

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 318**

51 Int. Cl.:
H01M 4/88 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
C08J 9/26 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09290757 .5**
96 Fecha de presentación: **02.10.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2177559**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2010**

54 Título: **Procedimiento de formación de poros en una matriz polimérica**

30 Prioridad:
20.10.2008 FR 0805789

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.04.2012

73 Titular/es:
**Commissariat à l'Énergie Atomique et aux
Énergies Alternatives
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:
**Morin, Arnaud;
Gentile, Pascal y
Pauc, Nicolas**

74 Agente/Representante:
Pons Ariño, Ángel

ES 2 379 318 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

Procedimiento de formación de poros en una matriz polimérica

- 5 La invención concierne a un procedimiento de formación de poros con forma, tamaño y reparto controlados en una matriz polimérica. Igualmente concierne a una pila de combustible con una membrana de intercambio de protones.

La formación de poros con forma, tamaño y reparto controlados en una matriz polimérica es importante en un gran número de aplicaciones tales como las que implican dispositivos electroquímicos (sensor, batería...) o cualquier sistema que necesite un material poroso como los filtros. El documento WO 0 170 873 describe un procedimiento de formación de poros en una matriz polimérica mediante la eliminación de copolímeros.

En particular, es importante para la fabricación de capas activas de pilas de combustible con membrana de intercambio de protones.

15 Las capas activas de las pilas de combustible con membrana de intercambio de protones son la base de las reacciones electroquímicas, es decir, de oxidación del hidrógeno (para el ánodo) y de reducción de oxígeno (para el cátodo) que conducen a la producción de agua. Estas reacciones se desarrollan en unas zonas donde coexisten un catalizador que permite la aceleración de la cinética de las reacciones, un conductor electrónico para recoger los electrones, un conductor protónico y los reactivos gaseosos.

La capa activa es, por tanto, un material compuesto que debe ser:

- conductor protónico para permitir el transporte de protones desde la membrana a las zonas reactivas
- conductor electrónico para permitir el transporte de los electrones desde las zonas reactivas a los colectores de corriente
- poroso para permitir:
 - a. el acceso del gas desde las placas monopolares a las zonas reactivas
 - b. la evacuación del agua desde las zonas reactivas a las placas monopolares.

Las capas activas son el lugar de acoplamiento de los fenómenos de transporte de electrones, de protones, de gas y de agua líquida.

En una capa activa, la superficie electroactiva debe ser la más importante posible para una superficie geométrica y una carga de catalizador dados con el fin de obtener los rendimientos más interesantes.

En el momento actual, el catalizador empleado es generalmente platino, y se presenta en forma de partículas esféricas cuyo diámetro es del orden de algunos micrómetros, con el fin de aumentar al máximo la superficie catalítica para una masa de platino dada. Estas partículas de catalizador se depositan sobre partículas de carbono cuyo diámetro es del orden de algunas decenas de nanómetros (de 20 a 80 nm inclusive) que pueden presentarse en forma de aglomerados. El catalizador también puede estar en forma de película plana o estructurada. El conjunto se denomina generalmente "carbono platinado" o "Pt/C". Este sustrato conductor se ha elegido debido a su estabilidad química y a su coste. El conductor protónico es un ionómero, es decir, un electrólito polimérico (por ejemplo, del tipo perfluorosulfonado). La mezcla de estos componentes conduce a una estructura porosa.

Habitualmente, las capas activas se realizan de dos formas diferentes:

- el ionómero y el carbono platinado se suspenden en disolventes. Esta suspensión, denominada tinta, se deposita a continuación sobre la membrana o sobre la capa de difusión para formar las capas activas tras la evaporación de los disolventes. La estructura obtenida es porosa.
- el ionómero es impregnado (por ejemplo, mediante pulverización) sobre una capa porosa fabricada previamente que contiene el carbono platinado y un ligante polimérico no conductor protónico.

Desde un punto de vista de la estructura, las capas activas el ionómero recubren las partículas de carbono platinado. A partir de ahí, el gas debe atravesar el ionómero antes de alcanzar las zonas reactivas. Esto tiene como consecuencia la limitación del acceso del gas a las zonas catalíticas, y por lo tanto, la disminución del rendimiento

de la pila.

Además, el reparto del ionómero y del platino está mal controlado y puede conducir a una mala utilización del catalizador.

5

Finalmente, es difícil controlar la estructura de la capa activa (diámetro de los poros, reparto, superficie electroactiva) y por lo tanto, la superficie electroactiva, con estos procedimientos de fabricación impuestos por la naturaleza del catalizador empleado.

10 En este contexto, la invención propone un procedimiento de formación de poros con forma, tamaño y reparto controlados en una matriz polimérica que, cuando se aplica en particular a la fabricación de capas activas de pilas de combustible con membranas de intercambio de protones, permite obtener una capa activa en la que los gases no pueden atravesar el ionómero, con el fin de alcanzar la superficie reactiva del catalizador.

15 A este efecto, la invención propone un procedimiento de formación de poros con forma, tamaño y reparto controlados en una matriz polimérica, caracterizado porque comprende:

- una etapa de revestimiento de nanohilos y/o de nanoárboles de silicio en la matriz polimérica no polimerizada o en suspensión o en disolución en al menos un disolvente,

20

- una etapa de endurecimiento de la matriz polimérica, y

- una etapa de eliminación de los nanohilos y/o nanoárboles de silicio mediante tratamiento químico.

25 En una forma de realización preferida de la invención, la matriz polimérica comprende al menos un ionómero.

Más preferiblemente, la matriz polimérica está formada por un ionómero.

Más precisamente, y preferiblemente, el ionómero es un polímero perfluorosulfonado.

30

El procedimiento de formación de poros en una matriz polimérica puede comprender la etapa de crecimiento de nanohilos y/o nanoárboles de silicio, que se realiza sobre un soporte, retirándose después el soporte entre la etapa de endurecimiento de la matriz polimérica y la etapa de eliminación de los nanohilos y/o nanoárboles de silicio mediante tratamiento químico.

35

La invención propone igualmente un procedimiento de fabricación de una capa activa de una pila de combustible con membrana de intercambio de protones, caracterizado porque comprende:

40 a) una etapa de formación de poros de forma, tamaño y reparto controlados en una matriz polimérica mediante el procedimiento según la invención y en el que la matriz polimérica comprende, o preferiblemente, está formada por un ionómero, y

b) una etapa de depósito de al menos un catalizador en los poros formados.

45 La invención propone también un procedimiento de fabricación de una capa activa de una pila de combustible con membrana de intercambio de protones, caracterizado porque comprende

50 a) una etapa de formación de poros de forma, tamaño y reparto controlados en una matriz polimérica mediante el procedimiento según la invención y en el que la matriz polimérica comprende, o preferiblemente, está formada por, un ionómero, y

b) una etapa de depósito de al menos un catalizador sobre los nanohilos y/o nanoárboles antes de la etapa de revestimiento de los nanohilos y/o nanoárboles en la matriz polimérica.

55 La invención se comprenderá mejor, y otras ventajas y características de la misma aparecerán más claramente, con la lectura de la descripción explicativa que sigue y que se realiza con referencia a las figuras, en las que:

- la figura 1 representa esquemáticamente nanohilos de silicio,

- la figura 2 representa esquemáticamente nanoárboles de silicio,

- la figura 3 representa esquemáticamente nanohilos de silicio tras su crecimiento sobre un soporte,

5 - la figura 4 representa esquemáticamente nanohilos de silicio unidos a su soporte y recubiertos por partículas de catalizador,

- la figura 5 representa esquemáticamente nanohilos de silicio unidos a su soporte y recubiertos por partículas de catalizador, envueltos en una matriz polimérica formada por un ionómero,

10

- la figura 6 representa un ensamblaje de tres capas formado por dos capas activas según la figura 5 separadas por una membrana conductora de protones,

15 - la figura 7 representa el ensamblaje de tres capas de porosidad abierta de la figura 6 tras retirar los soportes de cada capa activa, y

- la figura 8 representa el ensamblaje de tres capas según la invención, en el que cada capa activa tiene una porosidad abierta, obtenida tras la eliminación de los nanohilos del ensamblaje de tres capas representado la figura 7.

20

En la presente descripción, así como en las reivindicaciones:

- los términos "nanohilos" designan los hilos que tengan al menos un tamaño inferior a 100 nm, tales como los representados en la figura 1, donde los hilos se indican con 1,

25

- los términos "nanoárboles" representan estructuras ramificadas tales como las representadas en la figura 2, donde se indican con 2, en las que cada ramificación tiene al menos un tamaño inferior a 100 nm,

30 - el término "endurecimiento" se refiere tanto a la polimerización de una matriz polimérica, cualquiera que sea el tipo de polimerización implicada, es decir, ya se trate de una polimerización térmica, de una fotopolimerización, de una polimerización química, como al endurecimiento por evaporación del o de los disolventes en los que la matriz polimérica no polimerizada se ha suspendido o disuelto,

35 - los términos "matriz polimérica no polimerizada" se refieren a una matriz polimérica no endurecida o en suspensión o en disolución en uno o varios disolventes. Puede tratarse de una disolución o de una suspensión con una viscosidad muy débil o incluso con una viscosidad más elevada, siendo esencial que la viscosidad de la matriz polimérica no se endurezca para permitir que sea vertida, o vaporizada, etc., sobre un soporte,

40 - el término "ionómero" designa, de forma conocida, un electrólito polimérico con propiedades de conducción iónica.

45

La invención se basa en la utilización de estructuras con una base de silicio, como molde "perdido", es decir, que será eliminada al final del procedimiento, para la formación de poros con forma, tamaño y reparto controlados.

Estas estructuras con base de silicio se forman con nanohilos y/o nanoárboles de silicio.

50

Los poros pueden ser, por tanto, lineales cuando se realizan a partir de nanohilos, o ramificados cuando se realizan a partir de estructuras ramificadas de silicio, o incluso pueden formar una estructura mixta de poros lineales y de poros ramificados.

50 Así, el procedimiento de formación de poros con forma, tamaño y reparto controlados, en una matriz polimérica según la invención, comprende una etapa de revestimiento de nanohilos y/o nanoárboles de silicio en una matriz polimérica no endurecida (no polimerizada) o en suspensión o en disolución en al menos un disolvente. Después, la matriz polimérica se endurece y los nanohilos y/o nanoárboles de silicio se eliminan mediante tratamiento químico.

55 Ventajosamente, el procedimiento de formación de poros en una matriz polimérica de la invención comprende, antes de la etapa de revestimiento de los nanohilos y/o nanoárboles de silicio, una etapa de crecimiento de estos nanohilos y/o nanoárboles.

Preferiblemente, esta etapa de crecimiento se realiza sobre un soporte que no será recubierto por la matriz

polimérica.

No obstante, para el experto en la materia será claramente aparente que el procedimiento de formación de poros de la invención puede llevarse a cabo con nanohilos y/o nanoárboles de silicio ya formados.

5

El procedimiento de la invención permite, tras retirar el soporte y eliminar los nanohilos y/o nanoárboles de silicio, obtener una estructura de poros abiertos.

De forma general, la matriz polimérica se elegirá también por su capacidad de resistencia a las diferentes etapas de fabricación de poros.

10

En una forma de realización preferida de la invención, la matriz polimérica comprende un ionómero. Ésta está preferiblemente formada por un ionómero tal como un polímero perfluorosulfonado, por ejemplo, Nafion®.

15 En efecto, en este caso se pueden fabricar capas activas para pilas de combustible con membrana de intercambio de protones depositando en los poros al menos un catalizador.

El depósito de este al menos un catalizador, preferiblemente platino, puede realizarse de dos formas diferentes.

20 La primera forma consiste en depositar el platino sobre los nanohilos y/o nanoárboles de silicio antes de su revestimiento por la matriz polimérica.

Tras la eliminación de los nanohilos y/o nanoárboles de silicio, el catalizador permanecerá sobre las paredes y el fondo de los poros así formados en la matriz polimérica. El catalizador no será totalmente recubierto por la matriz polimérica, contrariamente a lo que pasaba en la técnica anterior.

25

Pero el depósito de catalizador en los poros puede realizarse después de la formación de los poros, es decir, después de la eliminación de los nanohilos y/o nanoárboles de silicio. Aquí tampoco, el catalizador no será completamente recubierto por la matriz polimérica.

30

La capa activa de las pilas de combustible con membrana de intercambio de protones obtenida mediante el procedimiento de la invención sólo tiene poros abiertos, y únicamente poros abiertos, lo que nunca se había obtenido, según el conocimiento del demandante, antes de la invención.

35 Esta estructura con poros únicamente abiertos presenta numerosas ventajas.

Para empezar, se puede introducir el catalizador después de la formación de los poros.

40 Pero sobre todo, los reactivos gaseosos no pueden atravesar el ionómero para alcanzar las zonas catalíticas, al contrario que en las estructuras de la técnica anterior: el gas atraviesa la estructura porosa hasta el catalizador, sobre el cual pueden realizarse los intercambios hasta el ionómero a través de la superficie del catalizador sobre unas distancias máximas del orden de nanómetros. Los electrones son recogidos en la superficie de la membrana por una capa conductora electrónica que puede ser un catalizador.

45 En efecto, con el procedimiento de la invención, el catalizador no está completamente recubierto por la matriz polimérica, estando libre una gran parte de su superficie. Esto no se había obtenido con los procedimientos de la técnica anterior, donde el catalizador estaba "recubierto" por la matriz polimérica porosa que recubría así la mayor parte de su superficie activa.

50 Además, el agua puede evacuarse preferiblemente por la parte de la superficie de la capa activa formada por ionómero y obstaculiza menos el flujo de reactivos que tenga lugar en el sentido opuesto.

Dicha estructura de poros abiertos permite una mejor utilización del catalizador, es decir, mejores rendimientos para una misma cantidad en masa de catalizador.

55

El catalizador puede depositarse en forma de partículas, o incluso de película plana o estructurada.

Así, las pilas de combustible que comprenden membranas que comprenden dichas capas activas son igualmente un objeto de la invención.

Con el fin de comprender mejor la invención, se describirán ahora, a título de ejemplos puramente ilustrativos y no limitantes, varias formas de realización.

- 5 **Ejemplo 1:** fabricación de un ensamblaje de dos capas activas de pilas de combustible con membrana de intercambio de protones que comprende el crecimiento de estructuras de silicio.

Este ejemplo se describirá con referencia a las figuras 3 a 8.

10 **1) Etapa 1:**

En la primera etapa, las estructuras de silicio, aquí estructuras que comprenden nanohilos, indicados como 1 en la figura 3, se hacen crecer sobre un soporte indicado como 3 en la figura 3.

- 15 El soporte 3 puede ser un metal, un óxido o un material semiconductor. En el ejemplo se utiliza un soporte de silicio. El silicio puede ser igualmente silicio activado n o p, de tipo <100>, <111> o <110>.

Se obtiene una estructura soportada, indicada como 4 en la figura 3.

- 20 Esta estructura de nanohilos de silicio 4 se hace crecer, por ejemplo, según describen P. Gentile y col., Nanotechnologie, 19 (2008) página 125608.

Más generalmente, el crecimiento de las estructuras de estos nanohilos de silicio se realiza utilizando una fuente de materia que puede ser, bien partículas de silicio que hayan sufrido una ablación por láser, o bien un gas reactivo, tal como el silano.

- Esta fuente de materia reacciona a continuación con un catalizador que provoca el crecimiento de los nanohilos. Los catalizadores utilizados para el crecimiento del nanohilo, y que tienen los mejores rendimientos, son habitualmente catalizadores metálicos que se presentan bien en forma líquida (disoluciones coloidales), o bien en forma sólida (nanoagregados). Estos catalizadores metálicos pueden depositarse de varias formas, por ejemplo, mediante el simple depósito de gotitas de disolución coloidal, o mediante desbordamiento térmico de una fina película autoensamblada depositada previamente sobre el soporte.

- El catalizador más comúnmente utilizado es el oro, pero se han citado otros metales en la bibliografía, tales como: cobre, titanio, platino, plata, paladio y níquel. Es el diámetro del catalizador lo que determina e impone el diámetro del nanohilo de silicio obtenido.

El mecanismo de crecimiento se desarrolla como sigue.

- En primer lugar, el gas reactivo crea un aporte de materia continuo en el seno del agregado del catalizador que modifica su composición hasta que está sobresaturado por el producto de descomposición del gas reactivo (silicio para el silano, germanio para el germano, etc.). Cuando se consigue la sobresaturación, el aporte continuo de materia que proviene de la fuente de gas reactivo se deposita y crece, por precipitación, sobre la forma de una columna de materia sólida, a menudo cristalina, en la base del catalizador. La forma final del depósito es por lo tanto un nanohilo, macizo y sólido, controlado por un agregado de catalizador en su extremo activo. La longitud del hilo puede ajustarse variando el tiempo de exposición al gas reactivo. Un ejemplo de procedimiento de fabricación tipo de nanohilos de 5 a 20 nm de diámetro, mediante el método de VLS (*Vapeur Liquide-Solide*, Vapor Líquido-Sólido) en un reactor de depósito químico en fase de vapor (CVD) se describe a continuación:

- 50 a) preparación del soporte: silicio <111>, limpiar en un baño de acetona, después con alcohol isopropílico, seguido de una desoxidación de la superficie mediante inmersión durante 2 min en HF-NH₄F.

- b) depósito del catalizador: coloide de oro de 5 a 20 nm de diámetro, inmersión del soporte en la disolución coloidal o mediante electrodeposición.

- 55 c) el soporte se introduce en el reactor de CVD (*Chemical Vapor Deposition*, deposición de vapor químico), después se calienta aumentando la temperatura hasta 550 °C bajo un flujo de hidrógeno de 41/mn a 20 mbar.

- d) crecimiento de los nanohilos: introducción del silano a 50 cm³/s a 550 °C con 41/mn de H₂ y 20 mbar de presión.

Fijadas el resto de las condiciones, la longitud de los nanohilos vendrá impuesta por la duración del depósito

e) detención del crecimiento: detención del silano y refrigeración bajo flujo de H₂

5 f) finalmente se puede retirar el catalizador encontrándose en el ápice nanohilos por vía química: inmersión del soporte en una disolución de ataque de un metal catalizador: ejemplo, yoduro de potasio para el oro.

2) Etapa 2:

10 La segunda etapa del procedimiento de fabricación de un ensamblaje de dos capas activas según la invención consiste en depositar el catalizador, mediante depósito químico en fase de vapor, depósito químico en fase de vapor ayudado por plasma o incluso por vía química del catalizador, indicado como 6 en la figura 4, aquí platino, sobre la superficie de los nanohilos de silicio.

15 Mediante estos procedimientos de depósito bien conocidos, se recubren las superficies no planas, tales como las de los nanohilos. Cuando el depósito de catalizador no es un buen conductor electrónico, antes de proceder al depósito de catalizador, se debe depositar previamente un conductor electrónico sobre un débil espesor de la superficie de los nanohilos de silicio. Este depósito se realiza al menos con los mismos procedimientos de depósito que los del catalizador. Así se obtiene una estructura soportada, indicada como 5 en la figura 4, conductora electrónica y catalizada.

3) Etapa 3:

La tercera etapa del procedimiento de fabricación de un ensamblaje de dos capas activas según la invención es el depósito del ionómero mediante vertido o pulverización a partir de una disolución o de una suspensión en una mezcla de disolventes. El ionómero aquí utilizado es Nafion®, indicado como 7 en la figura 5.

4) Etapa 4:

30 La cuarta etapa del procedimiento de fabricación de un ensamblaje de dos capas activas según la invención consiste en evaporar los disolventes de la disolución del polímero electrolito 7 en suspensión, eventualmente mediante tratamiento térmico. Así se obtiene la capa activa indicada como 8 en la figura 5, constituida por nanohilos de silicio 1 unidos a su soporte 3, recubiertos de partículas de platino, 6, revestidos con Nafion®.

5) Etapa 5:

La quinta etapa del procedimiento de fabricación de un ensamblaje de dos capas activas según la invención consiste en ensamblar, mediante prensado en caliente o pegado, dos capas activas soportadas, tales como las representadas en la figura 5, y la membrana conductora de protones indicada como 9 en la figura 6.

40

La membrana conductora puede estar en un polímero perfluorosulfonado tal como Nafion® o Hyflon®. Pero igualmente puede estar en otro polímero conductor tal como un polímero conductor catiónico, para las pilas de combustibles.

45 Se obtiene el ensamblaje de membrana intercambiadora de tres capas mostrado en la figura 6, constituido por dos capas activas tales como las representadas en la figura 5 separadas por la membrana 9.

6) Etapa 6:

50 La sexta etapa del procedimiento de fabricación de un ensamblaje de dos capas activas según la invención consiste en retirar los soportes 3 mediante inmersión en agua, o por acción mecánica, para obtener el ensamblaje de membrana de intercambio de tres capas representado en la figura 7 y constituido por dos estructuras de nanohilos, sin su soporte, revestidas por el ionómero Nafion® y separadas por la membrana 9.

7) Etapa 7:

La séptima etapa del procedimiento de fabricación de un ensamblaje de dos capas activas según la invención consiste en eliminar las nanoestructuras de silicio 1 mediante tratamiento químico.

Para esta eliminación pueden utilizarse varios procedimientos:

- 5 - inmersión en un baño de hidróxido de potasio (KOH), al 25 % en masa en agua a 80 °C, eventualmente diluido en alcohol isopropílico,
- inmersión en una mezcla de ácido fluorhídrico, HF, al 48 %, ácido nítrico, HNO₃ al 70 %, agua desionizada, ácido acético, CH₃-COOH,
- 10 - inmersión en una mezcla de HF al 48 %, HNO₃ al 70 %, CH₃-COOH, o
- inmersión en un baño de TMAH (hidróxido de tetrametilamonio) al 25 % en masa en agua a 80 °C.

15 En el caso de utilizar un baño de KOH o un baño en una disolución de TMAH, y si la eliminación de la estructura de silicio se produce varias horas después de retirarla de su soporte, es necesaria una desoxidación de la base de los hilos de silicio.

20 Para ello se puede utilizar una inmersión en un baño de una disolución tamponada de grabado de óxido, denominada "BOE" formada por un 10 % de HF aproximadamente, bien mediante inmersión en un baño de HF al 48 % o diluida (hasta el 1 %).

Cuando ya se utiliza una mezcla de HF al 48 %, la desoxidación no es necesaria.

25 El conjunto obtenido es entonces, tras la eliminación de la estructura de nanohilos de silicio, la membrana de intercambio de protones. Se lava con agua. Se trata de una membrana con capas activas de poros abiertos.

A continuación, para reemplazar los cationes procedentes del tratamiento químico con protones, se sumerge el conjunto obtenido en ácido sulfúrico 1 M o en ácido nítrico al 30 % en peso diluido en agua a 80 °C durante una hora.

30 Finalmente, el conjunto se lava con agua desionizada.

Ejemplo 2: fabricación de una membrana de intercambio de protones con una sola capa activa.

35 Se realizan las mismas etapas 1 a 4 que en el ejemplo 1, pero en la quinta etapa se ensambla una sola capa activa en la membrana conductora de protones.

A continuación se realizan las etapas 6 y 7.

40 **Ejemplo 3:** fabricación de un ensamblaje de membrana de intercambio de protones que comprende dos capas activas.

Se procede como en el ejemplo 1 salvo porque se utilizan las estructuras de nanohilos de silicio ya realizadas.

45 Los nanohilos de silicio utilizados pueden ser activos n o p para permitir el depósito del catalizador mediante electrodeposición. Esta activación tiene lugar en el transcurso del crecimiento mediante la utilización combinada de silano o de diclorosilano y de un gas precursor del activador. El gas activador puede ser fosfina, para obtener nanohilos de silicio activados n. Puede utilizarse diborano para obtener nanohilos de silicio activados p.

50 **Ejemplo 4:** fabricación de un ensamblaje de membrana de intercambio de protones.

Se procede como en el ejemplo 1 salvo porque la segunda etapa de depósito del catalizador no se realiza justo después del crecimiento de los nanohilos, sino después de la etapa de eliminación de estos nanohilos. El depósito del catalizador puede realizarse mediante CVD.

55 **Ejemplo 5:**

Se procede como en el ejemplo 1 salvo porque se procede al crecimiento de nanoárboles de silicio. Esto se realiza como describen Gentile y col., Nanotechnologie, 19 (2008) página 125608.

Aunque en los ejemplos precedentes se ha descrito la fabricación de un ensamblaje de membrana de intercambio de protones, el experto en la materia apreciará claramente que las etapas 1 a 4 y 6 a 7 se corresponden con la fabricación de una capa activa por sí misma.

- 5 De la misma forma, aunque la invención se haya descrito en los ejemplos precedentes con referencia a membranas de intercambio de protones, el experto en la materia apreciará claramente que el procedimiento de fabricación de las capas activas tal como el descrito anteriormente puede utilizarse para formar poros de la talla, el tamaño y el reparto controlados en cualquier matriz polimérica, sin la adición de catalizadores.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de formación de poros con forma, tamaño y reparto controlados en una matriz polimérica, **caracterizado porque** comprende:
- 5
- una etapa de revestimiento de nanohilos y/o de nanoárboles de silicio en la matriz polimérica no polimerizada o en suspensión o en disolución en al menos un disolvente,
 - una etapa de endurecimiento de la matriz polimérica, y
 - una etapa de eliminación de los nanohilos y/o nanoárboles de silicio mediante tratamiento químico.
- 10
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la matriz polimérica comprende al menos un ionómero.
- 15
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** la matriz polimérica está constituida por un ionómero.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 ó 3, **caracterizado porque** el ionómero es un polímero perfluorosulfonado.
- 20
5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** comprende además una etapa de crecimiento de nanohilos y/o un nanoárboles de silicio realizada sobre un soporte que se retira entre la etapa de endurecimiento de la matriz polimérica y la etapa de eliminación de los nanohilos y/o nanoárboles de silicio mediante tratamiento químico.
- 25
6. Procedimiento de fabricación de una capa activa de pila de combustible con membrana de intercambio de protones, **caracterizado porque** comprende una etapa a) de formación de poros con forma, tamaño y reparto controlados en una matriz polimérica mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, y una etapa b) de depósito de al menos un catalizador en los poros así formados.
- 30
7. Procedimiento de fabricación de una capa activa de pila de combustible con membrana de intercambio de protones, **caracterizado porque** comprende una etapa a) de formación de poros con forma, tamaño y reparto controlados en una matriz polimérica mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, y una etapa b) de depósito de al menos un catalizador sobre los nanohilos y/o un nanoárboles de silicio antes de la etapa de revestimiento de estos nanohilos y/o nanoárboles de silicio en la matriz polimérica no polimerizada o en suspensión o en disolución en al menos un disolvente.
- 35

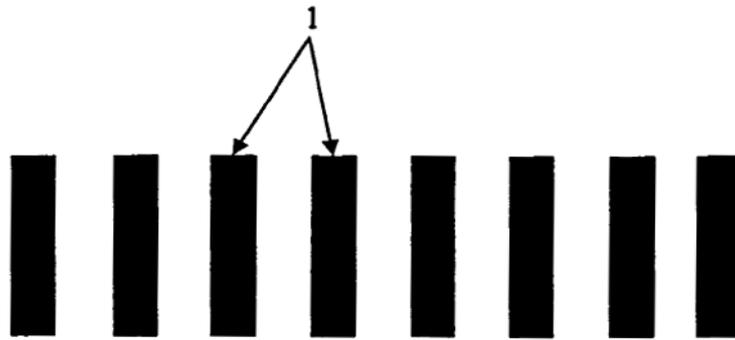


Figura 1

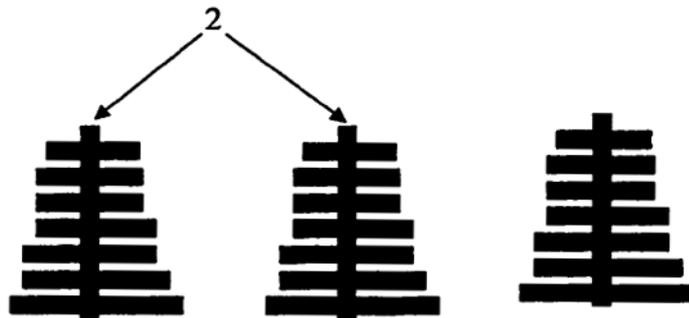


Figura 2

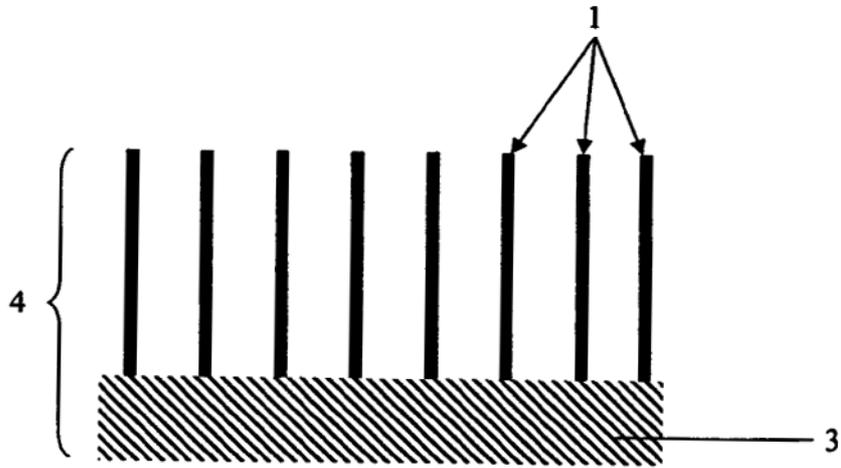


Figura 3

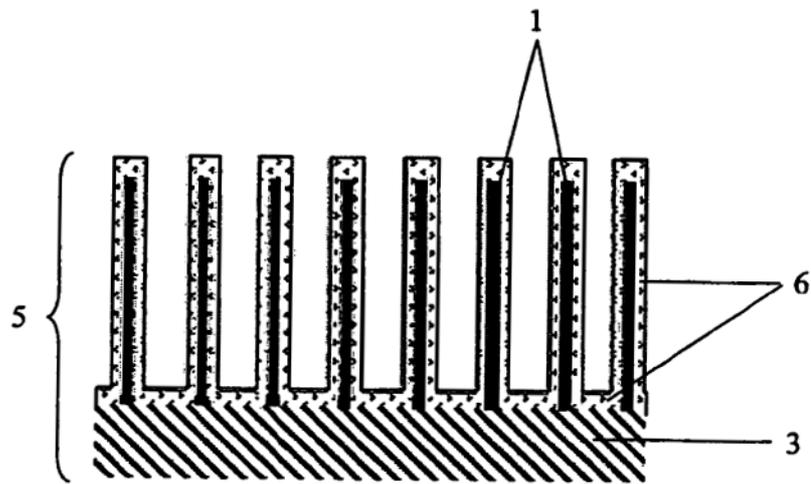


Figura 4

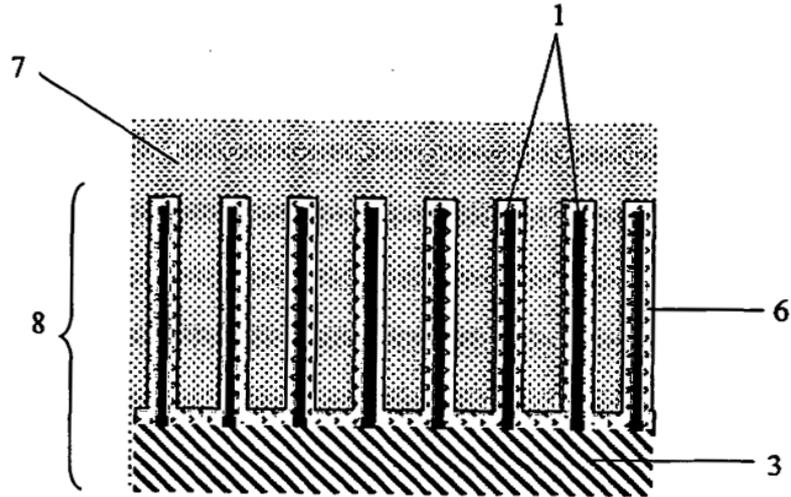


Figura 5

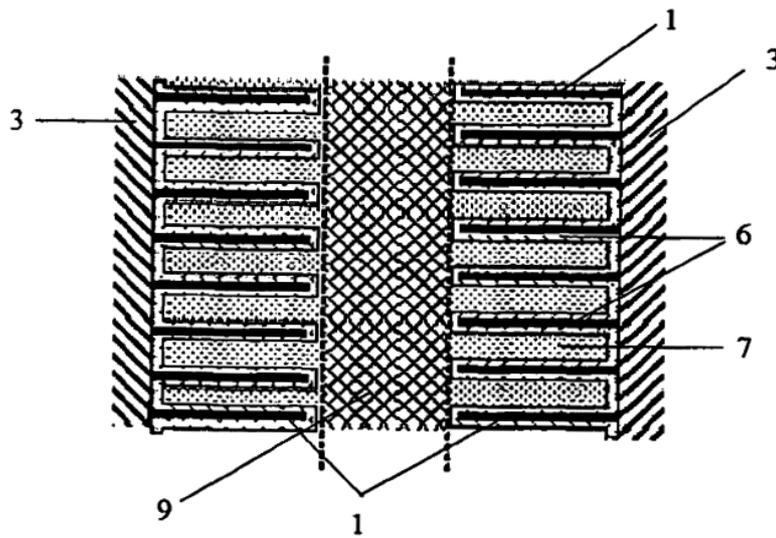


Figura 6

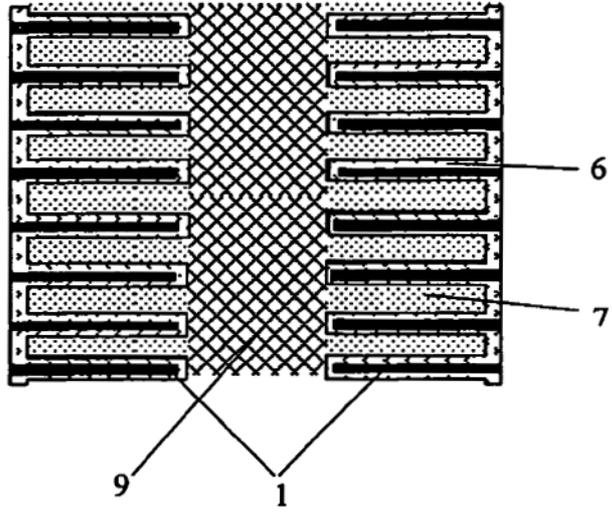


Figura 7

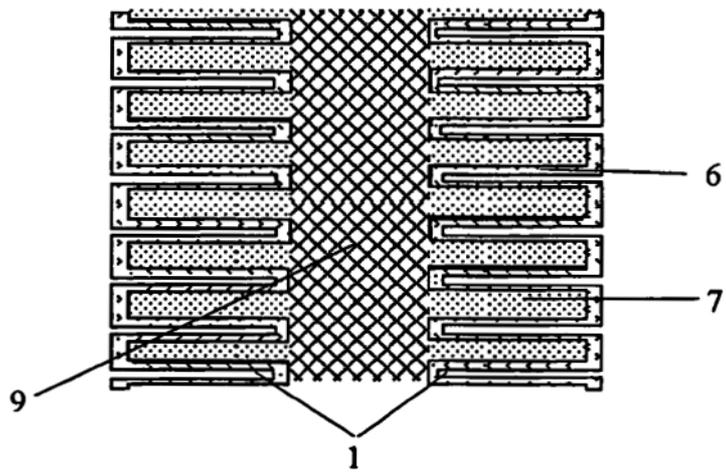


Figura 8