

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 537**

51 Int. Cl.:

<b>H01M 4/90</b>	(2006.01)
<b>H01M 8/10</b>	(2006.01)
<b>H01M 4/88</b>	(2006.01)
<b>B82B 3/00</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/00</b>	(2006.01)
<b>H01M 4/86</b>	(2006.01)
<b>H01M 4/92</b>	(2006.01)
<b>H01M 8/02</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2010 E 10800665 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.09.2014 EP 2380228**

54 Título: **Electrodo catalítico con porosidad gradiente y catalizador de densidad de pilas de combustible**

30 Prioridad:

**02.04.2010 US 320639 P**  
**17.07.2009 US 505070**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**26.12.2014**

73 Titular/es:

**FLORIDA STATE UNIVERSITY RESEARCH  
FOUNDATION, INC. (100.0%)**  
**2010 Levy Avenue, Suite 276-C**  
**Tallahassee FL 32306 , US**

72 Inventor/es:

**ZHENG, JIAN-PING;**  
**LIANG, ZHIYONG;**  
**WANG, BEN;**  
**ZHANG, CHUN y**  
**ZHU, WEI**

74 Agente/Representante:

**IZQUIERDO BLANCO, María Alicia**

**ES 2 525 537 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).

**Electrodo catalítico con porosidad gradiente y catalizador de densidad de pilas de combustible****Descripción**

## 5 CAMPO DE LA INVENCION

[0001] La presente invención se relaciona con el campo de conjuntos membrana - electrodo para pilas de combustible de membrana de intercambio protónico.

## 10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] Se considera que las pilas de combustible son para muchos una fuente prometedora de energía para una amplia selección de dispositivos, incluyendo los vehículos, así como una serie de aplicaciones portátiles e inmóviles. Las pilas de combustible son capaces de proporcionar una elevada eficiencia energética y una puesta en marcha relativamente rápida. Además, las pilas de combustible son capaces de generar energía sin producir los tipos de contaminación ambiental que caracterizan a muchas otras fuentes de energía. De este modo, las pilas de combustible pueden ser la clave para satisfacer la necesidad crítica energética mientras que mitigan al mismo tiempo la contaminación ambiental sustituyendo las fuentes de energía convencional.

[0003] Pese a las ventajas proporcionadas por el incremento de la utilización de las pilas de combustible, su extendida comercialización depende de sí y en la medida en la que el costo por unidad de potencia asociado a las pilas de combustible puede reducirse incluyendo el costo del metal precioso. En aplicaciones de transporte, el Departamento de Energía de los EE. UU. (DOE) ha establecido un objetivo técnico en 2015 para los electrocatalizadores que generan una potencia nominal de  $1 \text{ W} / \text{cm}^2$  con una carga total de Pt de  $0,2 \text{ mg} / \text{cm}^2$  dando como resultado una utilización de Pt de  $0,2 \text{ g}_{\text{Pt}} / \text{kg}$ . Programa plurianual de investigación, desarrollo tecnológico, desarrollo y plan de demostración de pilas de combustible e hidrógeno (2007), Departamento de Energía de EE.UU. Este nivel de utilización tendrá importantes beneficios, incluyendo una reducción sustancial del coste debido a las cantidades reducidas de platino (Pt) necesarias para una producción de pilas de combustible igual o mejorada. De hecho, una vía particularmente prometedora para la comercialización es la mejora del uso de Pt mientras que se optimiza también la estructura del electrodo para conseguir una elevada densidad de potencia específica de Pt.

[0004] Sin embargo, el hecho de que los materiales de soporte del catalizador convencional, tales como el negro de carbón Vulcan XC – 72R, tengan numerosos microporos en los que se pueden atrapar las nanopartículas de Pt, es un obstáculo para conseguir este objetivo. Esto, normalmente, da como resultado un fracaso en el establecimiento de la frontera de tres fases (TPB) entre gas, electrolitos, y el electrocatalizador de una pila de combustible. Por tanto, la fracción correspondiente de Pt no se utiliza ya que las reacciones electroquímicas no pueden producirse en estos sitios, causando de este modo una reducción en el nivel de utilización de Pt. Además, el negro de carbón puede corroerse en condiciones severas inherentes en el cátodo de la pila de combustible, dando como resultado una estabilidad celular baja y vida útil reducida.

[0005] Más recientemente, se han examinado nanotubos y nanofibras de carbono como posibles soportes del catalizador en pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFCs) ya que los nanomateriales de carbono exhiben normalmente una alta conductividad y grandes áreas de superficie específica. Adicionalmente, dichos materiales de carbono poseen una microporosidad relativamente baja y exhiben normalmente una excelente resistencia a la corrosión electroquímica.

[0006] Un proceso convencional de fabricación de capas del catalizador basadas en nanotubos de carbono y basadas en nanofibras de carbono para su uso en una (PEMFC) es la dispersión de los nanotubos de carbono (CNTs) o las nanofibras de carbono (CNFs) en un aglutinante, tal como Teflon o Nafion para formar una suspensión que se utiliza a continuación para revestir la capa de difusión de gas. Sin embargo, un problema significativo inherente en el proceso convencional, es que la adición del aglutinante durante la etapa de fabricación tiende a aislar los nanotubos de carbono en la capa del electrocatalizador, dando como resultado un pobre transporte de electrones y degradación o eliminación de la superficie activa de Pt.

[0007] KU, CHUNG – LIN describe en “*Nanotube Buckypaper Electrode for PEM Fuel Cell Applications*”, S. THESIS 2007, Universidad Estatal de Florida, que la dispersión de los buckypapers de platino o mezclados proporciona un buen rendimiento de electrodos.

## 60 RESUMEN DE LA INVENCION

[0008] En vista de los antecedentes anteriores, por lo tanto, es una característica de la presente invención proporcionar materiales de carbono basados en un conjunto membrana - electrodo (MEA) de una pila de combustible según la reivindicación 1 que supera las limitaciones descritas anteriormente. Según un aspecto de la invención, el MEA comprende una película porosa de buckypaper estratificado con nanopartículas del catalizador dispuestas en o próximas a una de las superficies del buckypaper para una estructura en gradiente adaptada. Tal y

como se utiliza en la presente, el término “buckypaper” se utiliza para referirse a un compuesto estable similar a una película que comprende una red de nanotubos de carbono de pared simple (SWNT), nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT), nanofibras de carbono (CNF), o una combinación de los mismos. El compuesto del catalizador de nanopartículas buckypaper se aplica como una capa de catalizador de MEA.

**[0009]** Una característica particular de MEA, según la invención, es la distribución del tamaño del poro en gradiente y la distribución de nanopartículas del catalizador basadas en la película de buckypaper estratificada (LBP) con al menos una primera capa y una segunda capa. La LBP puede ser fabricada con nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, o una mezcla de los mismos con poco aglutinante o sin aglutinante.

**[0010]** La microestructura de la LBP puede adaptarse ajustando los materiales de inicio y la dispersión de nanopartículas para conseguir una porosidad, un tamaño de poro, un área de la superficie y una conductividad eléctrica deseados para su uso como la capa del catalizador de MEA. Las nanopartículas del catalizador se depositan preferentemente directamente en los sitios más eficientes de la LBP para maximizar de este modo el coeficiente de reacción de tres fases. El MEA fabricado de esta manera puede tener un mayor índice de utilización del catalizador en los electrodos, puede proporcionar una mayor potencia de salida, y puede tener una resistencia mayor a la oxidación, y una vida útil más duradera, en comparación con las pilas de combustible fabricadas de manera convencional.

**[0011]** En una realización, el MEA descrito en la presente puede incluir una membrana de intercambio de protones y una estructura del catalizador en gradiente. La estructura del catalizador en gradiente puede incluir una pluralidad de nanopartículas del catalizador dispuestas en el buckypaper estratificado que puede incluir al menos una primera capa y una segunda capa. La estructura del catalizador puede incluir una estructura en gradiente de tal manera que la primera capa del buckypaper estratificado tiene una porosidad inferior con respecto a la segunda capa del buckypaper estratificado. El MEA puede tener una eficiencia de utilización del catalizador de la pluralidad de nanopartículas del catalizador de  $0,35 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{KW}$  o inferior.

**[0012]** La primera capa del buckypaper estratificado incluye una mezcla de nanotubos de carbono de pared simple (SWNTs) y nanofibras de carbono (CNFs), y la segunda capa del buckypaper estratificado puede incluir CNFs.

**[0013]** La pluralidad de nanopartículas del catalizador puede depositarse en el buckypaper estratificado después de que se haya formado el buckypaper estratificado. La pluralidad de nanopartículas del catalizador puede incluir platino (Pt). La capa del catalizador puede incluir también una resina de ácido sulfónico perfluorado depositada en el buckypaper estratificado después de que se haya formado el buckypaper estratificado.

**[0014]** Se describen con más detalle a continuación estas y otras realizaciones.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

**[0015]** Se muestran en las figuras, realizaciones que se prefieren actualmente. Sin embargo, se indica expresamente que la invención no se limita a las disposiciones e instrumentos precisos mostrados en las figuras.

La Figura 1 es un esquema de un ejemplo de pila de combustible de intercambio de protones (PEMFC), que incluye un conjunto membrana - electrodo (MEA).

Las Figuras 2 (a) – (d) son imágenes de un ejemplo de buckypaper estratificado y datos de rayos X por energía dispersiva, donde la Figura 2 (a) es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de una vista en sección transversal de un ejemplo de buckypaper estratificado; la Figura 2 (b) es un análisis de espectroscopia de rayos x por energía dispersiva (EDS) del buckypaper estratificado de la Figura 2(a); la Figura 2(c) es una imagen de la superficie de la primera capa del buckypaper estratificado de la Figura 2(a); y la Figura 2(d) es una imagen de la superficie de la segunda capa del buckypaper estratificado de la Figura 2(a).

La Figura 3 es una curva de polarización de una pila de combustible y densidad de potencia como función de densidad de corriente de un MEA con un ejemplo de estructura del catalizador en gradiente como capa de catalizador del cátodo.

La Figura 4 (a) es una curva de polarización de una pila de combustible y densidad de potencia como función de densidad de corriente de un MEA con un ejemplo de estructura del catalizador en gradiente y curvas de polarización de una pila de combustible y densidad de potencia como función de densidad de corriente de dos MEAs convencionales.

La Figura 4(b) es un gráfico del voltaje frente a la actividad de masa de los MEAs de la Figura 4(a).

La Figura 4 (c) son datos de una espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) de los MEAs de la Figura 4(a).

La Figura 5 es un gráfico de curvas de polarización en diferentes tiempos de funcionamiento para una pila de combustible con un ejemplo de MEA.

La Figura 6 (a) es una imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de un buckypaper estratificado ejemplar.

La Figura 6 (b) es una distribución de tamaño de partículas de Pt para el buckypaper estratificado ejemplar de la Figura 6 (a).

Las Figuras 7(a) y 7 (b) son gráficos de las características electroquímicas de un MEA ejemplar y un MEA convencional.

5 La Figura 8(a) son datos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) de un MEA con una estructura del catalizador en gradiente ejemplar y dos MEAs convencionales.

La Figura 8 (b) es un modelo de circuito equivalente modificado Randles – Ershler para los datos de EIS de la Figura 8(a).

## 10 DESCRIPCIÓN DETALLADA

15 **[0016]** Se describen un conjunto membrana - electrodo de nuevo diseño (MEA) para una pila de combustible con una estructura de catalizador en gradiente y un método para de fabricación del mismo. El conjunto membrana - electrodo utiliza buckypaper estratificado de nanomaterial de carbono con nanopartículas del catalizador. El buckypaper estratificado se puede fabricar con distribución de tamaño de poro en gradiente, porosidad en gradiente, concentración de electrolitos en gradiente, y / o distribución de nanopartículas del catalizador en gradiente.

20 **[0017]** Tal y como se utiliza en la presente, “nanopartícula” se refiere a una partícula con una longitud del eje principal inferior a 300 nm. La longitud del eje principal puede ser inferior a 200 nm, o inferior a 100 nm. Las nanopartículas del catalizador descritas en el presente documento pueden tener una longitud del eje principal que oscila desde 0,1 nm a 100 nm, o 0,1 nm a 50 nm, o 1 nm a 25 nm, o 1 nm a 10 nm.

25 **[0018]** La Figura 1 muestra una pila de combustible de intercambio de protones (PEMFC) ejemplar 100 para su uso en relación con el conjunto membrana - electrodo descrito en la presente. El MEA 110 puede incluir una capa del catalizador del ánodo 120, una membrana de intercambio de protones 130 y una capa del catalizador del cátodo 140. La membrana de intercambio de protones 130 sirve como aislante eléctrico que separa la capa del catalizador del ánodo 120 de la capa del catalizador del cátodo 140, a pesar de ser permeable a los protones 145. Además, el MEA 110 puede incluir una capa de difusión de gas del ánodo 150 y una capa de difusión de gas del cátodo 160. La capa del catalizador del ánodo 120 y la capa del catalizador del cátodo 140 pueden conectarse eléctricamente a un dispositivo electromecánico 170 que permite a los electrones fluir desde la capa del catalizador del ánodo 120 a través del dispositivo electromecánico 170 a la capa del catalizador del cátodo 140. Ejemplos de dispositivos electromecánicos 170 incluyen, de manera no limitante, motores, enchufes, y dispositivos de almacenamiento de energía, tales como baterías y condensadores.

35 **[0019]** En un ejemplo, el lado del ánodo 180 de la PEMFC 100 está diseñado para trasladar un gas combustible 190, tal como hidrógeno ( $H_2$ ) en contacto con la capa del catalizador del ánodo 120. El combustible utilizado 200 se dispersa a continuación desde una salida del lado del ánodo 180. El lado del cátodo 210 de la PEMFC 100 está diseñado para trasladar un oxidante 220, tal como oxígeno ( $O_2$ ) del aire en contacto con la capa del catalizador del cátodo 140. La oxidación del oxígeno en el lado del cátodo 210 produce agua y genera calor 240. La mezcla de aire y agua 230 fluye hacia el exterior del lado del cátodo 210, mientras que el exceso de calor 240 puede ser eliminado utilizando agua, aire frío, u otras técnicas de intercambio de calor. Se entenderá que a pesar de describirse una PEMFC ejemplar, existen otros diseños de PEMFCs con los que se puede utilizar el MEA descrito en la presente.

45 **[0020]** Como se muestra en la Figura 1, la capa del catalizador del ánodo 120 y la capa del catalizador del cátodo pueden disponerse en lados opuestos de la membrana de intercambio de protones 130. La capa del catalizador del ánodo 120 puede disponerse entre la capa de difusión de gas del ánodo 150 y la membrana de intercambio de protones 130. La capa del catalizador del cátodo 140 puede disponerse entre la capa de difusión de gas del cátodo 160 y la membrana de intercambio de protones 130. La capa del catalizador del ánodo 120 y la capa de difusión de gas del ánodo 150 pueden formarse por separado o de una sola pieza. La capa del catalizador del cátodo 140 y la capa de difusión de gas del cátodo 160 pueden formarse por separado o de una sola pieza.

55 **[0021]** La estructura del catalizador de MEA puede incluir nanopartículas del catalizador (por ejemplo, Pt) y electrolitos sólidos, por ejemplo, polímero, distribuidos en la capa del catalizador del cátodo 140 y / o capa del catalizador del ánodo 120 próximas a las respectivas interfaces con la membrana de intercambio de protones 130 y / o en la superficie externa de los aglomerados del catalizador para mejorar los sitios activos y reducir la resistencia del transporte de protones. Además, el MEA puede incluir pequeños aglomerados de Pt /C para facilitar que los reactivos alcancen los sitios activos.

60 **[0022]** El conjunto membrana - electrodo (MEA) descrito en la presente invención puede incluir una membrana de intercambio de protones 130 y una capa de electrodo 120 y / o 140 que incluye una estructura del catalizador en gradiente que comprende un buckypaper estratificado con una pluralidad de nanopartículas del catalizador dispuestas en el mismo. El buckypaper estratificado puede tener al menos una primera capa y una segunda capa, en el que la primera capa tiene una porosidad inferior con respecto a la segunda capa. El MEA puede tener una eficiencia de utilización del catalizador de al menos  $0,4 \text{ g}_{\text{cat}} / \text{kW}$  o inferior,  $0,35 \text{ g}_{\text{cat}} / \text{kW}$  o inferior,  $0,3 \text{ g}_{\text{cat}} / \text{kW}$  o inferior, o  $0,25 \text{ g}_{\text{cat}} / \text{kW}$  o inferior, o  $0,2 \text{ g}_{\text{cat}} / \text{kW}$  o inferior. En relación con los MEAs convencionales, el MEA según

el diseño descrito en la presente tiene una eficiencia de utilización del catalizador mejorada en los electrodos, una potencia de salida mayor, y una mejor resistencia a la oxidación, así como una vida útil más larga.

5 **[0023]** Tal y como se utiliza en la presente, el término “buckypaper” se refiere a un compuesto estable similar a una película que comprende una red de nanotubos de carbono de pared simple (SWNT), nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT), nanofibras de carbono (CNF), o una combinación de los mismos. En las realizaciones descritas en la presente, el buckypaper puede ser estabilizado principalmente por el enredo de nanotubos de pared simple flexibles y / o nanotubos de pared múltiple de pequeño diámetro alrededor de nanofibras más rígidas y más grandes y / o nanotubos de pared múltiple de diámetro más grande.

10 **[0024]** El buckypaper estratificado puede incluir al menos dos capas que se componen de diferentes nanomateriales, diferentes combinaciones de nanomateriales, o diferentes dispersiones de nanomateriales. Los nanomateriales pueden incluir al menos nanotubos o nanofibras.

15 **[0025]** Tal y como se utiliza en la presente, los términos “nanotubo de carbono” y la abreviatura “nanotubo” se refieren a estructuras de fullereno de carbono que tienen en general forma cilíndrica y normalmente tienen un peso molecular que oscila entre 840 a más de 10 millones de Daltons. Los nanotubos de carbono están disponibles comercialmente, por ejemplo, en Carbon Nanotechnologies, Inc (Houston, Tex, EE.UU), o pueden fabricarse utilizando técnicas conocidas en la técnica. Los nanotubos de pared simple pueden tener un diámetro inferior a 5 nanómetros y una longitud entre 100 – 1000 nanómetros. Los nanotubos de pared múltiple son estructuras de pared múltiple y pueden tener un diámetro que oscila entre menos de 10 nanómetros a 100 nanómetros y una longitud entre 500 nanómetros y 500 micrómetros. Las nanofibras de carbono son nanoestructuras cilíndricas con capas de grafeno dispuestas como conos, vasos o placas apiladas y pueden tener un diámetro de 50 nanómetros a 200 nanómetros y una longitud de 30 a 100 micrómetros.

25 **[0026]** Tal y como se utiliza en la presente, el término “MWNT de diámetro pequeño” se refiere a nanotubos de pared múltiple con un diámetro de 10 nm o inferior, y el término “MWNT de gran diámetro” se refiere a nanotubos de pared múltiple con un diámetro superior a 10 nm. El MWNT de diámetro pequeño puede tener un diámetro de al menos 0,1 nm.

30 **[0027]** Tal y como se utiliza en la presente “porosidad” es la relación – representada como porcentaje – del volumen de los poros o intersticios de un material o capa en el volumen total del material o capa. La porosidad de la primera capa del buckypaper estratificado puede ser al menos un 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 30 % o 40 % inferior con respecto a la porosidad de la segunda capa del buckypaper estratificado. Por ejemplo, la porosidad de la primera capa puede ser del 75 %, mientras que la porosidad de la segunda capa puede ser del 80 %, de manera que la porosidad de la primera capa es un 5 % inferior con respecto a la porosidad de la segunda capa. Ejemplos de métodos de medición de la porosidad incluyen porosimetría de intrusión de mercurio, métodos de adsorción de gas, métodos ópticos, y métodos directos.

35 **[0028]** La microestructura del buckypaper estratificado puede adaptarse ajustando los materiales de inicio y la dispersión del nanomaterial para conseguir una porosidad diana, tamaño de poro, área de la superficie y conductividad eléctrica. Por ejemplo, la estructura del catalizador en gradiente de MEA puede incluir buckypaper estratificado con al menos una primera capa y una segunda capa. La primera capa puede incluir una mezcla de nanomateriales de tamaño pequeño y de gran tamaño, en la que (i) los nanomateriales de pequeño tamaño pueden incluir nanotubos de carbono de pared simple, nanotubos de pared múltiple de pequeño diámetro, o ambos, y (ii) los nanomateriales de gran tamaño son nanofibras de carbono. La segunda capa incluye nanofibras de carbono. Además de las nanofibras de carbono, la segunda capa puede incluir asimismo nanotubos de pared simple o nanotubos de pared múltiple de gran diámetro o ambos.

40 **[0029]** Por tanto, la capa del catalizador del cátodo 140, la capa del catalizador del ánodo 120, o ambos pueden incluir un buckypaper estratificado, es decir, la estructura del catalizador en gradiente. La primera capa del buckypaper estratificado puede incluir una mezcla de nanotubos de pared simple y nanofibras de carbono y la segunda capa puede incluir nanofibras de carbono. El porcentaje de porosidad de la primera capa puede ser al menos 5 puntos porcentuales inferior, al menos 10 puntos porcentuales inferior, al menos 15 puntos porcentuales inferior, o al menos 20 puntos porcentuales inferior con respecto al porcentaje de porosidad de la segunda capa. El porcentaje de porosidad de la primera capa no puede ser superior a 40 puntos porcentuales inferior, no más de 35 puntos porcentuales inferior, o no más de 30 puntos porcentuales inferior con respecto al porcentaje de porosidad de la segunda capa. Por ejemplo, la porosidad de la primera capa puede ser de un 40 % y la porosidad de la segunda capa puede ser del 80 %, lo que significa que la porosidad de la primera capa es 40 puntos porcentuales inferior con respecto a la segunda capa.

45 **[0030]** Las nanopartículas del catalizador pueden incluir platino, hierro, nitrógeno, níquel, carbono, cobalto, cobre, paladio, rutenio, rodio, y combinaciones de los mismos. Las nanopartículas del catalizador pueden ser de platino o platino (111) o Pt<sub>3</sub>Ni (111).

**[0031]** Las nanopartículas del catalizador pueden ser distribuidas en el buckypaper estratificado de manera que un primer porcentaje en peso de nanopartículas del catalizador se dispone en la primera capa y un segundo porcentaje en peso de nanopartículas del catalizador se dispone en la segunda capa. El primer y segundo porcentajes en peso pueden ser calculados por cualquier medio adecuado. Por ejemplo, el primer porcentaje en peso puede ser el peso de nanopartículas del catalizador dispuestas en la primera capa dividido por el peso total de la primera capa del buckypaper. El primer porcentaje en peso de nanopartículas del catalizador puede ser al menos un 5 % en peso, un 10 % en peso, un 15 % en peso, un 20 % en peso, un 30 % peso, o un 40 % en peso superior (por porcentaje en peso) con respecto al segundo porcentaje en peso. Este valor se puede medir utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{(primer \% en peso - segundo \% en peso) / (primer \% en peso + segundo \% en peso) * 100 \%}$$

Por tanto, si el primer porcentaje en peso es un 5 % en peso y el segundo porcentaje en peso es un 2,5 % en peso, el primer porcentaje en peso es un 33,3 % en peso superior ( $100 \% * (5 - 2,5) / (5 + 2,5)$ ) con respecto al segundo porcentaje en peso.

**[0032]** El MEA puede incluir Pt como la pluralidad de nanopartículas del catalizador dispuestas en el buckypaper estratificado (Pt / LBP) de las capas del catalizador del ánodo o cátodo 120 y 140, respectivamente. La Figura 2 muestra imágenes de un ejemplo de estructura de catalizador en gradiente de Pt / LBP en el que la primera capa incluye SWNTs y CNFs y la segunda capa incluye sólo CNFs. La Figura 2(a) es una imagen de SEM de LBP que muestra la primera capa fina (~ 5 µm) de la izquierda con una porosidad y tamaño de poro medio inferior en comparación con la segunda capa de la derecha. La Figura 2 (b) es un análisis de EDS de Pt / LBP que muestra la distribución de la densidad de Pt. La mayor parte de las nanopartículas de Pt se depositan en la superficie de la red de SWNTs / CNFs en la primera capa mediante un proceso de revestimiento. La Figura 2 (c) es una imagen de la superficie de la primera capa (mezcla de SWNT / CNF), que muestra una gran cantidad de nanopartículas de Pt depositadas en la superficie, mientras que la Figura 2(d) es una imagen de la superficie de la segunda capa (CNF) que muestra menos nanopartículas de Pt depositadas en la superficie.

**[0033]** Las estructuras del catalizador en gradiente de las capas del catalizador del ánodo y cátodo 120 y 140 pueden incluir también un catalizador sólido tal como ionómeros. Ejemplos de ionómeros incluyen resina de ácido sulfónico perfluorado. El catalizador sólido puede ser aplicado después de que se haya formado el buckypaper estratificado con la pluralidad de las nanopartículas del catalizador. La resina de ácido sulfónico perfluorado puede distribuirse también con un gradiente de concentración a lo largo del grosor del buckypaper estratificado. Se ha determinado que el mantenimiento de una relación de carga de electrolito y catalizador adecuados puede ser una cuestión clave para alcanzar una mejor utilización del catalizador. En consecuencia, la primera capa de LBP puede estar enriquecida en nanopartículas del catalizador y resina de ácido sulfónico perfluorado y la segunda capa de LBP puede tener concentraciones inferiores de nanopartículas del catalizador y resina de ácido sulfónico perfluorado. Las resinas de ácido sulfónico perfluorado útiles en los MEAs descritos en la presente incluyen aquellas vendidas por E. I. Du Pont De Nemours and Company bajo la marca NAFION, aquellas vendidas por Dow Chemical bajo la marca DOW, aquellas vendidas por Asahi Glass bajo la marca FLEMION, aquellas vendidas por Asahi Chemical bajo la marca ACIPLEX, o cualquier otro sustituto adecuado de resina de ácido sulfónico perfluorado.

**[0034]** El MEA puede incluir un miembro de intercambio de protones 130, una estructura del catalizador en gradiente 120 y / o 140, una capa de difusión de gas (GDL) 150 y / o 160. La(s) estructura(s) del catalizador en gradiente puede(n) incluir una pluralidad de nanopartículas del catalizador dispuestas en buckypaper estratificado en el que el buckypaper estratificado tiene al menos una primera capa y una segunda capa, la primera capa puede tener una porosidad inferior con respecto a la segunda capa, y el MEA puede tener una eficiencia de utilización del catalizador de al menos 0,3 g<sub>cat</sub> / kW o inferior. La estructura del catalizador en gradiente 120 y / o 140 puede orientarse de manera que la primera capa del buckypaper estratificado 120 y / o 140 se pone en contacto con la membrana de intercambio de protones 130 y la segunda capa del buckypaper estratificado se pone en contacto con la capa de difusión de gas 150 y / o 160.

**[0035]** El conjunto membrana - electrodo puede incorporar la estructura del catalizador en gradiente como cátodo, ánodo, o ambos. Preferentemente, el MEA incluye la estructura del catalizador en gradiente descrita en la presente como al menos una capa del cátodo.

**[0036]** Las ventajas de la estructura del catalizador en gradiente descrita en la presente incluyen: (1) las nanopartículas del catalizador se encuentran en la superficie externa más accesible del buckypaper estratificado para maximizar la eficiencia de utilización del catalizador; (2) el tamaño de poro de la estructura del catalizador en gradiente oscila en general desde un tamaño meso - a macro, lo que permite la cobertura eficaz de los electrolitos de resina de ácido sulfónico perfluorado que facilitan la maximización de la frontera de tres fases en la que tiene lugar la reacción electroquímica; y (3) la red porosa de nanomaterial bien conectada puede garantizar una vía de transferencia de masa y carga. Inesperadamente, se ha descubierto que la estructura del catalizador en gradiente no uniforme, es decir, gradiente, distribución de nanopartículas del catalizador, distribución de la porosidad y electrolito sólido, por ejemplo, resina de ácido sulfónico perfluorado, puede mejorar enormemente el rendimiento de la pila y la eficiencia de utilización del catalizador.

5 [0037] Aunque no sea necesario para la práctica de la invención, se cree que se producen los beneficios mencionados anteriormente, al menos en parte, ya que en la interfaz entre la primera capa de la estructura del catalizador en gradiente de la(s) capa(s) del catalizador 120 y / o 140 y la membrana de intercambio de protones 130, la mayoría de las nanopartículas del catalizador se distribuyen próximas a la membrana de intercambio de protones 130 dando como resultado una vía abreviada de migración de protones para acceder al catalizador. Un electrolito sólido mayor, por ejemplo, la carga de resina de ácido sulfónico perfluorado también aumenta el área de contacto entre las fases de electrolito en los dos medios. La limitación del transporte de protones del protón se mejora de ese modo en ambas vías. Además, en la interfaz entre la segunda capa de la capa del catalizador en gradiente 120 y / o 140 y la capa de difusión de gas 150 y / o 160, respectivamente, los poros más grandes y la carga de electrolito sólido inferior disminuyen la probabilidad de un bloqueo de los poros por el electrolito sólido. Esto facilita la difusión de gas y la eliminación de agua a través de la capa de difusión de gas 150 y / o 160. Otra ventaja es que la buena estabilidad química de la primera capa, por ejemplo, una capa de CNT / CNF puede mejorar enormemente la resistencia a la corrosión del electrodo, dando como resultado un electrodo estable.

15 [0038] Una característica inesperada de los MEAs 110 descrita en la presente es que estos exhiben una mayor utilización del catalizador dispuesto en el buckypaper estratificado del cátodo en gradiente y / o capa del catalizador en gradiente 140 y / o 120. Dos mediciones de la eficiencia del catalizador de interés incluyen (i) la eficiencia de utilización del área de la superficie, y (ii) la eficiencia de utilización del catalizador. La eficiencia de utilización del área de la superficie de las nanopartículas del catalizador de la capa del catalizador descrita puede ser al menos del 60 %, o al menos el 65 %, o al menos el 70 %, o al menos el 75 %, o al menos el 80 %, o al menos el 85 %. La eficiencia de utilización del catalizador de las nanopartículas del catalizador de la capa del catalizador descrita en la presente puede ser 0,50 gPt / kW o inferior, o 0,45 gPt / kW o inferior, o 0,40 gPt / kW o inferior, o 0,35 gPt / kW o inferior, o 0,30 gPt / kW o inferior, 0,25 gPt / kW o inferior, o 0,20 gPt / kW o inferior.

25 [0039] Como se utiliza en la presente, la "eficiencia de utilización del catalizador" se calcula como el cociente de la carga del catalizador dividido por la potencia de salida de la pila a 0,65 V en un MEA con una temperatura de 80 °C con una contrapresión de 20 psi para gases combustibles y oxidantes.

30 [0040] Como se utiliza en la presente, la "eficiencia de utilización del área de la superficie" se calcula como el cociente del área superficial electroquímica (ECSA), como se calcula por la Fórmula (1), *infra*, dividido por el área de superficie real, como se calcula por la Fórmula (2), *infra*. La Fórmula (1) es la fórmula de Scherrer, como se muestra a continuación:

35 
$$D(\text{nm}) = \frac{0,9 \lambda}{B_{1/2} \cos \theta} \quad (1)$$

40 donde D es el tamaño medio de las partículas de Pt,  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos X (línea K $\alpha$  del Cu en  $\lambda$  1.542Å),  $B_{1/2}$  es la anchura media del pico para Pt (111) en radianes, y  $\theta$  es el ángulo correspondiente al pico (111). El área de superficie real de Pt puede calcularse asumiendo que todas las partículas tienen forma esférica uniforme con la siguiente ecuación:

45 
$$SA = \frac{\text{área de superficie}}{\text{masa}} = \frac{\pi D^2}{\frac{1}{6} \pi D^3 \rho} = \frac{6}{\rho D} \quad (2)$$

50 donde  $\rho$  es la densidad de masa de Pt (21,4 g cm<sup>-3</sup>) y D es el diámetro medio de las partículas de Pt en el catalizador.

55 [0041] La invención también se dirige a un método de fabricación de un conjunto membrana - electrodo de una pila de combustible. El método puede incluir la producción de una estructura de catalizador en gradiente formando un buckypaper estratificado y después se deposita una pluralidad de nanopartículas del catalizador en el buckypaper estratificado. El buckypaper estratificado puede incluir al menos una primera capa y una segunda capa y la primera capa puede tener una porosidad inferior con respecto a la segunda capa.

60 [0042] El buckypaper estratificado puede incluir nanomateriales, tales como SWNTs, MWNTs, CNFs o mezclas de los mismos. La primera capa puede incluir una mezcla de nanomateriales de tamaño pequeño y nanomateriales de gran tamaño y la segunda capa puede incluir nanomateriales de gran tamaño, como se ha descrito anteriormente. La pluralidad de nanopartículas del catalizador puede depositarse en el buckypaper estratificado utilizando diversas técnicas incluyendo, de manera no limitante, deposición electroquímica, deposición por pulverización, deposición supercrítica, y reducción química.

65 [0043] La estructura del catalizador en gradiente puede ser formada depositando una pluralidad de nanopartículas del catalizador en el buckypaper estratificado después de que se haya formado el buckypaper estratificado. El buckypaper estratificado puede formarse utilizando menos de 1 % en peso de aglutinante, tal como TEFLON o

NAFION, o menos del 0,5 % en peso, o menos del 0,25 % en peso, o menos del 0,1 % en peso. Depositando las nanopartículas del catalizador después de que se haya formado el buckypaper estratificado con un aglutinante mínimo, las nanopartículas del catalizador pueden depositarse directamente en la mayoría de los sitios más eficaces directamente en el buckypaper estratificado maximizando el coeficiente de reacción de tres fases. Como se utiliza en la presente, “aglutinante” se utiliza para referirse a compuestos y composiciones utilizados para crear adherencia entre los nanofilamentos que forman el buckypaper que se añaden durante la formación del buckypaper. Ejemplos de aglutinantes incluyen polímeros perfluorados, tales como los vendidos por E. I. Du Pont De Nemours and Company bajo la marca TEFLON, y resinas de ácido sulfónico perfluorado, tales como las vendidas por E. I. Du Pont De Nemours and Company bajo la marca NAFION.

**[0044]** Una vez formada, la estructura de catalizador en gradiente puede incorporarse al conjunto de intercambio de membrana 110. Por ejemplo, la capa de catalizador del ánodo 120, la capa del catalizador del cátodo, 140, o ambas, pueden prensarse sobre la membrana de intercambio de protones 130. Un electrolito sólido, tal como NAFION, puede aplicarse a la(s) estructura(s) del catalizador en gradiente 120 y 140 y / o la membrana de intercambio de protones 130 antes o después de combinar los componentes en el conjunto de intercambio de membrana 110. Cuando se aplica a la(s) estructura(s) 120 y / o 140 después de la formación del buckypaper estratificado, el electrolito sólido, por ejemplo, una resina de ácido sulfónico perfluorado sirve para mejorar la conductividad de los protones de las nanopartículas del catalizador de la capa del catalizador del ánodo 120 a través de la membrana de intercambio de protones 130 a la capa del catalizador del cátodo 140. Inesperadamente, la incorporación del electrolito sólido en este punto del proceso permite una eficiencia de utilización del área de superficie (% de utilización) y una eficiencia de utilización del catalizador ( $g_{cat} / kW$ ) básicamente mayores.

#### EJEMPLOS

##### *Ejemplo 1*

**[0045]** Se preparó un ejemplo de estructura de catalizador en gradiente filtrando un 25 % en peso de SWNT, un 75 % en peso de suspensión de CNF y una suspensión de CNF secuencialmente al vacío total. Como muestra la Figura 2(a), los CNFs se enredan al azar formando una segunda capa altamente porosa con una porosidad del 90,8 % y un tamaño medio de poro de 85 nm, mientras que los poros más pequeños se forman en la capa SWNT / CNF añadiendo un 25 % en peso de SWNTs de tamaño fino. Como resultado, la primera capa de SWNT / CNF tiene un área de superficie ( $105 \text{ m}^2 / \text{g}$ ) superior con respecto a la de la capa de CNF ( $24 \text{ m}^2 / \text{g}$ ) debido a la alta relación de aspecto de SWNT. Después de depositar Pt en el buckypaper estratificado por deposición electroquímica, el análisis de EDS de la Figura 2(b) mostró una distribución en gradiente de Pt con más del 70 % de Pt distribuido en la primera capa de SWNT / CNF de 7 micras de grosor. Como muestran las Figuras 2 (c) y 2 (d), se depositó una gran cantidad de Pt en la superficie de la primera capa de SWNT / CNF mientras que se depositó un menor número de nanopartículas de Pt en la superficie de la segunda capa de CNF. Por tanto, la Figura 2 proporciona una indicación cualitativa y cuantitativa de cómo se distribuye Pt en el buckypaper estratificado ya que la distribución de Pt es bastante uniforme dentro de cada capa. Las imágenes de la morfología de la superficie muestran que el Pt prefiere crecer en la superficie de SWNT en lugar de CNF. Se cree que esto se debe a que los SWNTs tienen un área de superficie mayor y más defectos en la superficie, dando como resultado más sitios de anclaje para la nucleación de Pt. Sin embargo, en comparación con los métodos de reducción química para la deposición de Pt, la deposición electroquímica da como resultado partículas relativamente grandes (media d: 5,4 nm) con aglomeración obvia.

**[0046]** Antes de aplicarse al MEA, el Pt / LBP se impregnó con solución de Nafion al 5 % al vacío seguido de secado a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  para introducir la fase de conducción de protones. Puesto que la carga de Nafion se estima como  $\sim 0,2 \text{ g} / \text{cm}^3$  en el buckypaper estratificado y  $0,29 \text{ g} / \text{cm}^3$  en un buckypaper de SWNT / CNF de capa única convencional (1:3 peso / peso) con la misma condición de preparación, se cree que la distribución del gradiente de Nafion ocurre a lo largo del grosor del buckypaper con más Nafion ubicado en la capa de SWNT / CNF debido a los poros más pequeños que facilitan la adsorción de la solución de Nafion por el efecto de la fuerza capilar.

**[0047]** Mediante la aplicación de la estructura del catalizador en gradiente de Pt / LBP descrita en la presente como capa del catalizador del cátodo, un ejemplo de MEA exhibió un rendimiento excelente con una carga de Pt relativamente baja. Como se demostró en la Figura 3, el rendimiento y la carga de Pt pueden producir al menos una potencia nominal de  $0,88 \text{ W} / \text{cm}^2$  (en  $0,65 \text{ V}$ ) con una carga de Pt del cátodo de  $0,11 \text{ mg} / \text{cm}^2$ . La utilización total de Pt que se aproxima o excede a los objetivos para el 2015 del DOE fue de  $0,18 \text{ gPt} / \text{kW}$  (cátodo y ánodo).

##### *Ejemplo 2*

**[0048]** El Pt / LBP con estructura en gradiente adaptada ha demostrado una utilización y estabilidad de Pt prometedoras de apoyos a pesar del gran tamaño relativo de las partículas de Pt. Teniendo en cuenta la mejora insignificante de la actividad de la reacción de reducción de oxígeno anódico (ORR) utilizando Pt / LBP, se cree que este elevado rendimiento de la pila da como resultado la microestructura inventiva de la estructura del catalizador en gradiente. Para evaluar el efecto de la microestructura en el rendimiento de la pila de combustible, se compararon dos MEAs de buckypaper de capa única convencional desde el punto de vista de su curva de polarización e impedancia electroquímica (EIS). Los buckypapers convencionales constan de la mezcla de SWNT y CNF en una



relación en peso de 1:3 (descrita como SF13) o 1:9 (descrita como SF19) con un grosor de 14  $\mu\text{m}$ . El Pt se depositó en cada uno de los buckypapers convencionales y se depositó el buckypaper estratificado de Pt / LBP en las mismas condiciones, por consiguiente, cada uno tenía casi el mismo tamaño de nanopartículas del catalizador. Se impregnó Nafion en los buckypapers convencionales y el buckypaper estratificado de Pt / LBP en las mismas condiciones; no obstante, la carga de Nafion varió debido a las diferencias en la estructura de poro de los buckypapers.

**[0049]** Como se muestra en la Figura 4(a), la limitación de transporte de masa en la curva de polarización del MEA basado en SF13 fue más significativa en la región intermedia ( $> 0,5 \text{ A} / \text{cm}^2$ ). La Figura 4(c) muestra un arco de impedancia que se produce en la región de baja frecuencia en el espectro del MEA basado en SF13, lo que indica una pronunciada resistencia de difusión de gas, que se debe al bloqueo de los poros por Nafion que restringe el transporte de oxígeno y la eliminación de agua. No se encontró la misma limitación de transporte de masa en el MEA basado en Pt / LBP, a pesar de que el bloqueo de los poros puede haberse producido en la primera capa de SWNT / CNF del buckypaper estratificado. Esto se debe a la segunda capa de CNF altamente porosa en la que los poros grandes no son bloqueados fácilmente por Nafion que facilita la difusión de gas y la eliminación de agua.

**[0050]** Como muestra la Figura 4(b), entre las tres estructuras del catalizador, Pt / LBP mostró la resistencia de transferencia de carga más baja ( $R_{CT}$ ) y la actividad de masa con un sobrepotencial elevado, lo que significa que se crearon los sitios más activos por unidad de ORR (interfaz entre Pt e ionómero percolado). La distribución del gradiente de las nanopartículas del catalizador contribuye a la actividad de la masa relativamente alta en Pt / LBP, ya que la mayoría de nanopartículas del catalizador se disponen en la primera capa fina de SWNT / CNF del buckypaper estratificado, que se aproxima o se pone en contacto con la membrana de intercambio de protones. Esto reduce enormemente la posibilidad de que las nanopartículas del catalizador estén fuera del alcance de los protones (resistencia iónica). Por tanto, las limitaciones de transporte de protones y reactivos en la estructura del catalizador de Pt / LBP se mejoran de forma inesperada por la microestructura inventiva con clasificación funcional de la porosidad, la concentración del catalizador y la densidad del electrolito dan como resultado la eficiencia del catalizador notable.

#### Ejemplo 3

**[0051]** En W. Zhu et al., *Durability Study on SWNT / Nanofiber Buckypaper Catalyst Support for PEMFCs*, Journal of the Electrochemical Society (2009), un buckypaper de SWNT / CNF con nanopartículas del catalizador de Pt demostró buena durabilidad en una prueba de degradación acelerada en un entorno simulado del cátodo de una pila de combustible de PEM. Se cree que la buena durabilidad se debe a la elevada resistencia de corrosión que da como resultado el alto grado de grafitización de los CNFs. Posteriormente, la durabilidad del soporte del catalizador para el MEA basado en Pt / LBP descrito en la presente se evaluó de acuerdo al protocolo de ensayo del DOE establecido en el Programa plurianual de investigación, desarrollo tecnológico, desarrollo y plan de demostración de pilas de combustible e hidrógeno (2007), Departamento de Energía de EE.UU. La Figura 5 muestra las curvas de polarización en diferentes intervalos de tiempo durante la prueba de durabilidad de 200 horas. La actividad de la masa medida a 900 mV perdió sólo el 57,6 % de la actividad inicial después de las 200 horas de funcionamiento, que es mucho mejor que la obtenida en el Pt / C convencional (pérdida del 90 % de la actividad inicial) y se aproxima al objetivo de 2015 del DOE ( $\leq$  pérdida del 60 % de la actividad inicial). Este resultado indica que la estructura del catalizador en gradiente es un buen candidato potencial para el soporte del catalizador para alcanzar un electrodo altamente estable con eficiencia excepcional del catalizador.

#### Ejemplo 4

##### Preparación y caracterización del buckypaper estratificado (LBP)

**[0052]** Se adquirieron de Carbon Nanotechnologies Inc. SWNTs de 0,8 – 1,2 nm de diámetro y 100 – 1000 nm de longitud. Se produjeron CNFs de 100 – 200 nm de diámetro y 30 – 100  $\mu\text{m}$  de longitud de Applied Sciences Inc utilizando un método de deposición química de vapor (CVD) seguido por un tratamiento de alta temperatura a 3.000  $^{\circ}\text{C}$ . Todos los materiales se utilizaron tal como se recibieron sin purificación adicional.

**[0053]** El buckypaper estratificado se produjo utilizando un método de filtración al vacío. Normalmente, se sometió a ultrasonidos una mezcla de 10 miligramos de SWNTs y CNFs (p / p 1:3) en 500 mL de N, N – Dimetilformamida (Aldrich) durante 30 minutos para conseguir una suspensión homogénea. Se preparó además una suspensión que contiene sólo 10 mg de CNF. Las suspensiones de SWNT / CNF y CNF se filtraron después secuencialmente a través de una membrana de nailon (Miliporo, 0,45  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro) al vacío. Después del secado, se peló una capa de película fina a partir de la membrana de filtro para producir un buckypaper estratificado con una primera capa de SWNT / CNF y una segunda capa de CNF. Se prepararon también de la misma forma buckypapers de capa única filtrando sólo un tipo de suspensión. Se realizaron análisis de superficie en el buckypaper de capa única. Se utilizó Tristar 3000 (Micromeritics) para caracterizar las áreas de superficie de Brunauer – Emmett – Teller (BET) utilizando un método de adsorción de nitrógeno. Se realizó porosimetría de intrusión de mercurio por Micromeritics Corp. utilizando un sistema AutoPore 9520 para determinar la distribución del tamaño de poro.

##### Preparación y caracterización de Pt / LBP

[0054] Las nanopartículas de Pt se depositaron en el buckypaper estratificado utilizando una técnica de electrodeposición de pulso a partir de una solución de mezcla de 10 mM de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M, y etilenglicol 0,5 M con burbujeo de  $\text{N}_2$ . El electrodo de trabajo del buckypaper en blanco se cargó en un soporte de muestra acoplado con un papel de fibra de carbono hidrófobo como un colector de corriente. Se utilizó un electrodo de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia y la malla de Pt como el electrodo contador. El tamaño electrodepositado del buckypaper fue de  $5 \text{ cm}^2$  y el buckypaper extendido en el tamaño de ventana del soporte de muestra se expuso al electrolito. La potencia aplicada aumentó de 0,3 V a -0,35 V (contra SCE) con un ancho de pulso de 4 segundos y un ciclo de trabajo de pulso del 25 %. El pulso se repitió hasta que se alcanzó la carga de Pt deseada. La carga de Pt se determinó pesando la diferencia de masa antes y después de la deposición.

[0055] La superficie y la morfología de la sección transversal de Pt / LBP se caracterizó utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM, JEOL JSM 7401F). La muestra de sección transversal se preparó mediante una fresadora de triple haz de iones (Leica EM TIC020). El mapeo elemental de platino se realizó en la sección transversal de Pt / LBP por un espectrómetro de rayos X por energía dispersiva (EDS) unido al microscopio JSM 7401F. Las morfologías detalladas de Pt se caracterizaron utilizando un microscopio electrónico de transmisión (TEM, JEM – 2010, JEOL). La Figura 6(a) muestra una imagen de TEM de Pt / LBP. La Figura 6(b) muestra las distribuciones de tamaño de Pt, que se obtienen a partir de la imagen de TEM analizando 150 partículas seleccionadas al azar.

[0056] El área de superficie electroquímica de los catalizadores de Pt / LBP se caracterizó utilizando voltametría cíclica (CV) en una pila de un compartimento de tres electrodos. Para preparar el electrodo de trabajo, se puso una pieza de Pt / LBP en la parte superior de un electrodo de carbono vítreo (GC) ( $0,196 \text{ cm}^2$ ) utilizando una gota de solución de Nafion al 0,5 %. La solución de electrolito fue  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M, que se desgasifica completamente mediante el burbujeo del gas  $\text{N}_2$  durante 30 minutos. Se mantuvo una atmósfera de  $\text{N}_2$  sobre la solución durante la prueba. El potencial osciló entre - 0,25 V a 1,1 V (contra SCE) a una velocidad de barrido de 50 mV / s). Las actividades de reacción de reducción de oxígeno (ORR) de Pt / LBP se midieron mediante un electrodo de disco rotatorio (RDE) en  $\text{HClO}_4$  0,1 M saturado en  $\text{O}_2$  a temperatura ambiente. Los voltamogramas lineales se registraron en un intervalo de 0 - 0,75 V (contra SCE) a una velocidad de barrido de 10 mV / s con velocidad de rotación entre 400 y 1600 rpm.

#### Fabricación y caracterización del conjunto membrana - electrodo (MEA)

[0057] Se utilizó una estructura de dos capas como capa de difusión de gas en ambos lados del cátodo y ánodo. Se teflonó el papel de carbono de la capa externa (30 % en peso de teflón en cátodo, 10 % en peso en ánodo) (TGPH – 090, Toray). La capa interna (entre el papel de carbono y la capa del catalizador) se preparó mediante pulverización de una mezcla de isopropanol de negro de carbón (Vulcan XC – 72, Cabot) y un 30 % en peso o 10 % en peso de emulsión de Teflon (Aldrich) en el papel de carbono, que se sinterizó a continuación a 340 °C durante 1 hora. Se preparó una capa del catalizador del ánodo por un proceso de tintado convencional. La cantidad apropiada del catalizador de Pt / C (20 % de Pt en Vulcan XC – 72, E – Tek) se mezcló con Nafion al 10 % en peso en isopropanol y se pulverizó por el aire entre GDL para constituir la capa del catalizador del ánodo con una carga de Pt de  $0,05 \text{ mg} / \text{cm}^2$ . Una capa fina de solución de Nafion ( $0,5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ ) se pulverizó a continuación en la superficie de la capa del catalizador del ánodo. Pt / LBP se impregnó con solución de Nafion al 5 % (Aldrich) al vacío. Después del secado a 80 °C, el Pt / LBP se colocó en el GDL del cátodo para servir como una capa del catalizador en la que se expuso el lado seleccionado del buckypaper estratificado, es decir, la capa SWNT / CNF. El conjunto membrana - electrodo se formó finalmente intercalando la membrana de electrolito (Nafion 212, DuPont) entre el ánodo y el cátodo y se prensaron en caliente a 130 °C durante 3 minutos a  $30 \text{ kg} / \text{cm}^2$  de presión. El MEA funcionó por un sistema de prueba de pila de combustible (Fuel Cell Technologies) con gas  $\text{H}_2$  humidificado como el combustible y el gas  $\text{O}_2$  humidificado como el oxidante. La temperatura de la pila de combustible fue de 80 °C, la temperatura del humidificador  $\text{H}_2 / \text{O}_2$  fue de 80 / 80 °C y la contrapresión fue de 20 psi en ambos lados de la pila de combustible. La velocidad de flujo se fijó en un nivel estequiométrico de 2 para hidrógeno y 3 para oxígeno. El rendimiento de la pila se registró por la carga electrónica ensamblada en el sistema de prueba. Los espectros de impedancia electroquímica para las reacciones catódicas se midieron utilizando una estación de trabajo electroquímica Solartron 1280B (Solartron) en un rango de frecuencia de 0,1 Hz a 10 KHz en modo galvanostático. El ánodo se utilizó como electrodo de referencia.

#### Ensayo de durabilidad del soporte del catalizador

[0058] La prueba de esfuerzo acelerado de Pt / LBP se realizó en un MEA a 95 °C con alimentación de hidrógeno y nitrógeno en el ánodo y cátodo, respectivamente. La humedad relativa (HR) del gas oxidante  $\text{O}_2$  y el gas de combustible  $\text{H}_2$  se estableció al 80 % y la contrapresión se mantuvo a 20 psi en ambos lados de la pila de combustible. El voltaje de la pila de combustible se mantuvo a 1,2 V durante 200 horas utilizando un potencióstato (Solartron 1280B). Las curvas de polarización se registraron cada 24 horas a 80 °C mediante el protocolo del DOE descrito anteriormente.

#### Caracterización electroquímica de Pt / LBP

[0059] El área superficial electroquímica (ECSA) de Pt / LBP se obtuvo mediante la integración del pico de adsorción de H<sub>2</sub> en la región de hidrógeno (- 0,2 a 0,15 V contra SCE) del voltamograma cíclico, como muestra la Figura 7(a) con la sustracción de la corriente debido a la carga de capa doble. El ECSA calculado del electrocatalizador de Pt / LBP fue de 56,0 m<sup>2</sup>/g que es inferior a la alcanzada con el Pt / C comercial (70,1 m<sup>2</sup>/g) debido a las partículas de Pt relativamente grandes en el Pt / LBP en comparación con el tamaño medio de Pt de 2,2 nm en Pt / C. En consecuencia, la Figura 7(b) muestra la medición de RDE, con un límite de corriente inferior para el catalizador de Pt / LBP con respecto al catalizador de Pt / C, lo que indica una actividad catalítica menor hacia ORR. Sin embargo, la utilización del catalizador en el electrodo de Pt / LBP fue relativamente elevada considerando el gran tamaño de partícula de Pt.

### Análisis de impedancia

[0060] Los espectros de impedancia se analizaron cuantitativamente en base a un método no lineal mínimos cuadrados complejos (CNLS) de los datos experimentales en un modelo de circuito equivalente de Randles – Ershler empleando un programa de ajuste (Z – Plot para Windows, Scribner Associates). El modelo de circuito equivalente se muestra en la Figura 8 (b), en el que R<sub>Ω</sub> representa la resistencia óhmica, R<sub>CT</sub> representa la resistencia de transferencia de carga, y W<sub>S</sub> representa la impedancia de longitud finita de Warburg. La capacitancia de capa doble convencional se sustituye por un elemento de fase constante (CPE) para contar el electrodo no homogéneo. L es la pseudo – inductancia asociada a los efectos producidos por las placas colectoras, hilo conductor, y otros compuestos metálicos de los kits de prueba para pilas. La impedancia de longitud finita de Warburg se expresa como

$$Z_W(\omega) = Z_W(0) [\tanh(js)^{1/2} / (js)^{1/2}], \quad (3)$$

donde  $s = j^2 (\omega / D)$ ,  $j = (-1)^{1/2}$  e  $l$  y  $D$  son la longitud y coeficiente de difusión, respectivamente.  $Z_W(0)$  es la resistencia de transporte de masa que es el valor de  $Z_W(\omega)$  cuando  $\omega \rightarrow 0$ . La Figura 8 (a) muestra la medición de los datos de EIS para los MEAs basados en Pt / LBP, Pt / SF13 y Pt / SF19 presentados por los símbolos y los datos de ajuste presentados por las líneas sólidas.

[0061] Las resistencias de transferencia de carga de RCT obtenidas a partir de los procesos de ajuste son 0,15 Ω cm<sup>2</sup>, 0,19 Ω cm<sup>2</sup>, y 0,21 Ω cm<sup>2</sup> para el electrodo Pt / LBP, Pt / SF13 y Pt / SF19, respectivamente. Las resistencias del transporte de masa en Pt / LBP y Pt / SF19 son insignificantes (< 10<sup>-9</sup> Ω cm<sup>2</sup>) debido a la existencia de grandes poros. Por el contrario, la resistencia de transporte de masa es de 0,039 Ω cm<sup>2</sup> para el soporte de catalizador SF13 ya que los poros relativamente pequeños y la elevada carga de ionómero da como resultado un problema en la difusión de oxígeno.

**Reivindicaciones**

1. Un conjunto membrana - electrodo (110) de una pila de combustible (100) que comprende:
  - 5 una membrana de intercambio de protones (130); y
  - una estructura del catalizador en gradiente (120 o 140) que comprende una pluralidad de nanopartículas del catalizador dispuestas en buckypaper estratificado, en el que el buckypaper estratificado comprende al menos una primera capa y una segunda capa, en el que la primera capa tiene una porosidad inferior con respecto a la segunda capa, y
  - 10 en el que un primer porcentaje en peso de la pluralidad de nanopartículas del catalizador se dispone en la primera capa y un segundo porcentaje en peso de la pluralidad de nanopartículas del catalizador se dispone en la segunda capa, en el que el primer porcentaje en peso es superior a al menos un 5 % en peso con respecto al segundo porcentaje en peso, **caracterizado porque** la primera capa comprende una mezcla de:
    - 15 (i) al menos nanotubos de carbono de pared simple, nanotubos de pared múltiple de diámetro pequeño, o ambos; y
    - (ii) nanofibras de carbono;
    - 20 y en el que la segunda capa comprende nanofibras de carbono.
2. El conjunto membrana - electrodo (110) según la reivindicación 1, en el que la pluralidad de las nanopartículas del catalizador comprende un elemento seleccionado entre platino, hierro, nitrógeno, níquel, carbono, cobalto, cobre, paladio, rutenio, rodio y combinaciones de los mismos.
- 25 3. El conjunto membrana - electrodo (110) según la reivindicación 1, en el que la estructura del catalizador en gradiente (120 o 140) comprende además resinas de ácido sulfónico perfluorado.
4. El conjunto membrana - electrodo (110) según la reivindicación 1, en el que la estructura del catalizador en gradiente (120 o 140) es una capa del catalizador del cátodo (140).
- 30 5. Una pila de combustible de membrana de intercambio de protones (100) que comprende:
  - el conjunto de intercambio de membrana (110) según la reivindicación 1, en el que la estructura del catalizador en gradiente (120 o 140) es una capa de catalizador del cátodo (140); y
  - 35 una capa de catalizador del ánodo (120);
  - en el que la membrana de intercambio de protones (130) se dispone entre la capa de catalizador del cátodo (140) y la capa de catalizador del ánodo (120).
- 40 6. La pila de combustible de membrana de intercambio de protones (100) según la reivindicación 5, en la que la capa del catalizador del cátodo (140) se forma depositando la pluralidad de nanopartículas del catalizador en el buckypaper estratificado después de que se haya formado el buckypaper estratificado.
- 45 7. La pila de combustible de membrana de intercambio de protones (100) según la reivindicación 5, en la que la capa del catalizador del cátodo (140) comprende además una resina de ácido sulfónico perfluorado, en la que la resina de ácido sulfónico perfluorado se aplica después de que se haya formado el buckypaper estratificado.
- 50 8. La pila de combustible de membrana de intercambio de protones (100) según la reivindicación 5, comprende además una capa de difusión de gas del cátodo (160), en la que la capa de catalizador del cátodo (140) está orientada de manera que la primera capa del buckypaper estratificado se pone en contacto con la membrana de intercambio de protones (130) y la segunda capa de buckypaper estratificado se pone en contacto con la capa de difusión de gas del cátodo (160).
- 55 9. Un método de fabricación de una capa de catalizador (120 o 140) de una pila de combustible, el método comprende:
  - producir una estructura del catalizador en gradiente, dicha etapa de producción comprende:
    - 60 formar el buckypaper estratificado, en el que el buckypaper estratificado comprende al menos una primera capa y una segunda capa y en el que la primera capa tiene una porosidad inferior con respecto a la segunda capa; y
    - depositar una pluralidad de nanopartículas del catalizador en el buckypaper estratificado, **caracterizado porque** la primera capa comprende una mezcla de:
      - 65 (i) al menos un nanotubo de carbono de pared simple, un nanotubo de pared múltiple de diámetro pequeño, o ambos; y

(ii) nanofibras de carbono;

y en la que la segunda capa comprende nanofibras de carbono.

5

10. El conjunto membrana - electrodo (110) según la reivindicación 1, la pila de combustible de membrana de intercambio de protones (100) según la reivindicación 5 o el método según la reivindicación 9, en el que la eficiencia de utilización del catalizador de dicha pluralidad de nanopartículas del catalizador es de  $\leq 0,35$  g<sub>cat</sub> / kW.

10

11. El conjunto membrana - electrodo (110) según la reivindicación 1, la pila de combustible de membrana de intercambio de protones (100) según la reivindicación 5 o el método según la reivindicación 9, en el que la primera capa del buckypaper estratificado tiene una porosidad inferior de al menos 5 puntos porcentuales con respecto a la porosidad de la segunda capa del buckypaper estratificado.

15

12. El método según la reivindicación 9, en el que la etapa de formación se produce antes de la etapa de deposición.

20

13. El método según la reivindicación 12, en el que un primer porcentaje en peso de la pluralidad de nanopartículas del catalizador se dispone en la primera capa y un segundo porcentaje en peso de la pluralidad de nanopartículas del catalizador se dispone en la segunda capa, en el que el primer porcentaje en peso es de superior a al menos un 10 % en peso con respecto al segundo porcentaje en peso.

25

14. El método según la reivindicación 9, comprende además:

aplicar una resina de ácido sulfónico perfluorado al buckypaper estratificado, en el que la etapa de aplicación se produce después de la etapa de deposición.

30

35

40

45

50

55

60

65

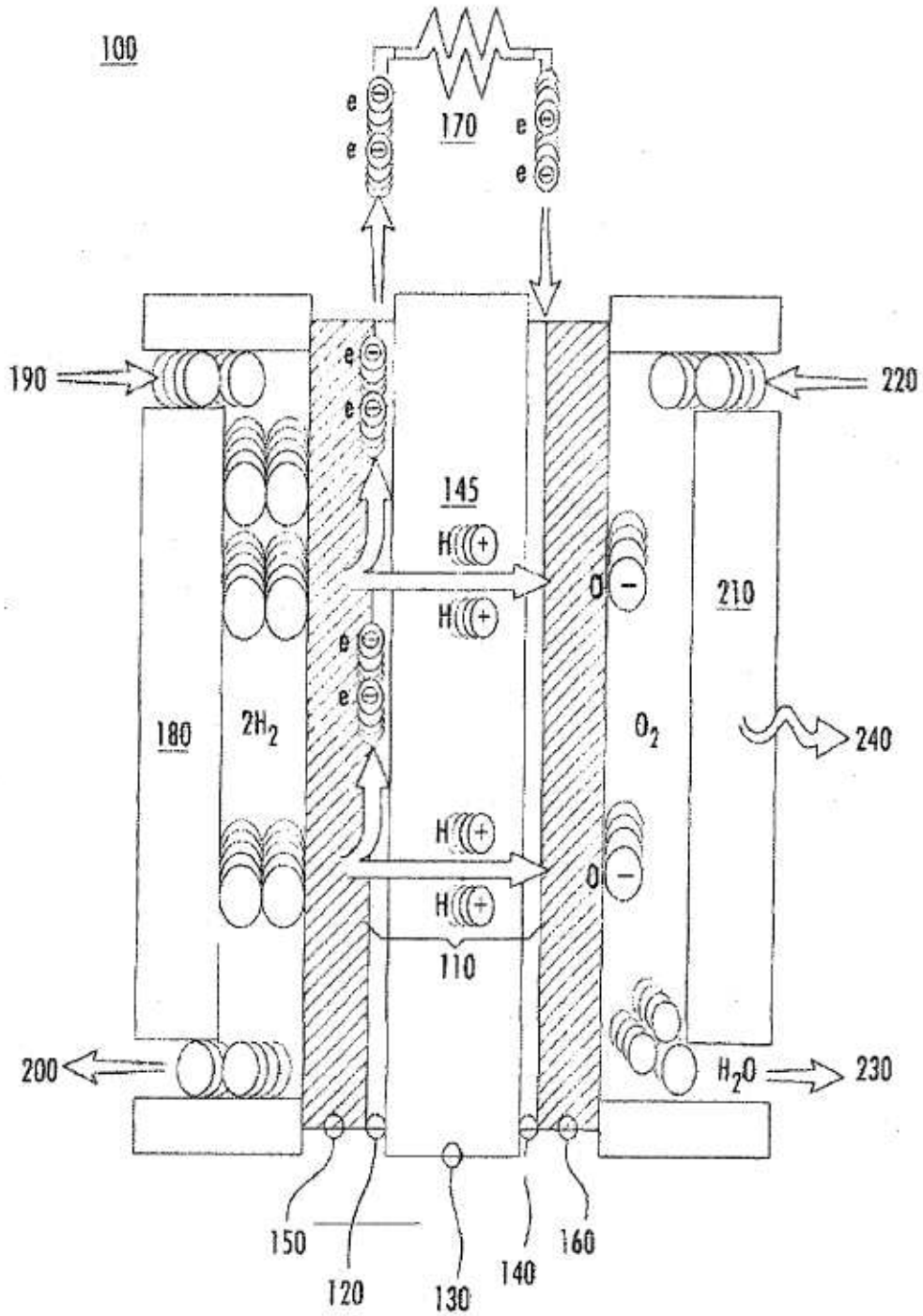


FIG. 1

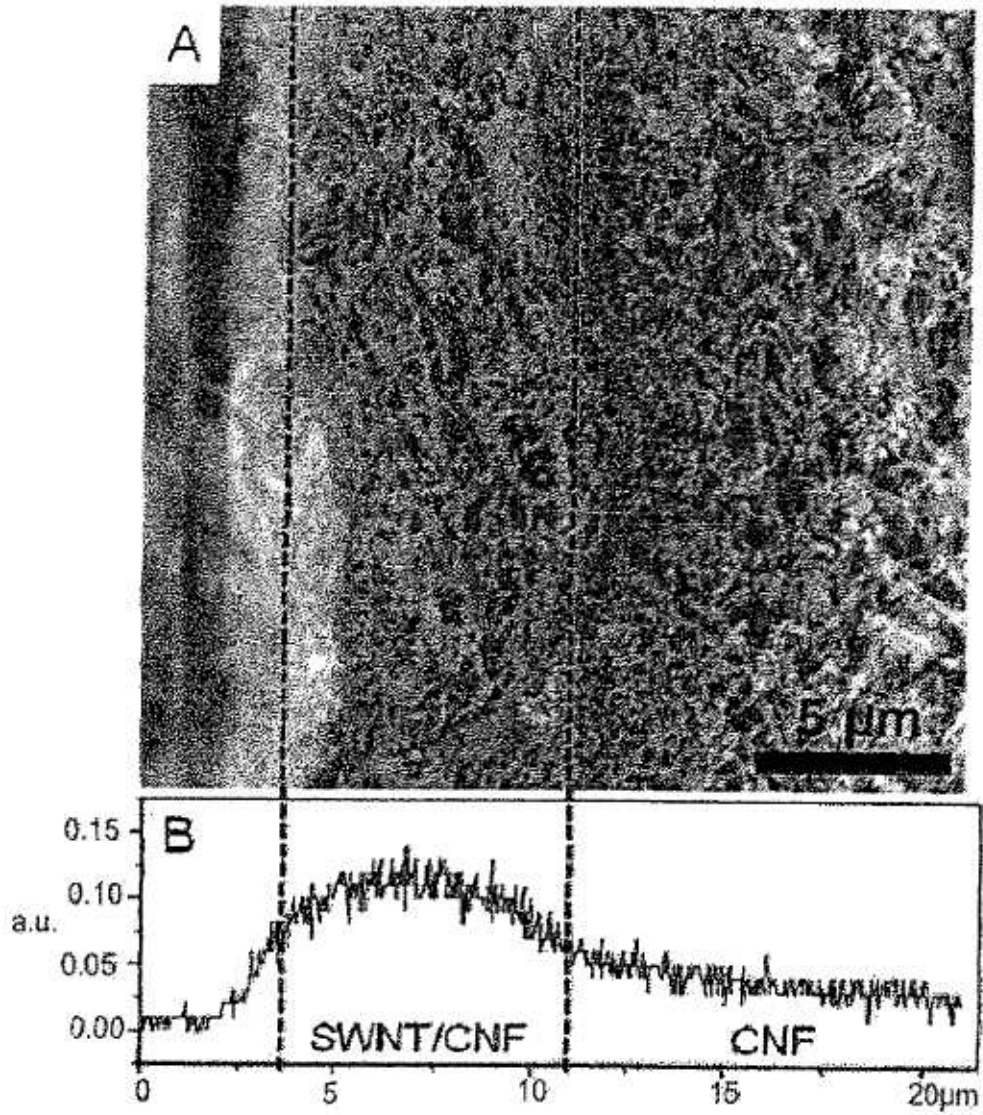


FIG. 2(a) y 2(b)

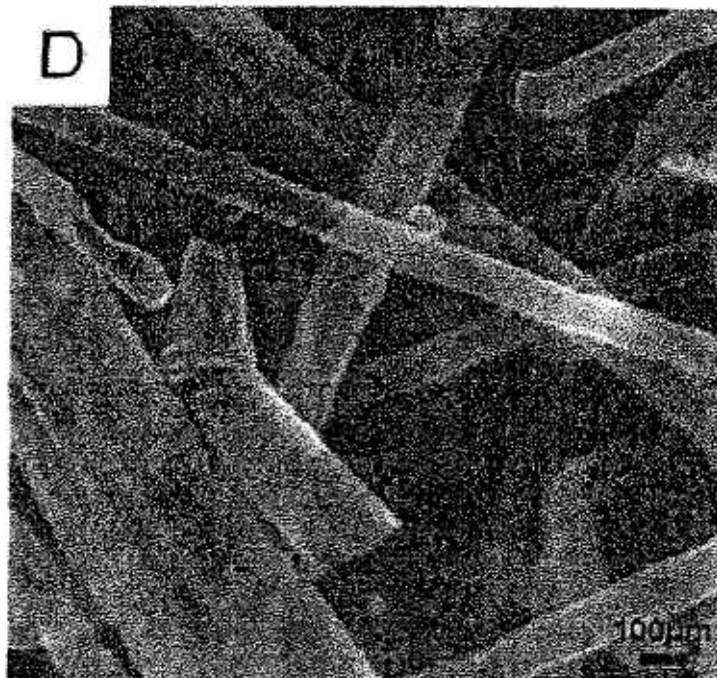
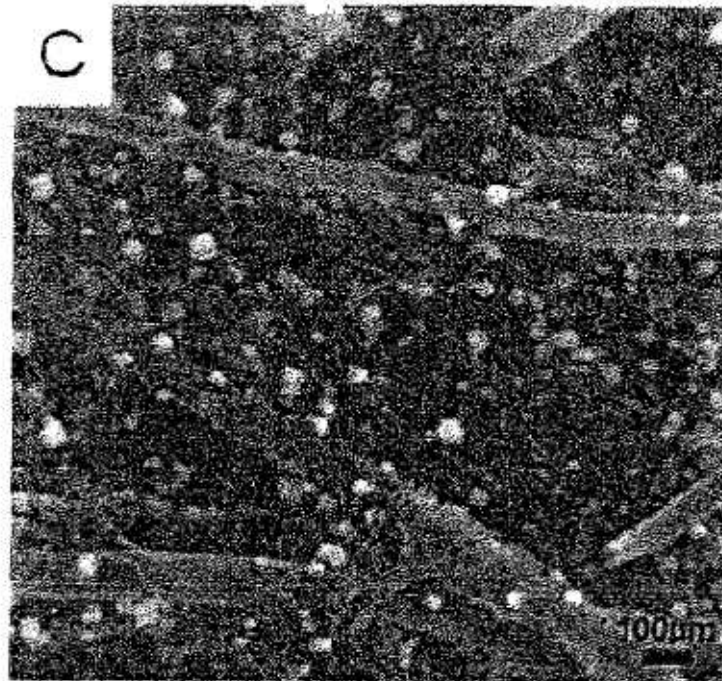


FIG. 2(c) y 2(d)



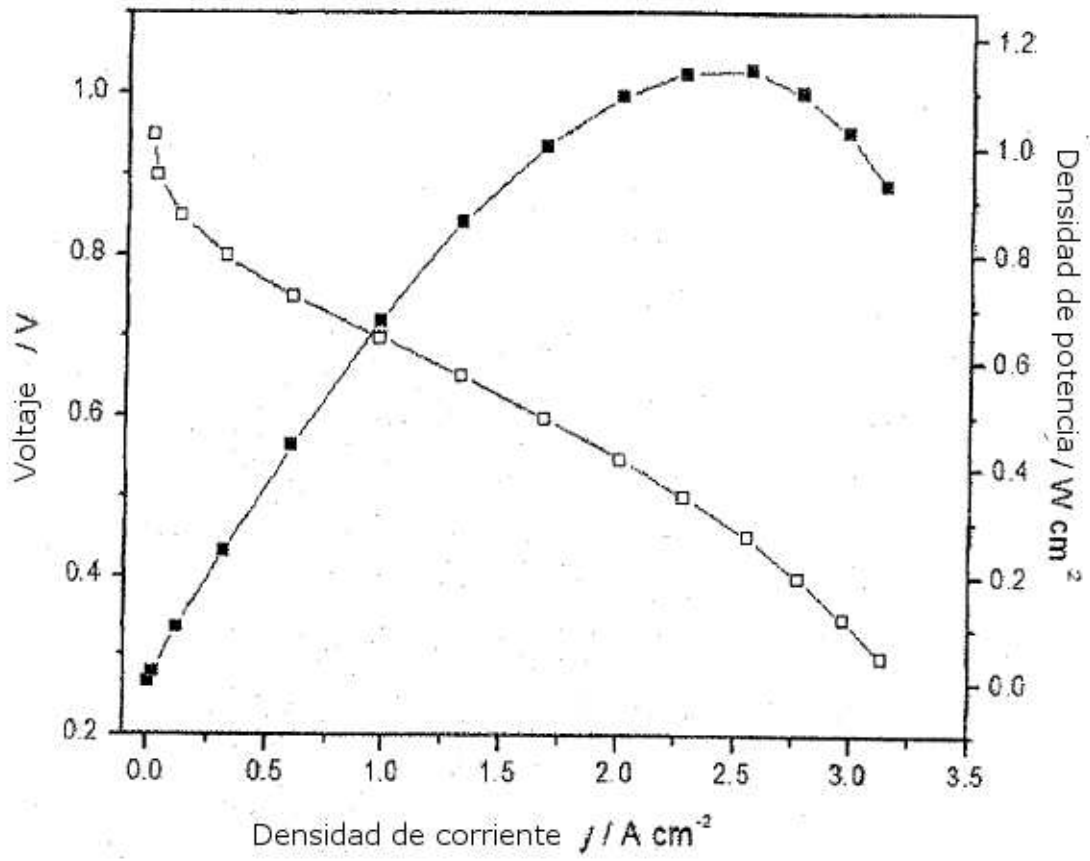


FIG. 3

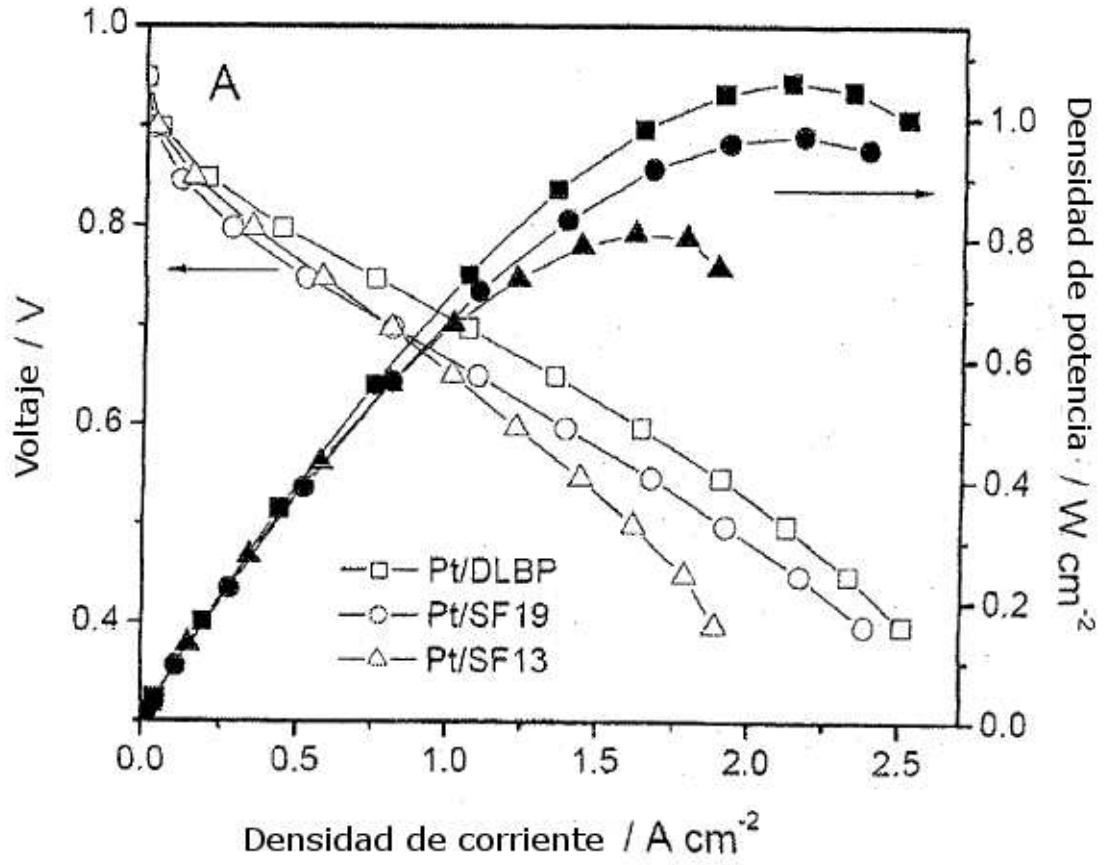


FIG. 4(a)

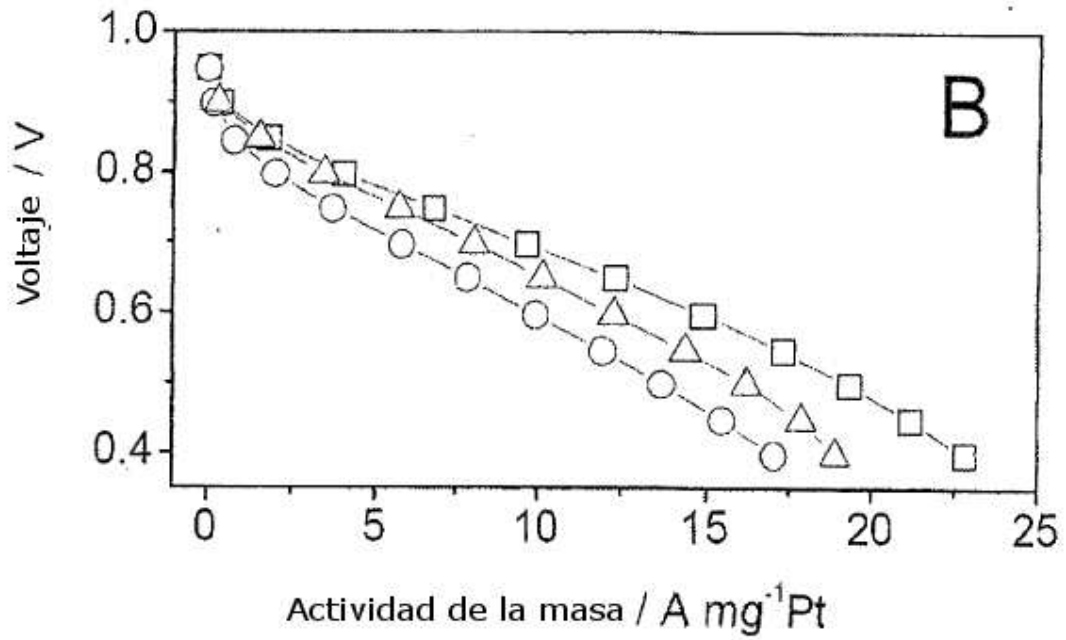


FIG. 4(b)

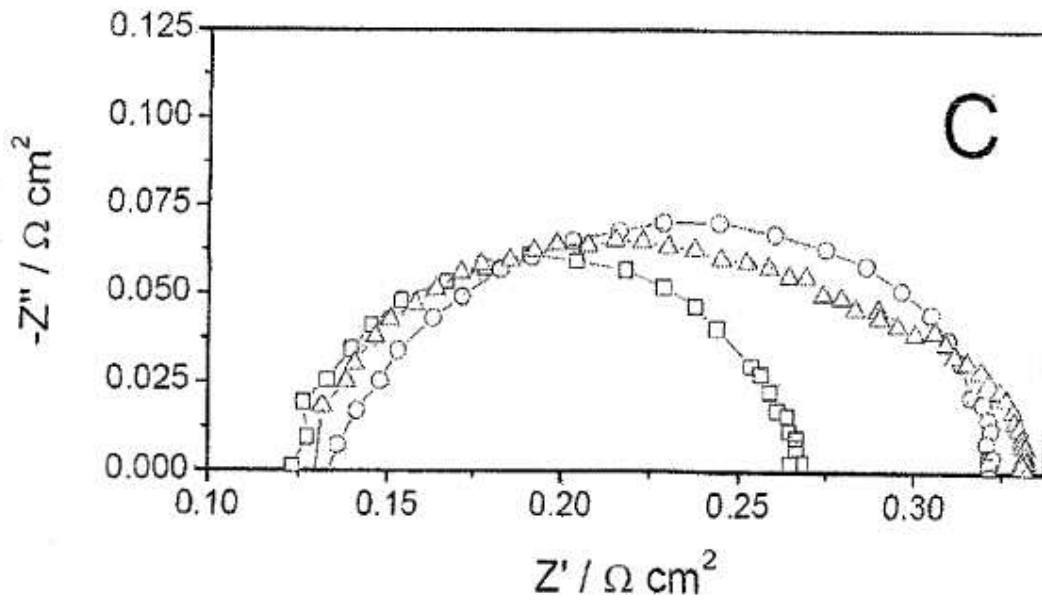


FIG. 4(c)

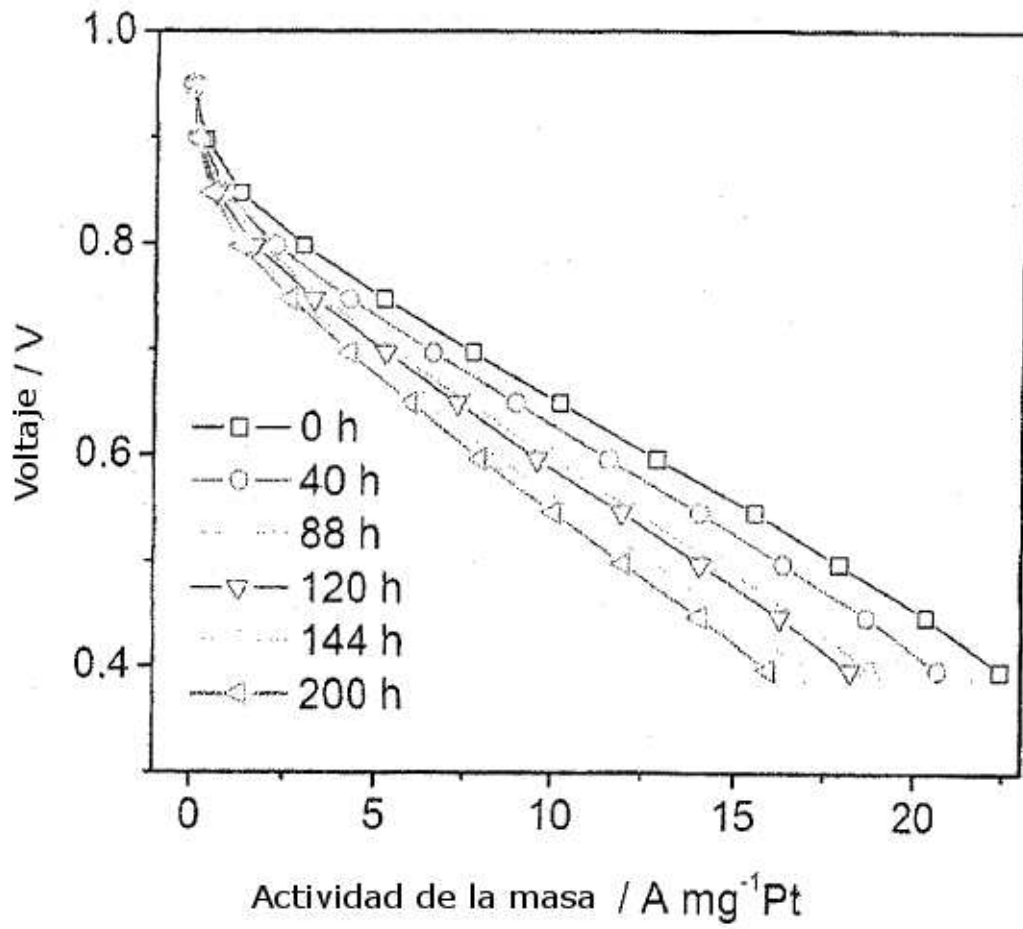


FIG. 5

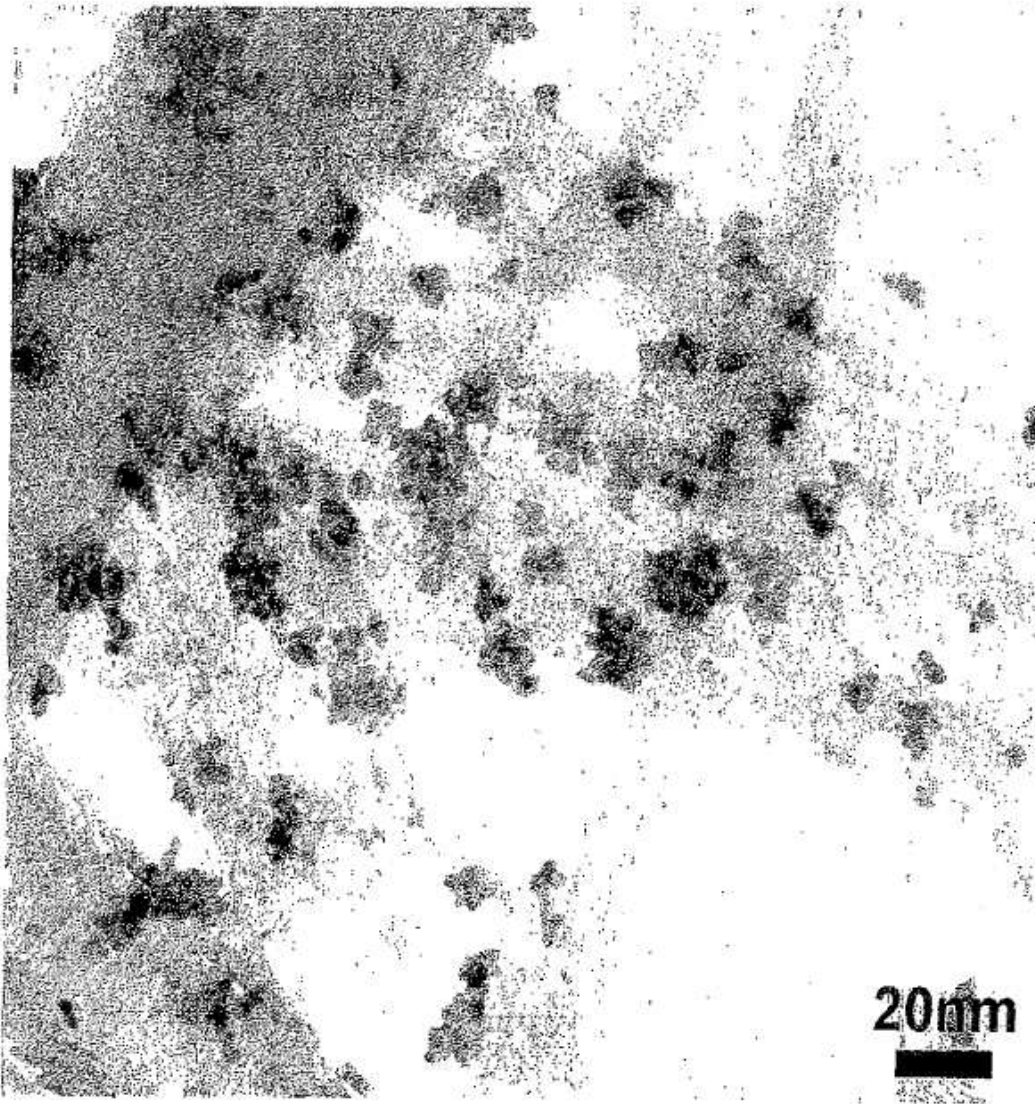


FIG. 6(a)

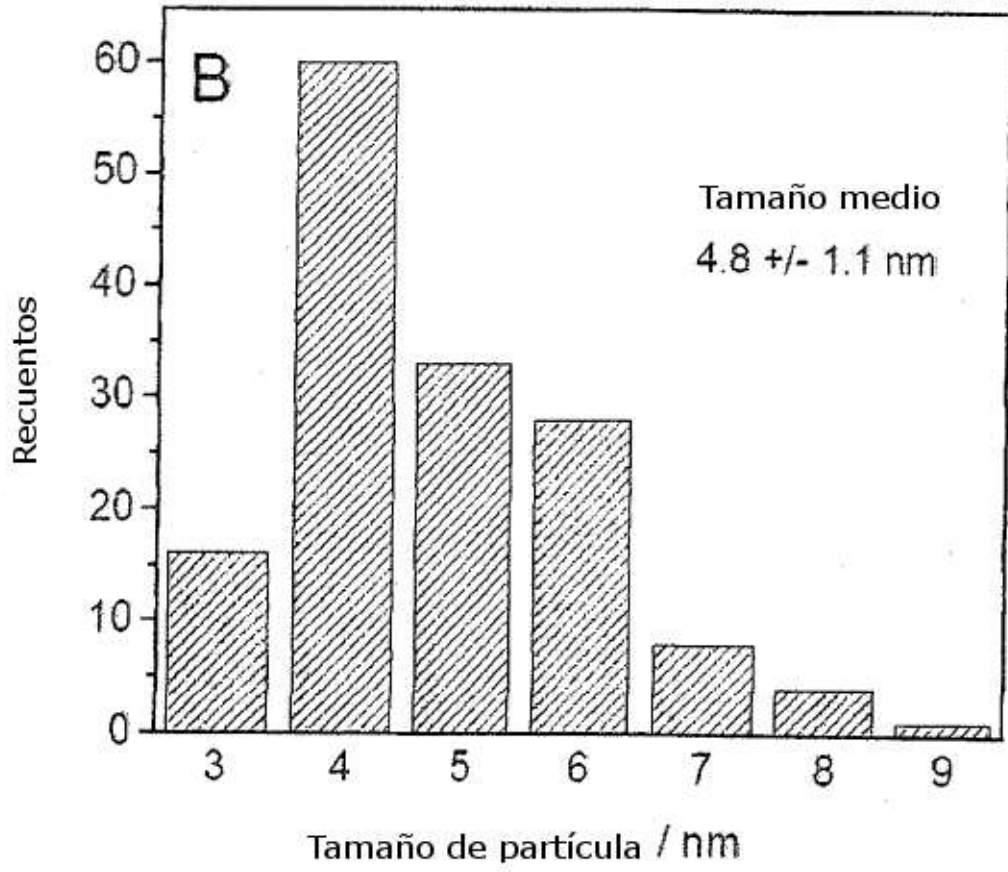


FIG. 6(b)

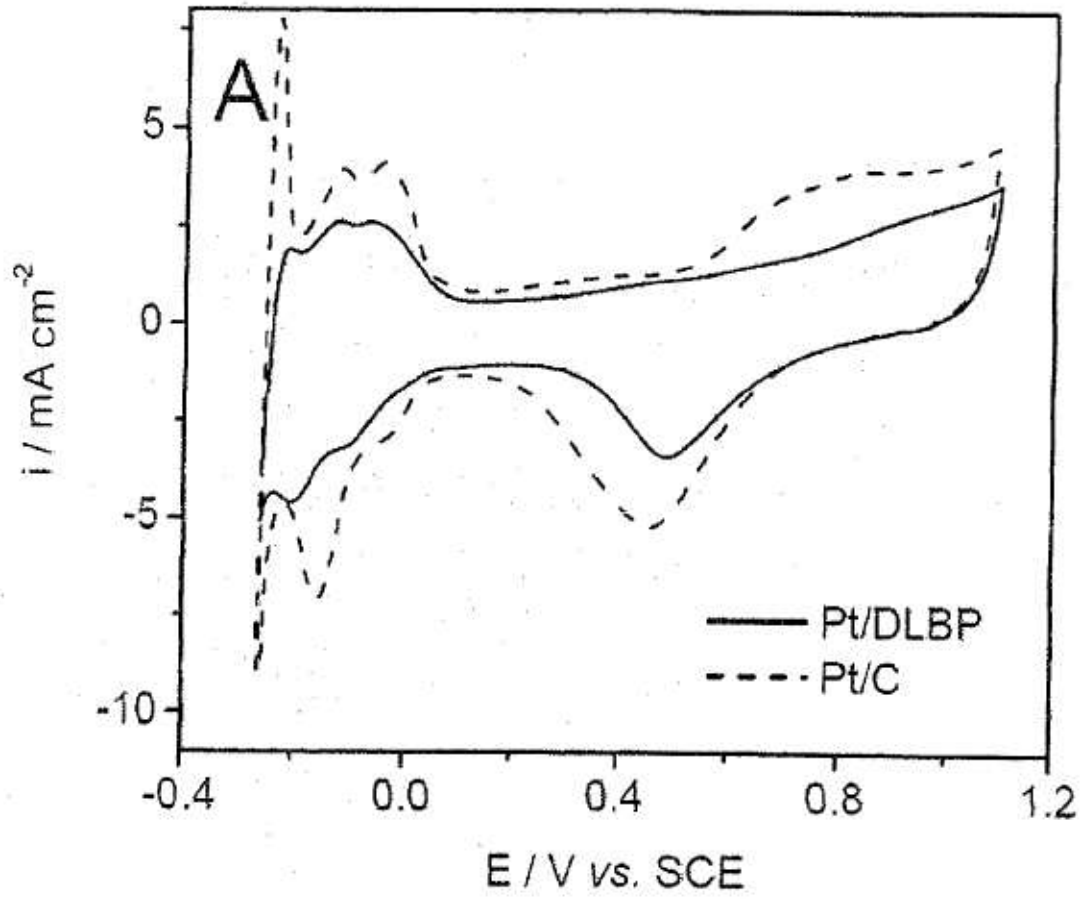


FIG. 7(a)

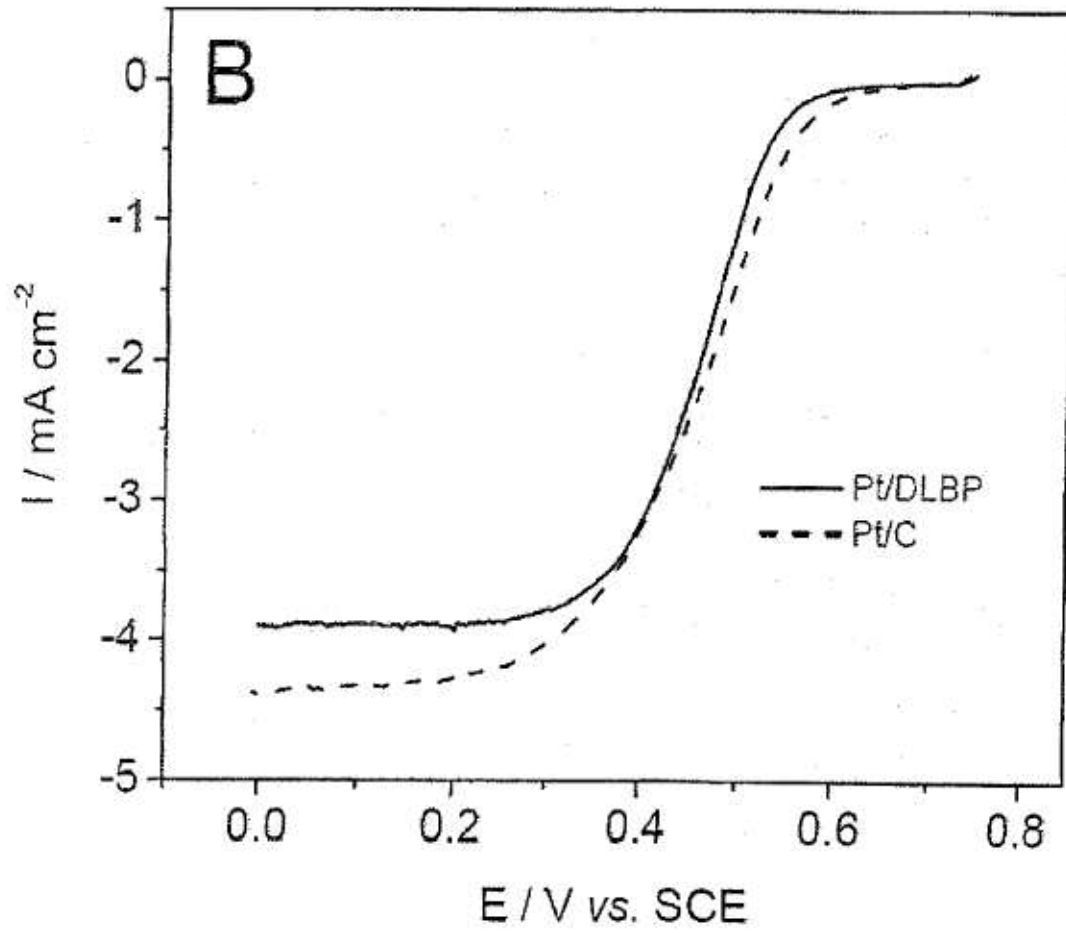


FIG. 7(b)



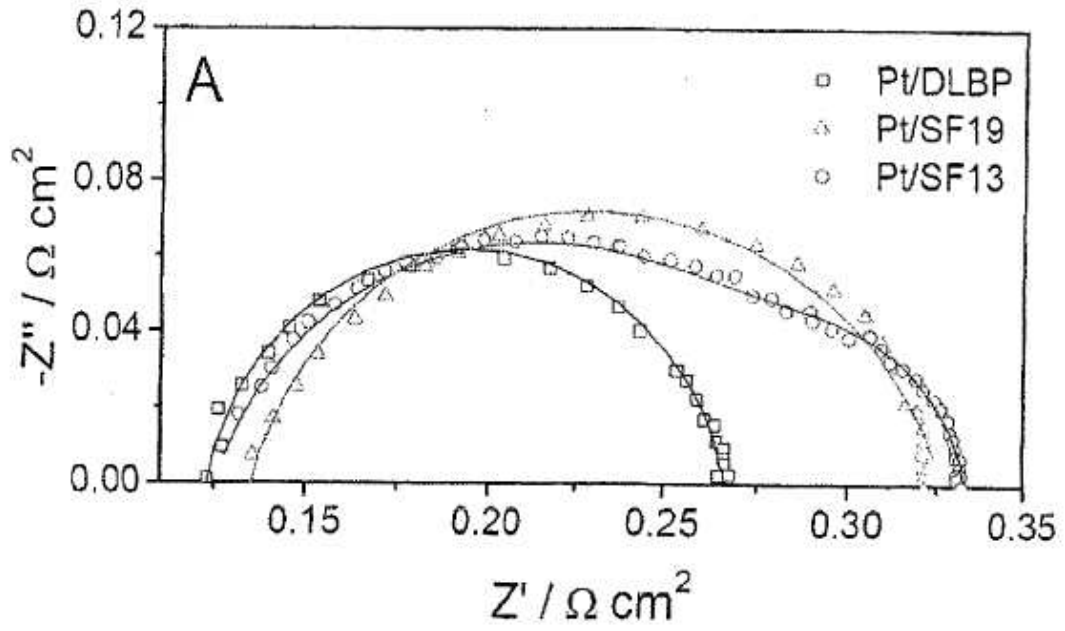


FIG. 8(a)

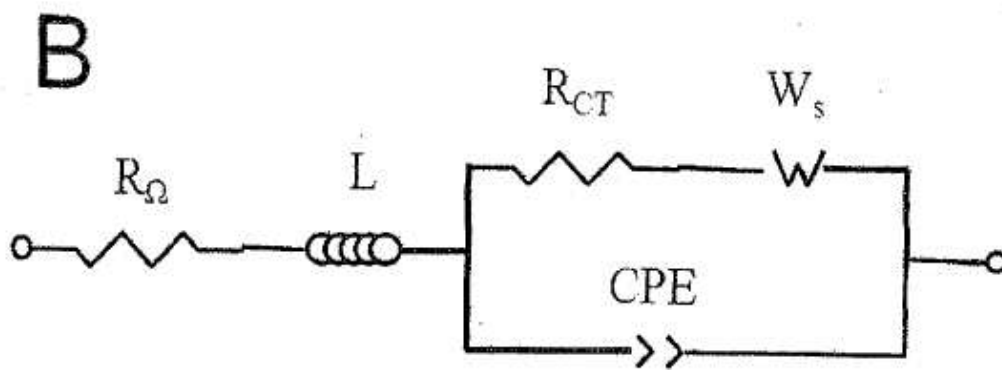


FIG 8(b)