversal, se puede usar un método en el que, como la lámina precursora descrita anteriormente impregnada con una resina, se preparan tres piezas de láminas precursoras que varían en la cantidad de resina impregnada, y estas láminas precursoras se someten a moldeo por laminación, seguido de carbonización, para obtener el sustrato de electrodo de carbono poroso. Alternativamente, se puede usar un método en el que se prepara una pieza de lámina precursora que tiene una distribución de la cantidad de resina depositada, utilizando un método de aplicación de resina capaz de generar una distribución de la cantidad de resina depositada, cuando se impregna la resina dentro de un cuerpo poroso tal como una lámina precursora, y la lámina preparada se moldea luego sin laminación y se carboniza, para obtener el sustrato de electrodo de carbono poroso. Sin embargo, cuando el sustrato de electrodo de carbono poroso se obtiene laminando láminas precursoras que varían en la cantidad de resina impregnada, es probable que ocurran cambios repentinos en la rata de llenado en las interfaces de laminación; y, por lo tanto, se prefiere el método de producción del sustrato de electrodo de carbono poroso a partir de una pieza de lámina precursora. Además, dado que el método de producción del sustrato de electrodo de carbono poroso a partir de una pieza de lámina precursora permite reducir fácilmente el espesor del sustrato de electrodo de carbono poroso resultante, es adecuado para ajustar el espesor del mismo dentro de un intervalo preferido.

35 En la presente invención, se utiliza adecuadamente el sustrato de electrodo de carbono poroso que ha sido sometido a un tratamiento hidrófobo mediante la aplicación de una resina de flúor a éste. Dado que una resina de flúor funciona como un polímero hidrófobo, el sustrato de electrodo de carbono poroso que se va a usar en la presente invención contiene preferiblemente un polímero hidrófobo tal como una resina de flúor. Los ejemplos del polímero hidrófobo que debe contener el sustrato de electrodo de carbono poroso, es decir, la resina de flúor que debe contener el sustrato de electrodo de carbono poroso, incluyen PTFE (politetrafluoroetileno) (tal como "Teflon" (marca registrada)), FEP (copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno), PFA (resina de perfluoroalcoxi fluorina), ETFA (copolímero de etileno-tetrafluoroetileno), PVDF (fluoruro de polivinilideno) y PVF (fluoruro de polivinilo). Entre estos, se prefiere PTFE o FEP, que exhibe una fuerte hidrofobicidad.

45 La cantidad del polímero hidrófobo no está particularmente limitada; sin embargo, una cantidad adecuada del mismo es 0.1% en masa o más y 20% en masa o menos, con respecto al 100% en masa de la cantidad total del sustrato de electrodo de carbono poroso. Una cantidad del polímero hidrófobo de menos del 0.1% en masa puede conducir a una hidrofobicidad insuficiente; mientras que una cantidad superior a 20% en masa puede posiblemente obstruir los poros que sirven como rutas de difusión de gas o rutas de drenaje de agua, o un aumento de la resistencia eléctrica.

50 El tratamiento hidrófobo del sustrato de electrodo de carbono poroso se puede llevar a cabo mediante una técnica de tratamiento de inmersión del sustrato de electrodo de carbono poroso en una dispersión que contiene un polímero hidrófobo comúnmente conocido; o mediante una técnica de recubrimiento del sustrato del electrodo de carbono con un polímero hidrófobo mediante recubrimiento de molde, recubrimiento por aspersión o similares. Además, el sustrato de electrodo de carbono poroso también se puede procesar mediante un proceso seco, tal como el chisporroteo de una resina de flúor. Si es necesario, el tratamiento hidrófobo puede ser seguido por un proceso de secado y luego por un proceso de sinterización.

60 A continuación, se dará una descripción con respecto a la capa microporosa.

En la presente invención, el sustrato de electrodo de carbono poroso tiene una capa microporosa sobre al menos una superficie del mismo. La capa microporosa es una capa que contiene partículas finas conductoras de la electricidad, tal como, por ejemplo, cualquiera de los negros de humo, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, fibras cortadas de fibras de carbono, grafeno y grafito.

65

Se prefiere que la capa microporosa incluya al menos una primera capa microporosa que esté en contacto con el sustrato de electrodo de carbono poroso, y una segunda capa microporosa. El número de capas que constituyen la capa microporosa no está particularmente limitado. Sin embargo, se prefiere particularmente una configuración de dos capas compuesta por la primera capa microporosa que está en contacto con el sustrato de electrodo de carbono poroso, y la segunda capa microporosa que está en contacto con la primera capa microporosa y que está presente en la superficie más externa. Primero, se describirán los asuntos comunes a cada capa microporosa.

Cada capa microporosa es una capa que contiene partículas finas conductoras de electricidad, tal como, por ejemplo, cualquiera de los negros de humo, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, fibras cortadas de fibras de carbono, grafeno y grafito. Un negro de humo se usa preferiblemente como partículas finas conductoras de la electricidad, debido a su bajo coste, alta seguridad y calidad estable del producto. En otras palabras, se prefiere que, en la presente invención, la primera capa microporosa y la segunda capa microporosa contengan un negro de humo. Como el negro de humo que se contiene en la primera capa microporosa y la segunda capa microporosa, se usa preferiblemente el negro de acetileno, porque tiene un bajo contenido de impurezas y es menos probable que cause una disminución en la actividad del catalizador. Como índice del contenido de impurezas en el negro de humo, se puede usar el contenido de cenizas, por ejemplo, y es preferible usar un negro de humo que tenga un contenido de cenizas de 0.1% en masa o menos. Cuanto más bajo es el contenido de cenizas en el negro de humo, se prefiere más. Particularmente preferido es un negro de humo que tiene un contenido de cenizas del 0% en masa, es decir, un negro de humo que no contiene cenizas.

Además, también se prefiere que la capa microporosa contenga un polímero hidrófobo, tal como una resina de flúor, además de las partículas finas conductoras de electricidad, porque se requiere que la capa microporosa tenga propiedades tales como conductividad eléctrica, capacidad de difusión de gases, rendimiento de eliminación de agua, retención de humedad, conductividad térmica y/o similares, así como resistencia a ácidos fuertes sobre el lado del ánodo y resistencia a la oxidación sobre el lado del cátodo en el interior de una celda de combustible. Los ejemplos de la resina de flúor que va a estar contenida en la capa microporosa incluyen PTFE, FEP, PFA y ETFE, como se ejemplificó anteriormente como las resinas de flúor utilizadas adecuadamente para impartir hidrofobicidad al sustrato de electrodo de carbono poroso. Entre estos, se prefiere PTFE o FEP debido a su hidrofobicidad particularmente alta.

Para incluir una capa microporosa en el electrodo de difusión de gas, en general, una tinta para formar una capa microporosa, concretamente una tinta que forma capa microporosa (en adelante denominada tinta) es aplicada sobre el sustrato de electrodo de carbono poroso. La tinta usualmente contiene las partículas finas conductoras de electricidad descritas anteriormente y un medio de dispersión tal como agua o un alcohol, y a menudo contiene un tensioactivo o similares como un dispersante para dispersar las partículas finas conductoras de electricidad. En el caso de incorporar un polímero hidrófobo en la capa microporosa, se prefiere que el polímero hidrófobo se incorpore de antemano a la tinta.

Para formar una capa microporosa sobre el sustrato de electrodo de carbono poroso, también se conoce un método de transferencia en el que la tinta se recubre una vez sobre un sustrato tal como película de PET, y la superficie de la capa microporosa recubierta se prensa sobre el sustrato de electrodo de carbono poroso, seguido de desprendimiento de la película de sustrato. Sin embargo, el proceso de producción del método de transferencia es complicado y, además, hay casos en los que la adhesión entre el sustrato de electrodo de carbono poroso y la capa microporosa puede ser insuficiente. Por consiguiente, la capa microporosa se forma preferiblemente mediante un método en el que la tinta se recubre sobre el sustrato de electrodo de carbono poroso.

La concentración de las partículas finas conductoras de electricidad en la tinta es preferiblemente del 5% en masa o más, y más preferiblemente del 10% en masa o más, en términos de productividad. No hay límite superior para la concentración, siempre que la concentración permita obtener una viscosidad adecuada, estabilidad de dispersión de las partículas conductoras de la electricidad, capacidad de recubrimiento de la tinta y similares. En los casos donde se usa negro de acetileno como partículas finas conductoras de la electricidad, y cuando la tinta es una tinta acuosa, la concentración de negro de acetileno en la tinta es preferiblemente de aproximadamente un 25% en masa. Cuando la concentración se ajusta dentro del intervalo preferido anterior, no hay riesgo de que las partículas de negro de acetileno se reagrupen para producir la llamada percolación, y es menos probable que se deteriore la capacidad de recubrimiento debido a un repentino aumento de la viscosidad.

Las funciones de la capa microporosa son, por ejemplo: (1) un efecto de protección del catalizador; (2) un efecto de compensación para evitar que la superficie gruesa del sustrato de electrodo de carbono poroso se transfiera a una membrana de electrolito; (3) un efecto de evitar la condensación del vapor de agua generado en el cátodo; y similares. Para obtener el efecto de compensación, de los efectos descritos anteriormente, la capa microporosa tiene preferiblemente un cierto espesor.

La capa microporosa incluida en el electrodo de difusión de gas de acuerdo con la presente invención tiene un espesor bajo una presión añadida de 0.15 MPa desde 28 hasta 45  $\mu\text{m}$ , y tiene un espesor bajo una presión añadida de 2 MPa desde 25 hasta 35  $\mu\text{m}$ . Cuando la capa microporosa tiene un espesor bajo una presión añadida de 0.15 MPa de menos de 28  $\mu\text{m}$ , se hace difícil controlar su espesor bajo una presión añadida de 2 MPa a 25  $\mu\text{m}$  o más; mientras que cuando la capa microporosa tiene un espesor bajo una presión añadida de 0.15 MPa de más de 45  $\mu\text{m}$ , se hace difícil evitar

la aparición de grietas en la superficie de la capa microporosa. Cuando la capa microporosa tiene un espesor bajo una presión añadida de 2 MPa de menos de 25  $\mu\text{m}$ , se hace difícil evitar que las fibras cortas de carbono en el sustrato de electrodo de carbono poroso se perforen en la membrana de electrolito; mientras que cuando la capa microporosa tiene un espesor bajo una presión añadida de 2 MPa de más de 35  $\mu\text{m}$ , se hace difícil mantener una alta porosidad, lo que resulta en una baja capacidad de difusión de gases.

La capa microporosa tiene preferiblemente un espesor bajo una presión añadida de 0.15 MPa desde 30 hasta 43  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente desde 32 hasta 41  $\mu\text{m}$ . La capa microporosa tiene preferiblemente un espesor bajo una presión añadida de 2 MPa desde 26 hasta 34  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente desde 27 hasta 33  $\mu\text{m}$ .

En el caso de medir el espesor de cada capa en un electrodo de difusión de gas que incluye el sustrato de electrodo de carbono poroso, la primera capa microporosa y la segunda capa microporosa, es posible usar un método en el que se utiliza un aparato de molienda de iones, tal como el IM 4000 fabricado por Hitachi High-Tech Solutions Corporation, para cortar el electrodo de difusión de gas en la dirección del espesor, y el espesor de cada capa se calcula a partir de una imagen SEM obtenida al observar la sección transversal en el plano transversal (sección transversal en la dirección del espesor) con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

La tinta se prepara dispersando las partículas finas conductoras de la electricidad usando un dispersante, como se describió anteriormente. Para dispersar las partículas finas conductoras de electricidad, se prefiere que la dispersión se logre usando un dispersante en una cantidad de 0.1% en masa o más y 5% en masa o menos con respecto al 100% en masa del contenido total de las partículas finas conductoras de electricidad y el dispersante. Sin embargo, nótese que es efectivo aumentar la cantidad añadida de dispersante, con el fin de mantener estable la dispersión descrita anteriormente durante un período prolongado de tiempo, evitando así un aumento en la viscosidad de la tinta y la separación del líquido.

Además, en el caso de ajustar el espesor de la capa microporosa a un espesor dentro del intervalo descrito anteriormente, se prefiere que la viscosidad de la tinta se mantenga al menos a 1,000 mPa·s o más. Cuando la viscosidad de la tinta es inferior a 1,000 mPa·s, hay casos en que la tinta fluye fuera de la superficie del sustrato de electrodo de carbono poroso, o en que la tinta fluye dentro de los poros del sustrato de electrodo de carbono poroso para resultar en la ocurrencia de sangrado. Por otro lado, una viscosidad demasiado alta de la tinta puede dar como resultado una disminución de la capacidad de recubrimiento y, por lo tanto, el límite superior de la viscosidad de la tinta es de aproximadamente 25 Pa·s. La viscosidad de la tinta es preferiblemente 3.000 mPa·s o más y 20 Pa·s o menos, y más preferiblemente 5,000 mPa·s o más y 15 Pa·s o menos.

El recubrimiento de la tinta sobre el sustrato de electrodo de carbono poroso se puede llevar a cabo utilizando diversos tipos de aparatos de recubrimiento disponibles comercialmente. Los ejemplos de métodos de recubrimiento que se pueden utilizar incluyen: serigrafía, serigrafía rotativa, aspersion, impresión calcográfica, impresión en huecograbado, recubrimiento con recubridor de molde, recubrimiento con barra, recubrimiento con cuchilla y recubrimiento con recubridor de cuchillo. Entre estos, se prefiere un método de recubrimiento que use un recubridor de molde, ya que permite cuantificar la cantidad de recubrimiento de la tinta, independientemente de la rugosidad de la superficie del sustrato de electrodo de carbono poroso. Además, en los casos donde el electrodo de difusión de gas se ensambla en una celda de combustible, y se requiere la suavidad de la superficie recubierta para mejorar la adhesión a una capa de catalizador, se usa adecuadamente un método de recubrimiento mediante un recubridor de cuchilla o un recubridor de cuchillo. Los métodos de recubrimiento ejemplificados anteriormente se presentan simplemente con fines ilustrativos, y el método de recubrimiento que se va a utilizar no está necesariamente limitado a los mismos.

Después del recubrimiento de la tinta, el medio de dispersión (agua, en el caso de usar un medio acuoso) contenido en la tinta se elimina por secado, según sea necesario. En los casos en que se utiliza agua como medio de dispersión, el secado después del recubrimiento se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura desde temperatura ambiente (alrededor de 20 °C) hasta 150 °C o inferior, y más preferiblemente 60 °C o superior y 120 °C o menos. El secado del medio de dispersión (tal como el agua) puede llevarse a cabo colectivamente en el proceso de sinterización posterior.

Después del recubrimiento de la tinta, la sinterización se lleva a cabo, en general, con el fin de eliminar el tensioactivo utilizado en la tinta, y de fundir el polímero hidrófobo una vez, para unir las partículas finas conductoras de electricidad.

La sinterización se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 250 °C o superior y 400 °C o inferior, aunque varía dependiendo del punto de ebullición o la temperatura de descomposición del tensioactivo añadido. Cuando la sinterización se lleva a cabo a una temperatura inferior a 250 °C, la eliminación del tensioactivo puede no lograrse lo suficiente, o puede requerirse una enorme cantidad de tiempo para eliminar completamente el tensioactivo. Por otro lado, cuando la sinterización se lleva a cabo a una temperatura superior a 400 °C, existe la posibilidad de que el polímero hidrófobo se descomponga.

En términos de productividad, la sinterización se lleva a cabo durante el período de tiempo más corto posible, preferiblemente durante un período de tiempo dentro de 20 minutos, más preferiblemente dentro de 10 minutos, y aún más preferiblemente dentro de 5 minutos. Sin embargo, cuando la sinterización se lleva a cabo en un período de

tiempo demasiado corto, resulta en la generación repentina del vapor del tensioactivo o de los productos de descomposición, y causa un riesgo de combustión en el caso de llevar a cabo la sinterización en la atmósfera. .

5 Se seleccionan la temperatura y el período de tiempo óptimo para llevar a cabo la sinterización, teniendo en cuenta el punto de fusión o la temperatura de descomposición del polímero hidrófobo, y la temperatura de descomposición del tensioactivo.

10 El electrodo de difusión de gas de acuerdo con la presente invención tiene preferiblemente una densidad de corriente de cortocircuito en la dirección del espesor, como se mide en un estado donde una membrana de electrolito de polímero que tiene un espesor de 25  $\mu\text{m}$  se lamina sobre la capa microporosa y mientras se aplica un voltaje de 2 V y una presión adicional de 5 MPa a la misma, de 11  $\text{mA}/\text{cm}^2$  o menos al 90% o más de los puntos de medición. La corriente de cortocircuito como se define en la presente invención se refiere a un valor obtenido de acuerdo con los siguientes procedimientos (1) a (3).

15 (1) Una membrana de electrolito polimérica "Nafion" (marca registrada) NR211 (fabricada por DuPont) que tiene un espesor de película de 25  $\mu\text{m}$  se lamina sobre la superficie de la capa microporosa del electrodo de difusión de gas. En este momento, el electrodo de difusión de gas se corta en un cuadrado con una longitud lateral de 5 cm, y la membrana de electrolito de polímero se corta en un cuadrado con una longitud lateral de 6 cm o más. Posteriormente, la membrana del electrolito de polímero y el electrodo de difusión de gas se laminan de manera que los lados respectivos de la membrana del electrolito de polímero y los lados respectivos del electrodo de difusión de gas se alineen en paralelo, y el centro de la membrana del electrolito polimérico coincide con el del electrodo de difusión de gas.

25 (2) La membrana de electrolito de polímero en capas y el electrodo de difusión de gas se intercalan entre dos piezas de electrodos de bloque de acero inoxidable chapado en oro (cada una de sus superficies intercaladas tiene la forma de un cuadrado con una longitud lateral de 3 cm), y se presurizan de manera que se aplique una presión adicional de 5 MPa a un área de 9  $\text{cm}^2$  del electrodo de difusión de gas. En este momento, el intercalamiento se realiza de modo que los lados respectivos de las superficies de intercalamiento de los electrodos de bloque de acero inoxidable y los lados respectivos del electrodo de difusión de gas estén alineados en paralelo, y los centros de los electrodos de bloque de acero inoxidable coincidan con el centro del electrodo de difusión de gas.

30 (3) Usando un multímetro digital (KEITHLEY Modelo 196 SYSTEM DMM), se aplica un voltaje directo de 2 V entre los electrodos de bloque de acero inoxidable chapado en oro, y se define un valor obtenido midiendo la corriente entre los electrodos como la corriente de cortocircuito. La densidad de corriente de cortocircuito se define como un valor obtenido dividiendo la corriente de cortocircuito así obtenida por 9  $\text{cm}^2$ , que es el área del electrodo de difusión de gas al que se aplican el voltaje y la presión añadida.

35 Los procedimientos (1) a (3) se repiten 10 veces, reemplazando la muestra de medición del electrodo de difusión de gas por una nueva cada vez, y el valor promedio de las corrientes de cortocircuito se determina con base en la probabilidad del valor así medido superior a 11  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

40 El electrodo de difusión de gas de acuerdo con la presente invención tiene preferiblemente una densidad de corriente de cortocircuito, medida por el método descrito anteriormente, de 11  $\text{mA}/\text{cm}^2$  o menos al 90% o más de los puntos de medición. Cuando el electrodo de difusión de gas tiene una densidad de corriente de cortocircuito dentro del intervalo preferido anterior, indica una baja posibilidad de que se genere una corriente de cortocircuito en la membrana del electrolito de polímero, debido a las partes que sobresalen, tal como las fibras cortas de carbono que sobresalen del electrodo de difusión de gas. En consecuencia, incluso en los casos donde una celda de combustible que incluye el electrodo de difusión de gas se usa en una operación a largo plazo, es posible evitar una disminución en el rendimiento de la celda de combustible. La densidad de corriente de cortocircuito del electrodo de difusión de gas medido por el método descrito anteriormente es más preferiblemente 11  $\text{mA}/\text{cm}^2$  o menos, a 95% o más y 100% o menos de los puntos de medición, y aún más preferiblemente 11  $\text{mA}/\text{cm}^2$  o menos, a 99% o más y a 100% o menos de los puntos de medición, en términos de la prevención de una disminución en el rendimiento de la celda de combustible.

45 La reducción de la corriente de cortocircuito a un nivel bajo, así como la reducción de las corrientes de cortocircuito medidas en varios puntos de medición a un nivel bajo, se puede lograr aumentando la relación de la resina carbonizada que une las fibras cortas de carbono en el sustrato de electrodo de carbono poroso, o aumentando la densidad a granel del sustrato de electrodo de carbono poroso. Sin embargo, al mismo tiempo, es preferible no aumentar excesivamente la relación de la resina carbonizada y la densidad a granel del sustrato de electrodo de carbono poroso, en términos de evitar una disminución de la capacidad de difusión de gases del sustrato de electrodo de carbono poroso.

50 También se prefiere que la capa microporosa del electrodo de difusión de gas de acuerdo con la presente invención incluya al menos la primera capa microporosa que está en contacto con el sustrato de electrodo de carbono poroso, y la segunda capa microporosa; y que la primera capa microporosa contenga un negro de humo con un índice de estructura de 3.0 o más, y la segunda capa microporosa contenga un negro de humo con un índice de estructura de menos de 3.0.

El tamaño de poro de la primera capa microporosa puede controlarse seleccionando el tipo de partículas finas conductoras de electricidad que se incorporarán a una primera tinta o ajustando el grado de dispersión de la misma; o alternativamente, seleccionando el tamaño de partícula o la forma de las partículas finas conductoras de electricidad.

Se prefiere el uso de un negro de humo como partículas finas conductoras de electricidad, debido a su bajo coste, fácil disponibilidad, seguridad altamente confiable y similares. La primera capa microporosa contiene preferiblemente un negro de humo que tiene un índice de estructura de 3.0 o más. Cuando el índice de estructura está dentro del intervalo preferido anterior, la distribución del tamaño de poro en la primera capa microporosa se puede controlar de manera apropiada y, como resultado, es posible obtener un electrodo de difusión de gas que es excelente en la capacidad de difusión de gas, y en el que se controla el espesor bajo una presión añadida específica.

El índice de estructura como se usa aquí se refiere a un valor obtenido dividiendo el valor de absorción de aceite de DBP (cc/100 g) del negro de humo, por el valor del área superficial específica BET (m<sup>2</sup>/g) del mismo. Un valor mayor del índice de estructura indica que la estructura de ramificación de los aglomerados del negro de humo está más extendida y que es más probable que se formen poros más grandes dentro de la película recubierta. El límite superior del índice de estructura del negro de humo en la primera capa microporosa es preferiblemente desde aproximadamente 4.5. Cuando el índice de estructura está dentro del intervalo preferido anterior, se puede evitar la aparición de grietas entre los aglomerados del negro de humo.

Como la segunda capa microporosa, es preferible formar una película recubierta densa que tenga una baja porosidad: ajustando el grado de dispersión de las partículas finas conductoras de electricidad que se incorporarán en una segunda tinta a un alto nivel para formar una película recubierta densa; usando partículas finas conductoras de electricidad que tienen un tamaño de partícula más pequeño; o similares. En los casos donde se usa un negro de humo como partículas finas conductoras de electricidad, la extensión de la disminución en el tamaño de poro de la película recubierta depende de cuán finamente las partículas que tienen un tamaño de partícula secundario (diámetro de las partículas agregadas en cierto grado) se puedan dispersar, ya que las partículas que tienen un tamaño de partícula primario no pueden dispersarse. En vista de lo anterior, la segunda capa microporosa contiene preferiblemente un negro de humo que tiene un índice de estructura de menos de 3.0. El negro de humo que se va a contener en la segunda capa microporosa tiene más preferiblemente un índice de estructura de 2.7 o menos. Como el negro de humo que se contiene en la segunda capa microporosa, es preferible usar uno que tenga un índice de estructura de 1.5 o más. Cuando el índice de estructura está dentro del intervalo preferido anterior, la conductividad eléctrica del negro de humo no se reduce, y es menos probable que ocurra una disminución excesiva de la viscosidad cuando el negro de humo se transforma en una tinta.

Cuando el electrodo de difusión de gas incluye la primera capa microporosa que contiene un negro de humo que tiene un índice de estructura de 3.0 o más, y la segunda capa microporosa que contiene un negro de humo que tiene un índice de estructura de menos de 3.0, el espesor de las capas microporosas bajo una presión añadida de 0.15 MPa y el espesor de las capas microporosas bajo una presión añadida de 2 MPa se pueden ajustar dentro de los intervalos descritos anteriormente.

En la presente invención, la primera capa microporosa se forma primero, y luego la segunda tinta se recubre para formar la segunda capa microporosa. La segunda tinta tiene preferiblemente una viscosidad que es menor que la viscosidad de la primera tinta, y es deseable tener una viscosidad de 10 Pa·s o menos.

Para mantener una alta viscosidad de la tinta, como se describió anteriormente, es efectivo agregar un espesante a la tinta. El espesante que se utilizará en este momento puede ser un espesante generalmente conocido. Por ejemplo, se usa adecuadamente un espesante de metilcelulosa, un espesante de polietilenglicol, un espesante de alcohol polivinílico o similares.

Como el dispersante y el espesante descritos anteriormente, es posible usar una sustancia que tiene dos funciones, o seleccionar materiales separados adecuados para proporcionar las funciones respectivas. Nótese, sin embargo, en el caso de seleccionar por separado el espesante y el dispersante, es preferible seleccionar aquellos que no interrumpan un sistema de dispersión de las partículas finas conductoras de electricidad y un sistema de dispersión de una resina de flúor como el polímero hidrófobo. El dispersante y el espesante descritos anteriormente se denominan aquí en conjunto como el tensioactivo. En la presente invención, la cantidad total del tensioactivo es preferiblemente 50 partes en masa o más, más preferiblemente 100 partes en masa o más, y aún más preferiblemente 200 partes en masa o más, con respecto a la masa añadida de las partículas finas conductoras de electricidad. El límite superior de la cantidad añadida de tensioactivo es generalmente de 500 partes en masa o menos con respecto a la masa añadida de las partículas finas conductoras de electricidad. Una cantidad adicional de tensioactivo que exceda el límite superior muy posiblemente puede causar la generación de una gran cantidad de vapor o gas de descomposición durante el proceso de sinterización posterior, lo que resulta en una disminución de la seguridad y la productividad.

El secado y la sinterización se pueden llevar a cabo después de completar cada uno del recubrimiento de la primera tinta y el recubrimiento de la segunda tinta; sin embargo, se prefiere que el secado y la sinterización se realicen colectivamente después de completar tanto el recubrimiento de la primera tinta como el recubrimiento de la segunda tinta.

En la presente invención, el espesor total de las capas microporosas es preferiblemente de 50  $\mu\text{m}$  o menos, y más preferiblemente de 40  $\mu\text{m}$  o menos, en términos de aumentar la capacidad de difusión del gas y disminuir la resistencia eléctrica.

5 El espesor total de las capas microporosas como se usa aquí se refiere al espesor total de la primera capa microporosa y la segunda capa microporosa que están dispuestas sobre una superficie del sustrato de electrodo de carbono poroso. Incluso en los casos donde las capas microporosas están dispuestas sobre ambas superficies del sustrato de electrodo de carbono poroso, el espesor total se refiere al de la primera capa microporosa y la segunda capa microporosa  
10 dispuestas solo sobre una superficie del sustrato de electrodo de carbono poroso.

Un aparato adecuado para producir el electrodo de difusión de gas de acuerdo con la presente invención incluye: un desbobinador para desbobinar el sustrato de electrodo de carbono poroso continuo bobinado en forma de un rodillo; una primera máquina de recubrimiento para recubrir la primera tinta sobre el sustrato de electrodo de carbono poroso desbobinado por el desbobinador; una segunda máquina de recubrimiento para recubrir la segunda tinta sobre el  
15 sustrato de electrodo de carbono poroso en el que la primera tinta ha sido recubierta pero no sustancialmente seca, cuya máquina de recubrimiento está dispuesta sobre el mismo lado que el lado de la superficie del sustrato sobre el cual la máquina de recubrimiento está dispuesta; un horno de secado para secar el sustrato de electrodo de carbono poroso en el que se han recubierto la primera tinta y la segunda tinta; y un bobinador para bobinar el electrodo de  
20 difusión de gas resultante.

Los electrodos de difusión de gas de acuerdo con la presente invención se ensamblan en una sola celda al engarzarse sobre ambos lados de una membrana de electrolito que está provista con capas de catalizador sobre ambas superficies, de modo que las capas de catalizador y los electrodos de difusión de gas están en contacto entre ellos,  
25 seguido de la incorporación de miembros tal como placas bipolares, para ser utilizados como una celda de combustible. En este momento, se prefiere que el ensamblaje se realice de modo que las segundas capas microporosas estén en contacto con las capas de catalizador.

Se prefiere que el método de producción del electrodo de difusión de gas de acuerdo con la presente invención incluya, en el orden mencionado: un paso de compresión de someter una lámina de fibra precursora a un tratamiento a presión; un paso de carbonización de someter la lámina de fibra precursora tratada a presión a un tratamiento térmico para convertir una resina en la resina carbonizada, para obtener el sustrato de electrodo de carbono poroso; y una capa microporosa que forma el paso de formar una capa microporosa sobre una superficie del sustrato de electrodo de  
30 carbono poroso. En el método descrito anteriormente, la lámina de fibra precursora después de ser sometida al tratamiento a presión en el paso de compresión tiene preferiblemente una densidad de fibra corta de carbono de 0.14 a 0.2  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

En los casos donde se utiliza una lámina de fibra corta de carbono que contiene una resina (denominada lámina precursora) como la composición que contiene las fibras cortas de carbono y la resina, también se prefiere que la lámina precursora se moldee por calentamiento y presurización, antes de ser sometida a carbonización por calentamiento. El moldeo descrito anteriormente permite ajustar más apropiadamente el espesor y la porosidad del sustrato de electrodo de carbono poroso resultante. El moldeo de la lámina se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 100 a 250  $^{\circ}\text{C}$ , mientras se aplica una presión adicional de 0 .01 a 5 MPa.

La reducción de la corriente de cortocircuito a un nivel bajo, así como la reducción de las corrientes de cortocircuito medidas en varios puntos de medición a un nivel bajo, se pueden lograr de una manera preferida aumentando la rata de aumento de temperatura durante el tratamiento térmico en el paso de carbonización, en el método de producción que incluye los siguientes pasos en el siguiente orden: el paso de compresión de someter una lámina de fibra precursora a un tratamiento a presión; el paso de carbonización de someter la lámina de fibra precursora tratada a presión a un tratamiento térmico para convertir una resina en la resina carbonizada, para obtener el sustrato de electrodo de carbono poroso; y el paso de formación de la capa microporosa para formar una capa microporosa sobre una superficie del sustrato de electrodo de carbono poroso. Dado que un aumento en la rata de aumento de temperatura da como resultado una baja cantidad de contracción en el espesor durante la carbonización en el tratamiento térmico, es preferible aplicar una presión alta a la lámina en el paso de compresión, que es un paso previo,  
45 para reducir el espesor de la lámina de antemano. Al ajustar la densidad de fibra corta de carbono de la lámina de fibra precursora después de haber sido sometida al tratamiento de presión en el paso de compresión dentro del intervalo desde 0.14 hasta 0.2  $\text{g}/\text{cm}^3$ , es más probable que las fibras cortas de carbono estén orientadas en la dirección en el plano, el enlace entre la resina carbonizada y las fibras cortas de carbono se mejora aún más, y la corriente de cortocircuito se reduce como resultado de que las fibras cortas de carbono son menos susceptibles a caer de la lámina.  
50 En términos de reducción de la corriente de cortocircuito, la densidad de fibra corta de carbono de la lámina de fibra precursora después de ser sometida al tratamiento a presión está más preferiblemente desde 0.142 hasta 0.195  $\text{g}/\text{cm}^3$ , y aún más preferiblemente desde 0.145 hasta 0.19  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

Dado que un aumento en la rata de aumento de temperatura en el paso de carbonización da como resultado una baja cantidad de contracción en el espesor durante la carbonización en el tratamiento térmico, la rata promedio de aumento de temperatura desde la temperatura en la entrada de un horno (temperatura ambiente) hasta la temperatura más alta  
65

en el horno, en el paso de carbonización, es preferiblemente desde 2,000 hasta 15,000 °C/min. En los casos en que el calentamiento en dos etapas se realiza utilizando un horno de baja temperatura y un horno de alta temperatura, el ajuste de la rata de aumento de temperatura en al menos uno de los hornos, preferiblemente en ambos hornos, dentro de este intervalo es efectivo para prevenir la protuberancia de las fibras cortas de carbono de la superficie del sustrato de electrodo de carbono poroso.

Además, hay casos en los que es posible lograr la reducción de la densidad de corriente de cortocircuito a 11 mA/cm<sup>2</sup> o menos al 90% o más de los puntos de medición, utilizando solo uno de los varios métodos descritos hasta ahora. En los casos en que la reducción no se puede lograr de esta manera, se prefiere utilizar un método para eliminar las fibras cortas de carbono que sobresalen de la superficie del sustrato de electrodo de carbono poroso, en combinación con cualquiera de los métodos descritos anteriormente. Particularmente preferido es un método en el que el sustrato de electrodo de carbono poroso se somete a calandrado, seguido de soplado y succión de aire.

<Medición de voltaje de circuito abierto (OCV) del conjunto de electrodo de membrana>

Se realizó la medición del voltaje de circuito abierto (OCV) de un conjunto de electrodo de membrana de acuerdo con los siguientes procedimientos.

(1) Se agregaron secuencialmente una cantidad de 1.0 g de material de carbono de catalizador de platino con soporte de carbono (cantidad de soporte de platino: 50% en masa; fabricado por Tanaka Kikinzoku Kogyo KK.), 1.0 g de agua purificada, 8,0 g de una solución de "Nafion" (marca registrada) (5.0% en masa de "Nafion" (marca registrada); fabricado por Sigma-Aldrich Co. LLC.), y 18.0 g de alcohol isopropílico (fabricado por Nacalai Tesque, Inc.), para preparar un catalizador líquido.

A continuación, se recubrió una cinta de PTFE "NAFLON" (marca registrada), "TOMBO" (marca registrada) No. 9001 (fabricada por NICHIAS Corporation) cortada en un tamaño de 5 cm x 5 cm con el líquido catalizador preparado anteriormente mediante aspersión, seguido de secado a temperatura normal, para preparar una lámina de PTFE provista con una capa de catalizador que tiene un contenido de platino de 0.3 mg/cm<sup>2</sup>. Posteriormente, se intercaló una membrana de electrolito de polímero sólido "Nafion" (marca registrada) NR-211 (fabricada por DuPont), cortada en un tamaño de 8 cm x 8 cm, entre dos piezas de láminas de PTFE provistas cada una con una capa de catalizador, y se presionó a 130 °C durante 5 minutos mientras se aplicaba una presión adicional de 5 MPa utilizando una máquina de prensado con placas planas, transfiriendo así las capas de catalizador respectivas sobre la membrana de electrolito de polímero sólido. Después de presionar, se despegaron las láminas de PTFE, para preparar una membrana de electrolito de polímero sólida provista con las capas de catalizador.

(2) Se intercaló la membrana de electrolito de polímero sólido provista con las capas de catalizador entre dos piezas de electrodos de difusión de gas, cada una cortada en un tamaño de 5 cm x 5 cm, y presionada a 130 °C durante 5 minutos mientras se aplica una presión adicional de 3 MPa, utilizando la máquina de prensado con placas planas, para preparar un conjunto de electrodo de membrana. Los electrodos de difusión de gas estaban dispuestos de tal manera que las superficies de los mismos que tenían las capas microporosas estaban en contacto con las capas de catalizador sobre la membrana de electrolito de polímero.

(3) Se usaron el conjunto de electrodo de membrana así obtenido y las placas bipolares para ensamblar una celda de unidad de evaluación de celda de combustible. Como cada una de las placas bipolares, se usó una placa bipolar de tipo serpentina con un solo canal de flujo, en la que el ancho del canal, la profundidad del canal y el ancho de la nervadura son de 1.0 mm. Se ajustó la temperatura de la celda a 80 °C, y se suministró hidrógeno no presurizado al lado del ánodo, y se suministró aire no presurizado al lado del cátodo. Se humidificaron el hidrógeno y el aire utilizando un recipiente de humidificación cuya temperatura se ajustó a 40 °C. La placa bipolar sobre el lado del ánodo y la placa bipolar sobre el lado del cátodo no estaban conectadas eléctricamente por un circuito externo, y se suministraron el hidrógeno y el aire bajo condiciones de circuito abierto durante 2 horas, y luego se midió la diferencia de potencial (OCV) entre el ánodo y el cátodo.

## Ejemplos

La presente invención se describirá ahora específicamente a modo de ejemplos. Los materiales, el método de producción de un sustrato de electrodo de carbono poroso, el método de producción de capas microporosas y el método de evaluación de corrientes de cortocircuito, que se utilizan en los Ejemplos, se muestran a continuación.

(Ejemplo 1)

< Materiales >

Sustrato de electrodo de carbono poroso

Se cortaron las fibras de carbono con base en PAN "TORAYCA" (marca registrada) T300 (diámetro promedio: 7 μm) fabricadas por Toray Industries, Inc. en fibras cortas que tienen una longitud promedio de 12 mm. Las fibras cortas se

dispersaron en agua y luego se sometieron a una fabricación de papel continua mediante un método de fabricación de papel húmedo. Además, se recubrió una solución acuosa del 10% en masa de alcohol polivinílico como aglutinante sobre el papel así producido, seguido de secado, para preparar una lámina de fibra corta de carbono en la que el peso de área de las fibras cortas de carbono era 26 g/m<sup>2</sup>. La cantidad depositada de alcohol polivinílico fue de 18 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de las fibras de carbono.

A continuación, se mezclaron una resina fenólica obtenida mezclando una resina fenólica de tipo resol y una resina fenólica de tipo novolak para lograr una relación en masa de componentes no volátiles de 1:1, como una resina termoestable, grafito en escamas (tamaño promedio de partícula: 5 µm) como un polvo de carbono, y metanol como un solvente en una relación de mezcla de: resina termoendurecible (componente no volátil)/ polvo de carbono / solvente = 10 partes en masa / 5 partes en masa / 85 partes en masa, para obtener una composición de resina uniformemente dispersa (líquido mezclado).

Posteriormente, se sometió la lámina de fibra corta de carbono a un paso de impregnación de resina en el que se sumergió la lámina continuamente en el líquido mezclado de la composición de resina y luego se intercaló entre rodillos y se exprimió, y luego se bobino en un rodillo, para obtener una lámina de fibra precursora. En este momento, se dispusieron dos rodillos separados horizontalmente por un cierto espacio libre, y se empujó verticalmente la lámina de fibra corta de carbono hacia arriba entre ellos, para ajustar la cantidad depositada de la composición de resina en toda la lámina de fibra. Además, se usaron los dos rodillos que tenían las siguientes configuraciones: uno de los dos rodillos era un rodillo de metal liso que tenía una estructura que permitía eliminar la composición de resina excesiva con una cuchilla de raqueta, y el otro rodillo era un rodillo de huecogrado provisto con irregularidades. Se intercaló la lámina de fibra corta de carbono entre los rodillos de modo que una de sus superficies está en contacto con el rodillo de metal, y la otra superficie de la misma está en contacto con el rodillo de huecogrado, para exprimir el líquido impregnado de la composición de resina, de modo que la cantidad depositada de la composición de resina sobre una superficie de la lámina de fibra corta de carbono difiere de la de la otra superficie. La cantidad depositada de la resina de fenol en la lámina de fibra precursora fue de 104 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de las fibras cortas de carbono.

En una máquina de moldeo por prensado, se dispusieron platinas calientes para que estuvieran en paralelo entre sí, y se dispuso un separador sobre la platina caliente inferior. Luego, el papel de fibra de carbono impregnado con resina intercalado verticalmente entre los papeles desprendibles fue transportado intermitentemente entre ellos, para ser sometido a un tratamiento de compresión. En este momento, se ajustó el intervalo entre las placas frontales de la prensa superior e inferior para que la lámina de fibra precursora después del tratamiento a presión tenga una densidad de fibra corta de carbono deseada.

Se llevó a cabo el tratamiento de compresión repitiendo el calentamiento y el prensado, la apertura del molde y la alimentación del papel de fibra de carbono, y se bobino la lámina resultante en un rodillo. Se midió la densidad de fibra corta de carbono de la lámina de fibra precursora después de ser sometida al tratamiento a presión en el paso de compresión en 0.155 g/cm<sup>3</sup>.

Se introdujo la lámina de fibra precursora tratada a presión en un horno de calentamiento que se mantuvo bajo una atmósfera de gas nitrógeno y en la que la temperatura más alta fue de 2.400 °C, y se sometió a un paso de carbonización en la que la lámina se horneó mientras se transportaba continuamente dentro del horno de calentamiento. Luego se bobinó la lámina resultante en un rodillo, para obtener un sustrato de electrodo de carbono poroso. El sustrato de electrodo de carbono poroso así obtenido tenía una densidad de 0.29 g/cm<sup>3</sup>.

Se sometió el sustrato de electrodo de carbono poroso resultante a un calandrado continuo, con papeles artesanales dispuestos sobre ambas superficies del sustrato. Se recogieron continuamente los papeles artesanales. Usando un limpiador de eliminación de polvo sin contacto, se soplabo aire y se succionaba desde ambas superficies del sustrato de electrodo de carbono poroso que había sido calandrado.

El sustrato de electrodo de carbono poroso después del calandrado tenía un espesor de 136 µm, y la capa X, la capa Z y la capa Y tenían rata de llenado de capa diferentes.

Se midieron las ratas de llenado de capa de la capa X, la capa Y y la capa Z usando SMX-160CTS fabricado por Shimadzu Corporation. Se escaneó la región completa en la dirección del plano transversal del sustrato de electrodo de carbono poroso desde una superficie hacia la otra superficie de la misma a cada longitud determinada utilizando un escáner CT de rayos X tridimensional, para obtener datos tridimensionales del sustrato de electrodo de carbono poroso. Con el fin de determinar la rata de llenado de un plano con un paso de corte de 2,1 µm, un campo de medición de 1,070 µm, y el área total de los campos de medición de 5 mm<sup>2</sup> o más, se seleccionó en 7 el número de veces para medir la rata de llenado de un plano.

Para obtener la rata de llenado de un plano ubicado en una posición específica en la dirección del plano transversal del sustrato de electrodo de carbono poroso, se dividió una imagen de corte correspondiente a la posición específica en los datos tridimensionales en 256 niveles de brillo desde el brillo mínimo hasta el brillo máximo, utilizando un programa de procesamiento de imágenes "J-trim", y se binarizó luego la imagen tomando el nivel de brillo número 175

del brillo mínimo como umbral. La relación del área en el lado más brillante después de la binarización, con respecto al área total, es la rata de llenado de un plano ubicado en la posición específica. Se determinó la rata de llenado de un plano ubicado en una posición específica, obtenida de la manera anterior, en cada paso de corte descrito anteriormente desde una superficie hacia la otra superficie del sustrato de electrodo de carbono poroso, para obtener una distribución de las ratas de llenado de planos en cada longitud determinada en la dirección del plano transversal. Se determinó el valor promedio a partir de todos los valores obtenidos de las ratas de llenado de los planos, y se calculó el valor correspondiente al 50% (la mitad) del valor promedio como la rata de llenado del 50%, para ser 1.96%.

Posteriormente, para cada una de las tres capas obtenidas cuando la región del sustrato de electrodo de carbono poroso, que se extiende desde un plano que tiene la rata de llenado del 50% y está más cerca de una superficie del sustrato hasta un plano que tiene la rata de llenado del 50% y está más cerca de la otra superficie de la misma, se triseca en la dirección del plano transversal, se calculó el valor promedio obtenido de las rata de llenado de los planos que constituyen la capa, como la rata de llenado de la capa. Como resultado, la capa X ubicada más cerca de una superficie y que tiene la rata de llenado de capa más alta tenía una rata de llenado de capa de 19.5%, la capa Y ubicada más cerca de la otra superficie y que tenía una rata de llenado de capa más baja que la de la capa X tenía una rata de llenado de capa del 15.6%, y la capa Z ubicada entre la capa X y la capa Y tenía una rata de llenado de capa del 11.5%.

A continuación, se describirá el método de producción de capas microporosas.

<Materiales>

Negro de humo CB<sub>1</sub> que tiene un índice de estructura de 3.0 o más

Absorción de aceite DBP: 140 cc/100 g, área de superficie específica BET: 41 m<sup>2</sup>/g, índice de estructura: 3.4

Negro de humo CB<sub>2</sub> que tiene un índice de estructura de 3.0 o más

Absorción de aceite DBP: 125 cc/100 g, área de superficie específica BET: 41 m<sup>2</sup>/g, índice de estructura: 3.1

Negro de humo CB<sub>3</sub> que tiene un índice de estructura inferior a 3.0

Absorción de aceite DBP: 175 cc/100 g, área de superficie específica BET: 67 m<sup>2</sup>/g, índice de estructura: 2.6)

Polímero hidrófobo

• Dispersión FEP ND-110 "Neoflon" (marca registrada) (resina FEP, fabricada por Daikin Industries, Ltd.)

Tensioactivo

• "TRITON" (marca registrada) X-100 (fabricado por Nacalai Tesque, Inc.)

<Medición de Espesores de Sustrato Base de Fibra de Carbono Poroso y Electrodo de Difusión de Gas>

Se midieron los espesores del sustrato base de fibra de carbono poroso y el electrodo de difusión de gas usando un medidor de cuadrante con una sonda que tiene un diámetro de 5 mm, mientras se aplicaba una carga de 0.15 MPa.

<Medición de Espesores de Capas Microporosas>

El espesor total de las capas microporosas bajo una presión añadida de 0.15 MPa se calcula: midiendo el espesor bajo una presión añadida de 0.15 MPa de cada uno de los sustratos base de fibra de carbono poroso y el electrodo de difusión de gas, utilizando cada una de las muestras de los mismos cortadas en un cuadrado de 3 cm; y luego calculando el espesor total de las capas microporosas a partir de la diferencia entre los espesores así medidos. La medición de los espesores se realizó utilizando un probador universal, con cada muestra intercalada entre placas frontales equipadas con un sensor de desplazamiento, a una presión de medición de 0.15 MPa.

De la misma manera, el espesor total de las capas microporosas bajo una presión añadida de 2 MPa se calcula: midiendo el espesor bajo una presión añadida de 2 MPa de cada uno de los sustratos base de fibra de carbono poroso y el electrodo de difusión de gas, utilizando cada una de las muestras de los mismos cortadas en un cuadrado de 3 cm; y luego calculando el espesor total de las capas microporosas a partir de la diferencia entre los espesores así medidos. Se realizó la medición de los espesores utilizando el probador universal, con cada muestra intercalada entre las placas frontales equipadas con un sensor de desplazamiento, a una presión de medición de 2 MPa.

<Preparación del Electrodo de Difusión de Gas>

Mientras se transportaba el sustrato de electrodo de carbono poroso bobinado en un rodillo y que tenía un espesor de 136 μm, utilizando un aparato de transporte de tipo bobinado, se sumergió el sustrato del electrodo en un tanque de inmersión lleno con una dispersión polimérica hidrófoba obtenida dispersando el polímero en agua a una concentración de resina de flúor del 5% en masa, para llevar a cabo un tratamiento hidrófobo. Posteriormente, se secó el sustrato de electrodo de carbono poroso tratado en un horno 7 de secado ajustado a 100 °C y luego se bobino con un bobinador, para obtener un sustrato de electrodo de carbono poroso tratado de manera hidrófoba. Como la dispersión polimérica hidrófoba, se usó una dispersión de FEP ND-110 que se había diluido con agua a una concentración de resina de FEP del 5 % en masa.

A continuación, como se muestra esquemáticamente en la FIG. 2, a un aparato de transporte que incluye un desbobinador 2, rodillos 3 de guía, un rodillo 6 posterior, un desbobinador 11 de papel intercalado y un bobinador 9, se proporcionaron dos recubridores (4 y 5) de molde, un horno 7 de secado y una máquina 8 de sinterización, para preparar un recubridor continuo de tipo bobinado.

5 Como el sustrato de electrodo de carbono poroso tratado de manera hidrófoba preparado anteriormente, se estableció un rodillo de banda del sustrato de electrodo de carbono poroso que tenía un espesor de 136  $\mu\text{m}$  y un ancho de aproximadamente 400 mm que se había enrollado en un rodillo de 400 m, en el desbobinador 2.

10 La superficie del sustrato de electrodo de carbono poroso que se va a recubrir con las capas microporosas se toma como la superficie sobre el lado de la capa X, y se transportó el rodillo de banda mediante rodillos impulsores provistos en la porción desbobinada, la porción de bobinado, y la porción de recubridor del recubridor continuo. Primero, se usó un primer recubridor 4 de molde para recubrir una primera tinta, y luego se recubrió una segunda tinta sucesivamente por un segundo recubridor 5 de molde, seguido de secado por aire caliente a 100°C en el horno 7 de secado para eliminar el agua. Se sometió adicionalmente el sustrato del electrodo a sinterización en la máquina 8 de sinterización ajustada a una temperatura de 350 °C, y luego se bobina con el bobinador 9.

Se prepararon las tintas como sigue.

20 Primera tinta:

Se amasó una cantidad de 15 partes en masa del negro de humo CB<sub>1</sub> que tiene un índice de estructura de 3.0 o más o el negro de humo CB<sub>2</sub> que tiene un índice de estructura de 3.0 o más, 5 partes en masa de la dispersión FEP ("Neoflon" (marca registrada) (ND-110)), 15 partes en masa del tensioactivo ("TRITON" (marca registrada) X-100) y 65 partes en masa de agua purificada mediante un mezclador planetario para preparar la tinta.

Segunda tinta:

30 Se amasó una cantidad de 5 partes en masa del negro de humo CB<sub>3</sub> que tiene un índice de estructura inferior a 3.0, 2 partes en masa de la dispersión FEP ("Neoflon" (marca registrada) ND-110), 7 partes en masa del tensioactivo ("TRITON" (marca registrada) X-100) y 86 partes en masa de agua purificada mediante un mezclador planetario para preparar la tinta. Se ajustaron las condiciones de amasado en el mezclador planetario para aumentar el grado de dispersión de las partículas finas conductoras de electricidad.

35 Se llevó a cabo la preparación de la primera tinta de modo que el peso por área de la capa microporosa después de la sinterización se ajustó a 22 g/m<sup>2</sup>. El espesor de la primera capa microporosa en este momento era de 31  $\mu\text{m}$ . Además, se llevó a cabo la preparación de la segunda tinta de modo que se ajustó el espesor de la segunda capa microporosa a 6  $\mu\text{m}$ .

40 Se llevó a cabo la medición de la corriente de cortocircuito en el electrodo de difusión de gas así preparado, y se muestran los resultados en la Tabla 1.

Otros valores de propiedades físicas también se muestran en la Tabla 1.

45 (Ejemplo 2)

Se obtuvo un electrodo de difusión de gas de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó el negro de humo CB<sub>2</sub> que tiene un índice de estructura de 3.0 o más, como el negro de humo que se contiene en la primera capa microporosa, en la preparación de la primera tinta. Se encontró que la tasa de llenado del 50% determinada de la misma manera que en el Ejemplo 1 fue de 1.96%. Las propiedades físicas se muestran en la Tabla 1.

(Ejemplo 3)

55 Se obtuvo un electrodo de difusión de gas de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que no se llevó a cabo el calandrado en el proceso de producción del sustrato de electrodo de carbono poroso. Se encontró que la tasa de llenado del 50% determinada de la misma manera que en el Ejemplo 1 fue de 1.87%. Las propiedades físicas se muestran en la Tabla 1.

60 (Ejemplo 4)

Se obtuvo un electrodo de difusión de gas de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto que se usó el negro de humo CB<sub>2</sub> que tiene un índice de estructura de 3.0 o más como el negro de humo que se contiene en la primera capa microporosa, en la preparación de la primera tinta. Se encontró que la tasa de llenado del 50% determinada de la misma manera que en el Ejemplo 1 fue de 1.87%. Las propiedades físicas se muestran en la Tabla 1.

## (Ejemplo 5)

En el proceso de producción del sustrato de electrodo de carbono poroso, se ajustó el peso por área de las fibras cortas de carbono a  $28 \text{ g/m}^2$ , y la cantidad depositada de la resina fenólica sobre la lámina de fibra precursora fue de 87 partes por masa con respecto a 100 partes en masa de las fibras cortas de carbono. Se obtuvo un electrodo de difusión de gas de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se ajustó la densidad de fibra corta de carbono de la lámina de fibra precursora después de ser sometida al tratamiento de presión en el paso de compresión, a  $0.190 \text{ g/cm}^3$  y que no se llevó a cabo el calandrado. Se encontró que la rata de llenado del 50% determinada de la misma manera que en el Ejemplo 1 fue de 1.89%. Las propiedades físicas se muestran en la Tabla 1.

## (Ejemplo 6)

Se obtuvo un electrodo de difusión de gas de la misma manera que en el Ejemplo 5, excepto que se usó el negro de humo  $\text{CB}_2$  que tiene un índice de estructura de 3.0 o más como el negro de humo que se contiene en la primera capa microporosa, en la preparación de la primera tinta. Se encontró que la rata de llenado del 50% determinada de la misma manera que en el Ejemplo 1 fue de 1.89%. Las propiedades físicas se muestran en la Tabla 1.

## (Ejemplo 7)

Se llevó a cabo la preparación de la primera tinta de modo que el peso superficial de la capa microporosa después de la sinterización se ajustó a  $20 \text{ g/m}^2$ . El espesor de la primera capa microporosa en este momento fue de  $25 \mu\text{m}$ . Además, se llevó a cabo la preparación de la segunda tinta de modo que se ajustó el espesor de la segunda capa microporosa a  $3 \mu\text{m}$ . Se obtuvo un electrodo de difusión de gas de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por los cambios descritos anteriormente. Se encontró que la rata de llenado del 50% determinada de la misma manera que en el Ejemplo 1 fue de 1.96%. Las propiedades físicas se muestran en la Tabla 1.

## (Ejemplo 8)

Se obtuvo un electrodo de difusión de gas de la misma manera que en el Ejemplo 7, excepto que se usó el negro de humo  $\text{CB}_2$  que tenía un índice de estructura de 3.0 o más como el negro de humo que se va a contener en la primera capa microporosa, en la preparación de la primera tinta. Se encontró que la rata de llenado del 50% determinada de la misma manera que en el Ejemplo 1 fue del 1.96%. Las propiedades físicas se muestran en la Tabla 1.

## (Ejemplo 1 comparativo)

Se llevó a cabo la preparación de la primera tinta de modo que se ajustó el peso superficial de la capa microporosa después de la sinterización a  $19 \text{ g/m}^2$ . El espesor de la primera capa microporosa en este momento fue de  $22 \mu\text{m}$ . Además, se llevó a cabo la preparación de la segunda tinta de modo que se ajustó el espesor de la segunda capa microporosa a  $3 \mu\text{m}$ . Se obtuvo un electrodo de difusión de gas de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por los cambios descritos anteriormente. Se encontró que la rata de llenado del 50% determinada de la misma manera que en el Ejemplo 1 fue del 1.96%. Las propiedades físicas se muestran en la Tabla 1.

## (Ejemplo 2 comparativo)

En el procedimiento del Ejemplo 1, se cambió el negro de humo contenido en la primera capa microporosa por el negro de humo  $\text{CB}_3$  que tenía un índice de estructura inferior a 3.0, y se ajustó el peso por área de la capa microporosa después de la sinterización a  $17 \text{ g/m}^2$ . El espesor de la primera capa microporosa en este momento fue de  $35 \mu\text{m}$ . Se obtuvo un electrodo de difusión de gas de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que, además de los cambios anteriores, la segunda capa microporosa no estaba recubierta. Se encontró que la rata de llenado del 50% determinada de la misma manera que en el Ejemplo 1 fue de 1.96%. Las propiedades físicas se muestran en la Tabla 1.

Se puede ver en la Tabla 1 que, en cada uno de los Ejemplos, el porcentaje de casos donde la densidad de corriente de cortocircuito medida del electrodo de difusión de gas es  $11 \text{ mA/cm}^2$  o menos, fue del 90% o más; y, en consecuencia, estos electrodos de difusión de gas pueden evitar la corriente de cortocircuito dentro de los conjuntos de electrodos de membrana y aumentar la durabilidad de las celdas de combustible resultantes. Por otro lado, en cada uno de los Ejemplos Comparativos, el porcentaje de casos donde la densidad de corriente de cortocircuito medida del electrodo de difusión de gas es  $11 \text{ mA/cm}^2$  o menos, fue inferior al 90%; y en consecuencia, se puede decir que es difícil para estos electrodos de difusión de gas evitar la corriente de cortocircuito dentro de los conjuntos de electrodos de membrana, y aumentar la durabilidad de las celdas de combustible resultantes.

Además, usando el sustrato de electrodo de carbono poroso de los ejemplos 1 y 2, y los Ejemplos Comparativos 1 y 2, se prepararon cinco conjuntos de electrodos de membrana para cada uno de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, y se midió el OCV de cada conjunto de electrodos de membrana. Como resultado, en los Ejemplos 3 y 4, todos los OCV medidos fueron  $0.95 \text{ V}$  o más. Por otro lado, en cada uno de los Ejemplos 3 y 4 Comparativos, uno de los OCV medidos estaba por debajo de  $0.94 \text{ V}$ . La razón de la diferencia descrita anteriormente en los valores medidos entre los Ejemplos y los Ejemplos comparativos se considera como sigue. Si bien fue posible reducir los valores promedio

de las corrientes de cortocircuito en el sustrato de electrodo de carbono poroso de los Ejemplos, los valores promedios de las corrientes de cortocircuito en el sustrato de electrodo de carbono poroso de los Ejemplos comparativos fueron altos. Se cree que esto sugiere que el uso del sustrato de electrodo de carbono poroso de los Ejemplos Comparativos dio como resultado una mayor incidencia de adelgazamiento localizado de las membranas, incluso dentro de los conjuntos de electrodos de membrana. En tales conjuntos de electrodos de membrana, se acelera una disminución en el rendimiento debido al adelgazamiento de las membranas y la aparición de corrientes de cortocircuito, como resultado del arranque y detención repetidos de la generación de potencia. El impacto provocado por un rendimiento tan reducido será mucho más pronunciado en una pila de celdas de combustible compuesta por varios conjuntos de electrodos de membrana conectados en serie. Por el contrario, una celda de combustible que utiliza el sustrato de electrodo de carbono poroso de acuerdo con la presente invención tiene una durabilidad mejorada en la generación de energía.

[Tabla 1]

		Unidad	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Sustrato de electrodo de carbono poroso	Peso por área de fibra de carbono corta	g/m <sup>2</sup>	26	26	26	26	28
	Espesor	µm	136	136	143	143	133
	Peso por área del sustrato de electrodo	g/m <sup>2</sup>	39,0	39,0	39,0	39,0	39,0
	Densidad a granel	g/cm <sup>3</sup>	0,29	0,29	0,27	0,27	0,29
	Relación en peso de área		0,51	0,51	0,51	0,51	0,41
	Densidad de fibra de carbono corta en la lámina de fibra precursora después del tratamiento a presión en el paso de compresión	g/cm <sup>3</sup>	0,155	0,155	0,155	0,155	0,190
	Rata de llenado del 50%	%	1,96	1,96	1,87	1,87	1,89
	Rata de llenado de la capa X	%	19,5	19,5	18,5	18,5	18,2
	Rata de llenado de la capa Z	%	11,5	11,5	11,3	11,3	11,1
	Rata de llenado de la capa Y	%	15,6	15,6	14,6	14,6	15,5
	Rata de fracción de llenado de la capa X		1,25	1,25	1,27	1,27	1,17

(continuación)

		Unidad	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
	Rata de fracción de llenado de la capa Z		0,74	0,74	0,77	0,77	0,72
	Tratamiento de calandrado		Presente	Presente	Ausente	Ausente	Ausente
	Polímero hidrófobo		FEP	FEP	FEP	FEP	FEP
Primera capa microporosa	Peso de Área	g/m <sup>2</sup>	22	22	22	22	22
	Índice de estructura de negro de humo		3,4	3,1	3,4	3,1	3,4
	Tipo de polímero hidrófobo		FEP	FEP	FEP	FEP	FEP
Segunda capa microporosa	Índice de estructura de negro de humo		2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
	Tipo de polímero hidrófobo		FEP	FEP	FEP	FEP	FEP

ES 2 784 939 T3

Electrodo de difusión de gas	Espesor total de la capa microporosa (bajo presión a 0.15 MPa)	µm	37	37	37	37	37
	Espesor total de la capa microporosa (bajo presión a 2 MPa)	µm	29	29	29	29	29
	Densidad promedio de corriente de cortocircuito	mA/cm <sup>2</sup>	3	3	6	6	4
	Porcentaje de la densidad de corriente de cortocircuito de 11mA/cm <sup>2</sup> o menos	%	100	100	90	90	100

[Tabla 2]

		Unidad	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 1 Comparativo	Ejemplo 2 Comparativo
Sustrato de electrodo de carbono poroso	Peso por área de fibra de carbono corta	g/m <sup>2</sup>	28	26	26	26	26
	Espesor	µm	133	136	136	136	136
	Peso por área del sustrato de electrodo	g/m <sup>2</sup>	39,0	39,0	39,0	39,0	39,0
	Densidad a granel	g/cm <sup>3</sup>	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
	Relación en peso por área		0,41	0,51	0,51	0,51	0,51

ES 2 784 939 T3

(continuación)

		Unidad	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 1 Comparativo	Ejemplo 2 Comparativo
	Densidad de fibra de carbono corta en la lámina de fibra precursora después del tratamiento a presión en el paso de compresión	g/cm <sup>3</sup>	0,190	0,155	0,155	0,155	0,155
	Rata de llenado del 50%	%	1,96	1,96	1,87	1,87	1,89
	Rata de llenado de la capa X	%	18,2	19,5	19,5	19,5	19,5
	Rata de llenado de la capa Z	%	11,1	11,5	11,5	11,5	11,5
	Rata de llenado de la capa Y	%	15,5	15,6	15,6	15,6	15,6
	Rata de fracción de llenado de la capa X		1,17	1,25	1,25	1,25	1,25
	Rata de fracción de llenado de la capa Z		0,72	0,74	0,74	0,74	0,74
	Tratamiento de calandrado		Ausente	Presente	Presente	Presente	Presente
	Polímero hidrófobo		FEP	FEP	FEP	FEP	FEP
Primera capa microporosa	Peso por área	g/m <sup>2</sup>	22	20	20	19	17
	Índice de estructura de negro de humo		3,1	3,4	3,1	3,4	2,6
	Tipo de polímero hidrófobo		FEP	FEP	FEP	FEP	FEP
Segunda capa microporosa	Índice de estructura de negro de humo		2,6	2,6	2,6	2,6	-
	Tipo de polímero hidrófobo		FEP	FEP	FEP	FEP	-
	Espesor total de la capa microporosa	µm	37	28	28	25	35
Electrodo de difusión de gas	Espesor total de la capa microporosa	µm	29	25	25	22	17
	Densidad de corriente de cortocircuito promedio	mA/cm <sup>2</sup>	4	7	7	20	55

(continuación)

		Unidad	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 1 Comparativo	Ejemplo 2 Comparativo
	Porcentaje de densidad de corriente de cortocircuito de 11 mA/cm <sup>2</sup> o menos	%	100	90	90	40	10

5 En las Tablas 1 y 2, "Relación de rata de llenado de la capa X" se refiere a un valor obtenido dividiendo la rata de llenado de capa de la capa X por la rata de llenado de capa de la capa Y, y la "Relación de rata de llenado de la capa Z" se refiere a un valor obtenido dividiendo la rata de llenado de capa de la capa Z por la rata de llenado de capa de la capa Y.

Capacidad de aplicación industrial

10 El electrodo de difusión de gas de acuerdo con la presente invención es un electrodo de difusión de gas que es menos susceptible a la aparición de una corriente de cortocircuito cuando se usa en una celda de combustible; en el que las fibras de carbono insuficientemente unidas y una resina carbonizada se eliminan suficientemente de la superficie del sustrato; y que incluye una capa o capas microporosas que tienen un espesor suficiente bajo compresión y, por lo tanto, se puede usar efectivamente como un electrodo de difusión de gas.

15 Descripción de símbolos

- 1 Sustrato de electrodo de carbono poroso
- 2 Desbobinador
- 20 3 Rodillo de guía (no impulsado)
- 4 Primer recubridor de molde
- 5 Segundo recubridor de molde
- 6 Rodillo posterior
- 7 Horno de secado
- 25 8 Máquina de sinterización
- 9 Bobinador (accionado)
- 10 Intercalar papel
- 11 Desbobinador (para intercalar papel)
- 12 Tanque de tinta
- 30 13 Bomba de alimentación de líquido
- 14 Filtro
- 201 Primera capa microporosa
- 202 Segunda capa microporosa
- 35 203 Infiltración de capa microporosa en el sustrato de electrodo de carbono poroso

**REIVINDICACIONES**

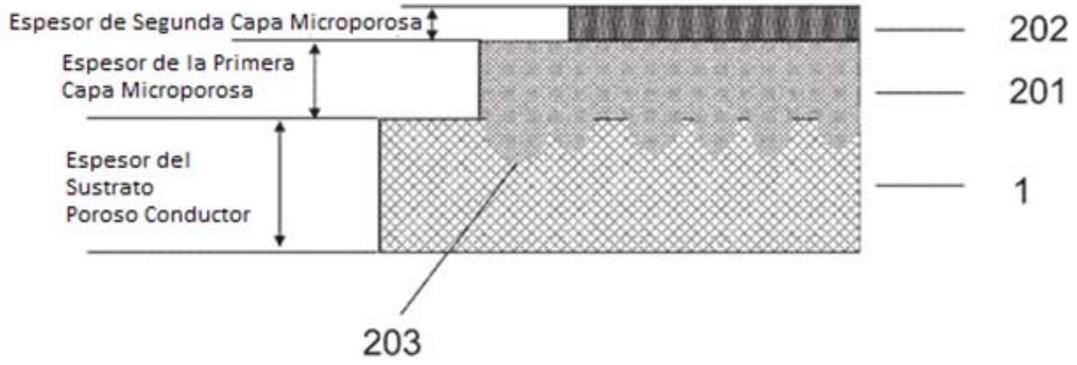
1. Un electrodo de difusión de gas que tiene una capa microporosa sobre al menos una superficie de un sustrato de electrodo de carbono poroso,
- 5 en el que el sustrato de electrodo de carbono poroso está compuesto de fibras cortas de carbono unidas con una resina carbonizada;
- 10 en el que el sustrato de electrodo de carbono poroso tiene una densidad a granel de 0.20 a 0.40 g/cm<sup>3</sup>;
- 15 en el que el sustrato de electrodo de carbono poroso tiene una relación en peso por área definida a continuación desde 0.3 hasta 0.65;
- 20 en el que, cuando la región del sustrato de electrodo de carbono poroso, que se extiende desde un plano que tiene una tasa de llenado del 50% definida a continuación y está más cerca de una superficie del sustrato hasta un plano que tiene la tasa de llenado del 50% y está más cerca de la otra superficie de la misma, se triseca en la dirección del plano transversal para obtener tres capas, una capa ubicada más cerca de una superficie tiene una tasa de llenado de capa definida a continuación diferente de la tasa de relleno de capa de la capa ubicada más cerca de la otra superficie;
- 25 en la que la capa microporosa tiene un espesor bajo una presión añadida de 0.15 MPa desde 28 hasta 45 μm, y tiene un espesor bajo una presión añadida de 2 MPa desde 25 hasta 35 μm;
- en el que la relación en peso por área se define como un valor obtenido por la ecuación:
- ecuación: relación en peso de área = (A - B)/B:**
- 25 en el que A representa el peso por área (g/m<sup>2</sup>) del sustrato de electrodo de carbono poroso, y B representa el peso por área (g/m<sup>2</sup>) de las fibras cortas de carbono en el sustrato de electrodo de carbono poroso;
- 30 en el que la tasa de llenado del 50% se define como un valor obtenido midiendo la tasa de llenado de un plano en cada longitud determinada en la dirección desde una superficie hacia la otra superficie del sustrato de electrodo de carbono poroso, luego calculando el valor promedio de las tasas de llenado de planos y obteniendo además un valor correspondiente al 50% del valor promedio calculado como la tasa de llenado del 50%; y
- 35 en el que la tasa de llenado de capa de una capa se define como el valor promedio obtenido a partir de las tasas de llenado de planos que constituyen la capa.
2. El electrodo de difusión de gas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el electrodo de difusión de gas tiene una densidad de corriente de cortocircuito en la dirección del espesor, como se midió en un estado en el que una membrana de electrolito de polímero que tiene un espesor de 25 μm se lamina sobre la capa microporosa mientras se aplica un voltaje de 2 V y una presión adicional de 5 MPa al mismo, de 11 mA/cm<sup>2</sup> o menos al 90% o más de los puntos de medición.
- 40 3. El electrodo de difusión de gas de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que, de las tres capas obtenidas por la trisección, cuando la capa ubicada más cerca de una superficie del sustrato de electrodo de carbono poroso y que tiene la tasa de llenado de capa más alta se define como una capa X, la capa ubicada más cerca de la otra superficie y que tiene una tasa de llenado de capa inferior a la de la capa X se define como una capa Y, y la capa ubicada entre la capa X y la capa Y se define como una capa Z, las tasas de llenado de capa de estas capas disminuyen en el orden de la capa X, la capa Y y la capa Z.
- 45 4. El electrodo de difusión de gas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la capa microporosa comprende al menos una primera capa microporosa que está en contacto con el sustrato de electrodo de carbono poroso, y una segunda capa microporosa,
- 50 en el que la primera capa microporosa contiene un negro de humo que tiene un índice de estructura de 3.0 o más; y
- 55 en el que la segunda capa microporosa contiene un negro de humo que tiene un índice de estructura de menos de 3.0.
- 60 5. Un método para producir el electrodo de difusión de gas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende, en el orden mencionado:
- un paso de compresión para someter una lámina de fibra precursora a un tratamiento a presión;

un paso de carbonización para someter la lámina de fibra precursora tratada a presión a un tratamiento térmico para convertir una resina en la resina carbonizada, para obtener el sustrato de electrodo de carbono poroso; y

5 una capa microporosa que forma el paso de formar una capa microporosa sobre una superficie del sustrato de electrodo de carbono poroso;

en el que la lámina de fibra precursora después de ser sometida al tratamiento a presión en el paso de compresión tiene una densidad de fibra corta de carbono desde 0.14 hasta 0.2 g/cm<sup>3</sup>.

[Fig.1]



[Fig. 2]

