

ELECTRODOS ELECTROQUÍMICOS HDV READY CON NUEVA COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA Y MÉTODO DE FABRICACIÓN

5 REFERENCIA CRUZADA A APLICACIONES RELACIONADAS

La presente solicitud es una fase nacional de la solicitud PCT No. PCT/CA2022/051326, presentada el 2 de septiembre de 2022, que reclama el beneficio conforme a 35 U.S.C. 119(e) de la Solicitud Provisional de EE. UU. No. 63/240,673, presentada el 3 de septiembre de 2021, cada una de las cuales se
10 incorpora aquí como referencia en su totalidad.

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere en general a electrodos electroquímicos, tales como los utilizados en electrolizadores y pilas de combustible de hidrógeno, y
15 a dispositivos de almacenamiento de energía y, más particularmente, a electrodos electroquímicos adecuados para el uso de pilas de combustible en aplicaciones de vehículos pesados (HDV).

ANTECEDENTES

20 La tecnología de composición y fabricación de membrana recubierta de catalizador (CCM) es la tecnología de componentes central para productos electroquímicos. Varios factores restringen a los competidores a lograr el mejor

rendimiento sobre los productos de costo que puedan satisfacer la demanda del mercado de energía limpia a largo plazo. Ballard Power es una de las empresas líderes que ha desarrollado productos CCM de alto rendimiento y además posee su tecnología de proceso de producción comercial. CCM es un electrodo que consta de dos capas de catalizador recubiertas sobre una membrana de electrolito sólido. El conjunto de electrodos de membrana (MEA) es un producto ensamblado de CCM con una pieza de capa de difusión de gas en cada lado. Los MEA de última generación pueden producir una densidad de potencia en un rango de 0.78 a 1.2 vatios por centímetro cuadrado con aproximadamente 0.300 mg Pt/cm². Sin embargo, a través del desarrollo de las últimas décadas, el objetivo comercial de estos generadores de energía compactos y de portal era los vehículos de pasajeros. Desde 2015, el mercado de vehículos electroquímicos se ha desplazado al mercado de taxis comerciales debido a la limitación de las estaciones de servicio de hidrógeno necesarias para los vehículos de pila de combustible de hidrógeno (HFC). Desde 2019, debido a la fuerte contaminación del aire en China, el gobierno chino ha realizado grandes esfuerzos para buscar la generación de energía limpia para vehículos de transporte, incluido el transporte público, barcos y camiones. El cambio de la demanda del mercado para aplicaciones comerciales ha hecho que la mayor parte del desarrollo tecnológico se centre en el costo, la durabilidad y el rendimiento por encima de todos los demás factores, incluida la potente característica de cero emisiones de todos los productos impulsados por pilas de combustible de hidrógeno (HFC). Además, el mundo entero ha reorientado sus demandas de productos en la

misma tendencia de los mercados de vehículos ligeros (LDV), vehículos medianos (MDV) y vehículos pesados (HDV). Es evidente que dichos sectores comerciales deben adoptar primero esa tecnología de cero emisiones para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). ya que estos sectores son grandes
5 productores de GEI en comparación con los vehículos de pasajeros.

Para satisfacer todas las aplicaciones comerciales HDV, la durabilidad y el costo se han convertido en factores económicos críticos para el mercado de HFC. La migración del sistema de propulsión HFC de vehículos de pasajeros para aplicaciones HDV no es una solución duradera ni a largo plazo. Por lo tanto, es muy
10 deseable el desarrollo de productos HFC altamente duraderos y rentables. Para que cualquier pila electroquímica alcance más de 25000 horas en condiciones de funcionamiento normal con alta densidad de potencia, en comparación con las 5000 horas de los vehículos de pasajeros, el componente central de la pila de pila de combustible (FC), CCM o su MEA, debe alcanzar o superar dicha durabilidad. No
15 existe ninguna tecnología o producto de dominio público que pueda satisfacer las necesidades actuales del mercado, incluso con la sostenibilidad del costo y el rendimiento antes de esta aplicación.

Schuler y otros [Ref 16] declararon, en su publicación de 2019 en la Sociedad Electroquímica (ECS), que la estructura de la capa catalizadora (CL) tiene mucha
20 importancia para permitir un electrodo duradero y altamente catalítico. En su artículo, teorizaron sobre varios componentes que impactan la densidad de potencia dentro de la estructura CL realizada mediante métodos bien conocidos. Además,

midieron e identificaron varias subresistencias de los componentes de CL. Entre ellas, sus resultados indicaron que la resistencia al transporte de ionómeros y Knudsen fueron las principales resistencias a CL, seguidas en segundo lugar por la resistencia interfacial. A través de su estudio sistemático, llegaron a la conclusión de que el proceso de diseño y fabricación de CL también tiene un gran impacto en la resistencia de CL en el plano pasante, incluso con el mismo espesor de CL. Por lo tanto, fabricar un CL activo duradero y altamente catalítico resultó ser un gran desafío para la ciencia y la ingeniería.

Dado que MEA es el componente central de las pilas electroquímicas a base de hidrógeno, su degradación de CL se ha convertido en una dificultad crítica para la expansión y el crecimiento del mercado.

Hu y otros en [ref 9], resumieron tres mecanismos clave de degradación de la durabilidad de la celda de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEMFC) que acortan su vida útil en condiciones de conducción típicas: (1) degradación de la durabilidad en condiciones de arranque y parada; (2) durabilidad en ciclos de carga dinámica; y (3) durabilidad de PEMFC en ciclos de ralentí y carga pesada. En el primer mecanismo, se señaló que un alto potencial de inversión de 1,6 V producido en la interfaz debido a un arranque sin protección causa la corrosión del soporte del catalizador, lo que hará que las partículas del catalizador a base de Pt se aglomeren y se hagan más grandes. La consecuencia directa de tal paso provocará la pérdida de superficie electroquímica (ECSA) de los catalizadores en el CL, que es un factor clave en la degradación de la durabilidad. En el segundo

mecanismo, se encontró que la mayor parte de la pérdida de rendimiento del PEMFC bajo los ciclos de prueba de estrés acelerado (AST) [Ref18] se debió a la degradación de los materiales del ánodo Pt/C. A partir de diversas publicaciones se observó el crecimiento y aglomeración de nanopartículas de Pt. Además, el adelgazamiento de la membrana y la descomposición de la capa catalítica fueron dos factores principales para la degradación permanente del rendimiento en esta prueba de degradación acelerada [ref 5]. En su publicación de [Ref 5], después de 370 horas de prueba, se encontró que la uniformidad del catalizador basado en Pt cambió y algo migró hacia la membrana. CL apareció con más grietas y huecos. El cambio de microestructura se concluyó en base a su correlación con la pérdida de ECSA y el aumento de la resistencia de la membrana y la resistencia a la transferencia de carga. Además, con respecto al tercer mecanismo, se descubrió que muchos estudiosos habían documentado que cuando los electroquímicos funcionan con una potencia de salida alta, el rendimiento de la pila de combustible decae más rápidamente. Jian Xie [ref 1] documentó que cuando la densidad de corriente es superior a 0.8 A/cm^2 , la degradación del voltaje de salida del FC se acelera significativamente. Los hallazgos de Hu en 2018 [Ref 10] coincidieron en gran medida con lo que Bruijn resumió en 2008 [Ref 3] en su sección 4.2 Mecanismos de degradación de electrodos. De Bruijn [Ref 8] resumió que los factores clave incluyen la pérdida de ECSA, la corrosión del carbono de soporte, la evolución de oxígeno debido al potencial inverso y otros factores de degradación,

incluidos el ionómero, la capa de difusión de gas (GDL) y la (capa macroporosa).
MPL.

De Bruijn concluyó además que las causas dominantes de degradación en estado estacionario bajo condiciones de carga constante es la disminución en la
5 capacidad de eliminación de agua del GDL. Otros factores incluyen (1) la degradación de la membrana que provoca una vida útil corta; (2) El crecimiento de las partículas de Pt da como resultado una disminución constante del potencial celular. Sin embargo, Bruijn también indicó que, bajo AST o ciclos de carga automotriz, arranque y parada, baja humidificación y falta de combustible, la tasa de
10 degradación puede aumentar en órdenes de magnitud. A lo largo de los años de I+D, estas dificultades se han superado, al menos parcialmente, mediante la gestión de la energía, utilizando controles del sistema como purga con aire para eliminar el hidrógeno residual, etc. Sin embargo, ningún método, composición o estructura aparente de CL ha demostrado su capacidad para superar las dificultades
15 existentes. dificultades para mostrar una alta potencia con una durabilidad excepcionalmente larga para la tan deseada aplicación HDV. El protocolo HDV AST fue publicado por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) en noviembre de 2019.

Rodney Burrup [Ref 5] en 2020 señaló en su artículo titulado “Desarrollos
20 recientes en la durabilidad electroquímica de PEMFC relacionada con catalizadores” que el crecimiento y la pérdida de partículas catalíticas, y la corrosión del soporte, son los factores críticos para la degradación del MEA. También se

descubrió que la morfología de la capa de electrodos juega un papel importante en el rendimiento y la durabilidad de la pila de combustible. Finalmente, Burrup concluyó que la degradación de las nanopartículas catalíticas de Pt y de aleación de Pt y la estructura del electrodo catódico seguían siendo preocupaciones importantes que obstaculizaban la comercialización de PEMFC para aplicaciones de transporte. Además, los AST de catalizador y de soporte seguirán proporcionando información útil sobre la estabilidad relativa del material y puntos de referencia para soluciones basadas en producto catalizador que no requieren estrategias de mitigación del sistema para lograr una vida útil adecuada.

10 Schuler [ref 16] identificó varios componentes de subresistencia en la CL. Sin embargo, no proporcionó una solución para solucionar el problema y, en cambio, se requirieron más estudios.

Un objetivo de la presente solicitud es superar los factores de contribución de subresistencia identificados y mejorar el rendimiento y la durabilidad mediante el suministro de nuevas composiciones de CL, nuevas estructuras de CL y/o combinaciones de las mismas.

Otro objetivo es la provisión de un nuevo producto catalizador duradero que minimice o mitigue la disolución y/o crecimiento del mismo.

En otro campo, durante las últimas décadas se ha investigado y desarrollado ampliamente la utilización de catalizadores soportados duraderos y rentables en reacciones electroquímicas. La fuerza impulsora es reducir el costo de los productos de energía limpia con una vida útil prolongada. Se desarrollaron y probaron muchas

estructuras y formas innovadoras de catalizadores activos sobre soporte o por sí mismos. Sin embargo, muchos de ellos sufrieron una vida útil terriblemente corta en pruebas MEA con áreas de 25 a 50 cm². Muchos de ellos ni siquiera pudieron elaborar un buen MEA debido a la extrema dificultad de homogeneización de dichos catalizadores o catalizadores soportados. Algunos de los catalizadores extremadamente activos sufrieron un rápido deterioro debido a la estructura inestable, incluida la estructura de la jaula y la estructura del esqueleto sin aleación. Tales estructuras no pueden proporcionar una actividad estable debido al rápido cambio de su estructura inicial. Es un hecho científico indudable que la reacción catalítica electroquímica en la aplicación de pilas de combustible implica una reacción intensiva del catalizador.

Ruan publicó un nanocatalizador con forma de placa sobre soporte en 2011, en el que dichos nanocatalizadores con forma de placa mostraron una durabilidad excepcional en comparación con otros catalizadores comerciales de la misma categoría. Sin embargo, el deterioro de la actividad por la pérdida de ECSA fue inevitable, incluso a un ritmo mucho más lento.

En consecuencia, otro objetivo de la presente solicitud es abordar la pérdida de ECSA y el deterioro resultante observado en el estado de la técnica.

Es bien sabido que una fina película de platino sobre un soporte voluminoso es muy duradera para los fines de un proceso electroquímico de pila de combustible. Sin embargo, debido a la superficie limitada del soporte a granel, la cantidad requerida de platino no es factible para aplicaciones comerciales. Esta fue la razón

principal de la creciente adopción de la tecnología de pilas de combustible de hidrógeno después de que se desarrollaran y probaran los nanocatalizadores compatibles. Debido a su drástica reducción de la carga de platino, que es el material más estable y activo, el platino y su aleación o compuesto han sido ampliamente investigados y desarrollados. Sin embargo, es imposible utilizar cualquier proceso actualmente conocido (incluyendo la deposición química de vapor (CVD), la deposición física de vapor, la CVD organometálica, la impregnación y el método fotoquímico y otros) para producir un soporte de nanopartículas recubiertas con una película delgada. Un obstáculo principal es que no se conocían medios para manipular cada nanopartícula individual para una orientación necesaria, o un proceso conocido que pudiera anclar las nanopartículas en la posición adecuada y producir una capa delgada y uniforme sobre ellas. En cualquier química húmeda, las nanopartículas catalíticas de forma esférica se forman debido a las condiciones termodinámicas favorables.

Otro objetivo de la presente solicitud es, por lo tanto, proporcionar nanopartículas de soporte recubiertas con una película delgada (espesor nanométrico o espesor angstrom) para una mejora muy deseada en aplicaciones electroquímicas u otras aplicaciones catalíticas.

Por lo tanto, persiste la dificultad tecnológica de obtener una alta densidad de potencia con una durabilidad excepcional, como lo demuestran las últimas dos décadas de investigación y desarrollo y pruebas reales en carretera.

En respuesta a esta necesidad demostrada de soluciones novedosas, el solicitante ha desarrollado una serie de avances tecnológicos, cuyos detalles se describen a continuación.

5 SUMARIO DE LA INVENCION

Sin ningún orden particular, varios aspectos inventivos de la presente solicitud se resumen a continuación, otros de los cuales también pueden resultar evidentes a partir de la lectura de la descripción detallada posterior de las realizaciones preferidas.

10 De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un producto catalizador de soporte recubierto de película delgada de material catalítico que comprende: (a) nanopartículas sólidas eléctricamente conductoras de tamaño nanométrico, y (b) una película delgada de material catalítico depositada sobre superficies de dicho sólido eléctricamente conductor. nanopartículas.

15 De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona una composición de capa catalizadora que comprende:

nanopartículas recubiertas con aglutinante recubiertas con un aglutinante como base aglutinante;

nanopartículas catalizadoras sin aglutinante unidas a al menos dichas
20 *nanopartículas recubiertas de aglutinante en su base de unión; y*

rutas eléctricas, iónicas, gaseosas y líquidas ordenadas dentro de la capa que están al menos parcialmente definidas por interconexiones entre las

nanopartículas recubiertas con aglutinante y dichas nanopartículas catalíticas sin aglutinante.

De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, se proporciona un método para preparar una mezcla de tinta con capa catalizadora, dicho método comprende:

5 a) en cualquier orden, o simultáneamente,

i. preparar una solución de tinta de nanopartículas recubiertas de aglutinante compuesta de nanopartículas sólidas homogeneizadas en una primera solución de disolvente seleccionada, y luego mezcladas homogéneamente con una solución de un aglutinante que recubre dichas nanopartículas sólidas; y

10 ii. preparar una solución de tinta de nanopartículas catalizadoras sin aglutinante compuesta por nanopartículas catalizadoras sin aglutinante homogeneizadas en una segunda solución de disolvente seleccionada, sin añadir ningún aglutinante; y

15 b) agregar lentamente la solución de tinta de nanopartículas recubiertas con aglutinante del paso (a)(ii) a la solución de catalizador sin aglutinante del paso (a)(i) para permitir que las nanopartículas catalizadoras sin aglutinante se unan al sólido recubierto con aglutinante nanopartículas en una solución de tinta mezclada resultante.

20

De acuerdo con un cuarto aspecto de la invención, se proporciona una estructura de capa catalizadora con una capa catalizadora multicapa que

comprende una pluralidad de subcapas superpuestas una sobre otra, incluyendo dicha pluralidad de subcapas:

a) una subcapa más interna caracterizada por una primera densidad de empaquetamiento del material;

5 b) una capa más externa que reside en el lado opuesto de dicha capa más interna y caracterizada por una segunda densidad de empaquetamiento del material; y

una o más subcapas intermedias que residen entre dicha subcapa más interna y dicha subcapa más externa, y cada una de ellas caracterizada por una densidad de empaquetamiento de material respectiva que es diferente de la de dichas
10 densidades de empaquetamiento de material primera o segunda.

De acuerdo con un quinto aspecto de la invención, se proporciona un método para producir la estructura de capa catalizadora del cuarto aspecto de la invención, el método comprende:

15 a) preparar u obtener una tinta de capa catalizadora que comprende una mezcla que tiene al menos nanopartículas catalizadoras y un aglutinante en un sistema disolvente;

b) depositar una primera capa de material catalítico sobre un sustrato sólido a dicha primera densidad de empaquetamiento recubriendo dicho sustrato sólido con aglomerados uniformes de dicha capa catalizadora de tinta
20 controlando un conjunto de parámetros del proceso, formando así dicha subcapa más interna;

c) depositar al menos una capa adicional con una densidad de empaquetamiento respectiva diferente de material catalítico sobre dicha capa más interna recubriéndola con un tamaño diferente de aglomerados de dicha capa catalizadora de tinta a través del ajuste controlado de uno o más de dichos parámetros de proceso, formando de ese modo dichas una o más subcapas intermedias.

d) depositar una capa final inmediatamente con otra densidad de empaquetamiento de material catalítico sobre dicha una o más subcapas intermedias recubriéndolas con más de dicha tinta de capa catalizadora bajo un ajuste controlado de al menos uno de dichos parámetros del proceso, formando así la subcapa más externa de la estructura de la capa catalizadora; y

e) someter la estructura de la capa catalizadora a un proceso de secado calentado para eliminar cualquier disolvente residual.

De acuerdo con un sexto aspecto de la invención, se proporciona una capa catalizadora con patrón externo compuesta *de la composición de capa del catalizador del segundo aspecto de la invención, y caracterizada además por:*

una superficie exterior que tiene un patrón externo formado en ella, dicho patrón comprende:

a) áreas elevadas en dicha superficie exterior de la capa catalizadora; y

b) áreas comprimidas en dicha superficie exterior de dicha capa catalizadora que están rebajadas con respecto a dichas áreas elevadas;

en el que las áreas elevadas y comprimidas están dispuestas en relación alterna entre sí sobre dicha superficie exterior de dicha capa catalizadora.

De acuerdo con un séptimo aspecto de la invención, se proporciona un método para formar la capa catalizadora con patrón externo del séptimo aspecto de la invención, dicho método comprende, comenzar con una capa catalizadora ya fabricada que tiene la composición de capa catalizadora del segundo aspecto de la invención, impartiendo posteriormente el patrón externo a dicha capa catalizadora ya fabricada.

De acuerdo con un octavo aspecto de la invención, se proporciona un método de galvanoplastia en estado sólido para producir el *producto catalizador de soporte recubierto de película delgada de material catalítico de acuerdo con el primer aspecto de la invención*, dicho método comprende: usar un electrodo cuya capa catalizadora comprende la composición de capa catalizadora de electrodo del segundo aspecto de la invención y la estructura de capa catalizadora de electrodo del cuarto aspecto de la invención, sometiendo dicho electrodo a una reacción electroquímica durante la cual las nanopartículas catalíticas en la capa catalizadora se redistribuyen para formar dicha película delgada de material catalítico sobre dichas nanopartículas sólidas eléctricamente conductoras de tamaño nanométrico.

Los factores importantes que afectan la durabilidad del PEMFC se relacionan en gran medida con los materiales catalíticos, su soporte y la estructura del electrodo catódico. Las realizaciones divulgadas de la presente invención proporcionan soluciones únicas para optimizar estos factores para lograr un

rendimiento mejorado y una mayor durabilidad de los MEA inventivos resultantes para cumplir o superar los puntos de referencia de las aplicaciones LDV, MDV y HDV. Más particularmente, las realizaciones descritas incluyen un nuevo producto catalizador con un recubrimiento de película delgada duradera de materiales catalíticos, una composición de electrodo electroquímico duradero y de alto rendimiento y una estructura inventiva de múltiples capas para producir y mantener dicho alto rendimiento, así como un patrón externo para localizar la disolución de las partículas catalíticas y el proceso de redeposición para proporcionar una excelente redistribución de las nanopartículas de Pt que proporciona una durabilidad excepcional de los electrodos fabricados. Las realizaciones divulgadas también describen un proceso novedoso para producir las membranas recubiertas de catalizador (CCM) altamente duraderas y de alto rendimiento de la invención.

Además, las invenciones descritas en esta solicitud también son adecuadas para otros procesos catalíticos, incluido el proceso de oxidación avanzado para el tratamiento de agua, reactores industriales de lecho fijo y celdas de combustible de óxido sólido de alta temperatura. La mejora significativa de la composición inventiva de la capa catalizadora puede ser beneficiosa para todos estos procesos catalíticos.

En esta solicitud, el término nanopartículas catalíticas abarca tanto las propias nanopartículas catalíticas como las nanopartículas catalíticas dispuestas sobre nanopartículas de soporte. Las nanopartículas de soporte pueden ser nanopartículas conductoras o no conductoras. Como se usa en el presente

documento, nanopartículas se refiere a partículas que varían predominantemente en tamaño entre un nanómetro y 999 nanómetros.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

5 A continuación, se describirán realizaciones preferidas de la invención junto con los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1 es una representación esquemática de grupos de partículas catalizadoras recubiertas de ionómero en una capa catalizadora del estado de la técnica de una pila de combustible de hidrógeno.

10 La Figura 2 es una representación esquemática de partículas catalizadoras agrupadas recubiertas de ionómero y libres de ionómero en una nueva capa catalizadora de la presente invención.

La Figura 3 es una representación esquemática de un conjunto de electrodo de membrana de la presente invención cuyas capas de catalizador están
15 compuestas cada una de múltiples subcapas de densidad variable.

La Figura 4 es un gráfico que muestra mediciones de densidad de potencia de un conjunto de electrodo de membrana probado del tipo mostrado en la Figura 3.

La Figura 5 ilustra esquemáticamente una capa catalizadora con un patrón
20 externo de la presente invención.

La Figura 6 ilustra esquemáticamente la compresión de un conjunto de electrodo de membrana (MEA) entre dos placas de campo de flujo para crear patrones externos en las capas de catalizador del MEA.

La Figura 7 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de una membrana revestida con catalizador con un patrón externo de la presente invención.

La Figura 8 es una sección transversal del final de su vida útil (EOL) de la membrana revestida con catalizador con patrón externo que se muestra en la Figura 7.

La Figura 9 es una imagen SEM de un CL inventivo con una capa exterior densamente empaquetada, que muestra un acabado superficial liso de la misma antes de la prueba.

La Figura 10 es una imagen SEM que muestra una imagen en sección transversal de un CL inventivo después de la prueba, que revela una banda catalíticamente concentrada en un lado PEM del CL.

La Figura 11 es una imagen de microscopio electrónico de barrido de tres áreas diferentes en un CL inventivo cuyo contenido en esas áreas se midió.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

En la mayoría de las composiciones de tinta CL actuales, la composición comprende nanopartículas catalizadoras, ionómero(s) usado(s) como aglutinante y algunas nanopartículas conductoras. Sin embargo, las composiciones se

homogeneizaron principalmente entre sí antes de recubrir el CL. La clave para dicha formulación de tinta fue la confianza en la selección de nanopartículas catalíticas altamente activas, los tipos de ionómeros, la proporción entre ellos y el sistema disolvente seleccionado, y los métodos y procedimientos de homogeneización. Los

5 CL fabricados debían ser principalmente una capa de composición homogénea con contenido similar o idéntico a través de la capa. La CL resultante también requirió procesos y pasos de activación muy complicados para lograr el mejor rendimiento y la vida útil necesaria. Los desafíos pendientes se describen bien anteriormente.

En la presente solicitud, se divulga un diseño novedoso completo de la

10 composición de CL y la estructura de capas. Una primera porción de nanopartículas se mezcla con un aglutinante, por ejemplo, uno o más ionómeros. En este paso, se pueden utilizar nanopartículas eléctricamente conductoras o no conductoras de electricidad. Es preferible utilizar nanopartículas eléctricamente conductoras para reducir o minimizar su contribución adicional a la resistencia de los electrodos, lo

15 cual es fundamental para aplicaciones de alta densidad de potencia. Si se usan nanopartículas semiconductoras o no conductoras de electricidad, es preferible que se use más aglutinante y la cantidad de nanopartículas semiconductoras o no conductoras de electricidad se reduzca al mínimo para lograr el mismo objetivo de resistencia de capa añadida mínima.

20 Es incluso más preferible usar nanopartículas catalizadoras con alta conductividad eléctrica, lo cual es bien conocido en aplicaciones de celdas de combustible o electrolizadores. Por lo tanto, una cantidad correcta de relación de

ionómero a catalizador, cuya determinación está fácilmente dentro del alcance de un experto en la técnica, es crucial para lograr el rendimiento y la durabilidad deseados del CL fabricado. Una razón simple para este requisito fue que la mayoría de los ionómeros son eléctricamente aislantes y al mismo tiempo iónicamente conductores. Cuando se usa demasiado ionómero, aumenta la resistencia inducida por el ionómero. Si se utiliza muy poco ionómero, la conductividad de los protones será demasiado pobre para producir la densidad de potencia deseada.

Más importante aún, esta porción de nanopartículas sólidas después de la homogeneización y mezcla, denominadas aquí generalmente nanopartículas recubiertas de aglutinante, actuará como nanopartículas de unión útil para unirse con nanopartículas catalizadoras sin aglutinante. La utilización de nanopartículas catalíticas sin aglutinantes que se unen a la superficie recubierta de nanopartículas recubiertas con aglutinante es innovadora, ya que dicha nueva estructura de interconexión reduce significativamente la resistencia del ionómero, ya que las nanopartículas catalíticas sin aglutinantes pueden reaccionar libremente con las moléculas de gas adsorbidas mientras que las subyacentes o La capa de ionómero adyacente sobre las nanopartículas recubiertas de aglutinante proporciona los protones necesarios, en el caso de una pila de combustible CL. Esta composición con nanopartículas sin aglutinantes que se unen a nanopartículas recubiertas con aglutinante para formar una estructura interconectada ordenada con nanopartículas sin aglutinantes se divulga en el presente documento por primera vez.

Además, el solicitante ha descubierto que al agregar algunas nanopartículas eléctricamente conductoras sin aglutinantes, se proporciona más beneficio, ya que esto agrega muchas más vías de conducción eléctrica a las nanopartículas catalizadoras sin aglutinantes, en caso de que las nanopartículas recubiertas con aglutinante por sí solas no puedan proporcionar la electrones necesarios a las partículas catalíticas para la reacción electroquímica deseada.

En publicaciones anteriores, se ha utilizado un soporte de carbón conductor en algunas tintas de electrodos para reducir las grietas de la capa fina de catalizador (menos de 5 micrómetros) y proporcionar conductividad adicional. La mayor parte del ánodo CL se transfirió mediante calcomanía a la membrana (CCM) en la mayoría de los procesos comerciales. Agregar carbón a la tinta mezclada con catalizador puede proporcionar una capa CL suave para una mejor transferencia de calcomanías. Sin embargo, en el estado de la técnica no se utilizaba la adición de un soporte de carbono igual o similar al cátodo en PEMFC, ya que el soporte no activo puede reducir el rendimiento catalítico y el espesor de capa agregado puede reducir la actividad de la masa debido al aumento de la inundación de agua en capas más espesas. capa. Hay un significado contradictorio cuando se trata de grietas en CL: suavizar las grietas en el CL del cátodo no es un problema crítico en comparación con las grietas en el CL del ánodo que pueden causar una transferencia no completa de CL a la membrana. Como se revela a continuación, la presente invención abarca una composición única de CL que utiliza un soporte

conductor desnudo en el CL de una manera que es mucho más beneficiosa que el posible efecto adverso identificado en el estado de la técnica.

En la mayoría de las publicaciones comerciales o de investigación, la mayoría de las tintas catalíticas se preparaban agregando y mezclando todos los contenidos sólidos al mismo tiempo para formar una solución homogénea antes del recubrimiento. La unión entre las nanopartículas fue aleatoria y arbitraria. En la presente invención, una porción de nanopartículas se utiliza como centros de unión para permitir que más nanopartículas catalizadoras catalíticamente activas se unan a dichos centros de unión. Este diseño inventivo permite las siguientes propiedades ventajosas adicionales: (1) extiende las nanopartículas catalíticas hacia los espacios o canales donde entrará el gas o líquido, por lo que la reacción catalítica se puede mejorar debido a esta expansión de las nanopartículas catalíticas hacia los espacios reactivos; (2) dicha estructura impone un mínimo de resistencia a los ionómeros, ya que los ionómeros conductores de protones están recubiertos sobre las nanopartículas recubiertas de aglutinante que permiten que la mayoría de las partículas catalíticas libres de aglutinante reaccionen con las moléculas de combustible entrantes y generen electricidad; (3) las nanopartículas catalizadoras sin aglutinantes interconectadas que se unen a las nanopartículas recubiertas con aglutinante pueden permitir que se formen más canales de gas y/o líquido entre las nanopartículas sin aglutinante o sus aglomerados, como se muestra en la Figura 2, lo cual es muy beneficioso para la reacción electroquímica deseada. .

Como apreciarán los expertos en la técnica, la composición CL inventiva que se describe a continuación en el presente documento puede funcionar con cualquier aglutinante catalítico, ejemplos del cual incluyen ionómero catiónico, un ionómero aniónico o incluso PTFE, en diferentes formulaciones de tinta para diferentes aplicaciones.

1) Adición de catalizador sin aglutinante en la capa catalizadora.

Kocha y otros informaron en su publicación titulada “Influencia de la composición de la tinta en las propiedades electroquímicas del Pt/C” (2012) que en ausencia de Nafion (un ionómero catiónico que actúa como conductor de protones y como aglutinante para partículas catalizadoras), Nafion- Se encontró que las partículas de Pt/C libres exhibían actividades de masa y específicas de la Reacción de Reducción de Oxígeno (ORR) que eran mayores que las de los electrodos de Pt/C con incorporación de Nafion en un factor de ~1.8 en electrolitos de HClO₄ 0.1 M a través de experimentos de RDE. Sin embargo, en un ejemplo, para los electrodos con un tamaño CCM semiindustrial como 50 CM² con un espesor promedio de 10 micrones o superior, sin ionómero como aglutinante en la capa catalizadora, los catalizadores se desintegrarán rápidamente en una posición vertical y se redistribuirán de manera desigual. Y sin ionómero, el CL, con un espesor de 5 a 10 micrones, puede conducir bien los protones en las condiciones de funcionamiento. Muchos experimentos científicos han demostrado que, sin una cantidad correcta de ionómero para una CL de una PEMFC, la membrana recubierta

del catalizador sufría un rendimiento terrible. En contradicción con esto, el solicitante divulga en el presente documento una composición que incluye algunos catalizadores libres de ionómeros dentro de los electrodos fabricados con CL que pueden producir una alta potencia con excelente durabilidad. Las realizaciones

5 descritas incluyen la mezcla de catalizador(es) previamente recubierto(s) con ionómero con catalizador(es) libre(s) de ionómero, usando la misma sustancia catalítica o diferente, además de un soporte conductor desnudo opcional para fabricar el CL. Se ha descubierto que una composición inventiva de este tipo mitiga en gran medida varios problemas conocidos relacionados con el rendimiento y la

10 durabilidad del electrodo, incluidas las subresistencias de varios componentes como el ionómero, la capa de aislamiento electrónico del ionómero, vías de gas no accesibles, etc. La nueva composición de la CL se muestra en la Figura 2.

La Figura 1, procedente de la Ref 16, muestra un CL convencional cuyas partículas catalíticas son todas partículas recubiertas de ionómero e ilustra una ruta

15 de conducción de electrones limitada en una línea discontinua clara marcada con e-. Los huecos (poros) rodeados de ionómero no son activos a menos que las moléculas del gas reactivo se difundan a través de la capa de ionómero hasta la superficie de la partícula catalítica recubierta de ionómero. En la ampliación parcial a la derecha de la Figura 1, más del 60% de las partículas se encuentran en una

20 región inactiva. Por tanto, muchas partículas catalizadoras quedan inactivas mediante el recubrimiento de ionómero. Sin embargo, en la Figura 2 se muestra una estructura de partículas dentro de un CL de la presente invención que incluye

partículas catalizadoras recubiertas de ionómero y libres de ionómero, de las cuales las partículas catalizadoras recubiertas de ionómero se distinguen visualmente en la ampliación de la izquierda al rodear estas partículas recubiertas en un anillo exterior visualmente contrastado que denota el recubrimiento de ionómero
5 alrededor de la superficie exterior de la partícula. Las partículas catalizadoras libres de ionómero se exponen directamente a las moléculas de gas entrantes, mientras que las partículas catalizadoras recubiertas de ionómero se conectan entre sí para formar los conductores de protones necesarios. La cantidad de ionómero utilizada para una primera porción que contiene ionómero del contenido total de catalizador
10 del CL se selecciona para proporcionar la ruta conductora de protones suficiente, así como algunas superficies de soporte de carbono parcialmente expuestas para permitir que las partículas catalizadoras recubiertas de ionómero se conecten entre sí, o a otras partículas, eléctricamente para maximizar la reacción electroquímica deseada.

15 En el lado derecho no ampliado de la Figura 2, los grandes círculos oscuros y óvalos representan partículas catalizadoras aglomeradas que fueron premezcladas con un aglutinante, por ejemplo, ionómero catiónico, y por lo tanto se muestran rodeadas por el anillo visualmente contrastado alrededor del exterior. Los círculos oscuros que carecen de los anillos exteriores contrastados en el lado
20 izquierdo ampliado de la Figura 2 representan los catalizadores libres de ionómero soportados que carecen de su propio recubrimiento de ionómero, pero se han adherido a la capa exterior de ionómero de los aglomerados. Se selecciona una

proporción de mezcla adecuada para permitir que los aglomerados se interconecten entre sí como se muestra en el lado derecho no ampliado de la Figura 2. Los puntos oscuros más pequeños representan los materiales de soporte conductores agregados (por ejemplo, carbono desnudo) para proporcionar mejores rutas de electrones para una mejor actividad catalítica plana. Las líneas de ruta de tonos más claros etiquetadas como e_s^- representan las rutas de los electrones, mientras que las líneas de ruta más oscuras etiquetadas como O_2 representan las rutas de las moléculas de gas. Aunque la imagen muestra una etiqueta de gas oxígeno, también se puede utilizar gas hidrógeno u otras moléculas de gas.

Como lo muestra Schuler en el lado izquierdo de la Figura 1, no es necesario que el ionómero cubra todas las partículas catalizadoras interconectadas. Los poros secundarios en la Figura 1 permitieron que más moléculas de gas se movieran y alcanzaran las nanopartículas catalíticas, mientras que los poros primarios fueron responsables de que el gas penetrara a través de la capa de ionómero para llegar a las nanopartículas catalíticas. Como los poros secundarios existen en un gran número en el CL inventivo, el espacio cerrado entre las partículas en la vista ampliada del inserto de la Figura 2 para el CL inventivo puede contener una cantidad de humedad, que también es una sustancia conductora de protones. En una pila de combustible de alta temperatura, la humedad del agua se utiliza como conductor de protones en el CL, mientras que el politetrafluoroetileno (PTFE) se utiliza como aglutinante de alta temperatura. Por lo tanto, las nuevas composiciones de CL de la presente invención utilizan esta ventaja para promover una cantidad potencialmente

menor de ionómero para un mejor rendimiento catalítico. Menos ionómero dentro de un CL bien construido reducirá la resistencia inducida por el ionómero dentro del CL, lo que concuerda con la conclusión de Schuler.

Además, se puede usar una solución catalítica cargada con una cantidad
5 menor de partículas catalíticas, o incluso una solución de soporte no catalítica que contenga nanopartículas de soporte conductoras desnudas, en la primera porción que contiene aglutinante o ionómero de una formulación de tinta inventiva de la presente invención, ya que las partículas catalíticas recubiertas de ionómero sufren más subresistencias, como informa Schuler. Se puede usar una solución catalítica
10 más cargada con una mayor cantidad de partículas catalíticas para la segunda porción de aglutinante o catalizador libre de ionómero de la formulación de tinta inventiva, ya que las partículas de aglutinante o catalizador libre de ionómero pueden interactuar libremente con el reactivo más fácilmente. La selección de una cantidad adecuada de aglutinante o ionómero para alcanzar el mejor rendimiento y
15 durabilidad del CL inventivo está dentro del alcance de un experto en la técnica.

Las superficies recubiertas de aglutinante o ionómero de los catalizadores recubiertos de aglutinante o ionómero pueden interconectarse entre sí en la primera porción de tinta, o la interconexión puede lograrse durante la mezcla de la solución de catalizador recubierto de aglutinante o ionómero con la solución de catalizador
20 sin aglutinante o ionómero, o durante la mezcla posterior con el soporte conductor adicional sin ionómero (desnudo) para lograr la solución de tinta final, a fin de lograr la interconexión necesaria entre todos ellos, incluidos los catalizadores recubiertos

de ionómero, los catalizadores sin ionómero y el soporte conductor desnudo. Alternativamente, la interconexión puede lograrse durante un proceso separado posterior a la preparación de la tinta, por ejemplo, durante el recubrimiento de la tinta sobre un sustrato para formar una capa catalizadora, cuando la interconexión
5 entre las nanopartículas recubiertas de aglutinante y sin aglutinante puede producirse a medida que las partículas se depositan unas sobre otras, y/o durante el paso de vaporización del disolvente realizada después del recubrimiento.

Esta interconexión es de una forma en la que las nanopartículas catalíticas sin aglutinantes se unen a las nanopartículas recubiertas con aglutinante, o las
10 nanopartículas conductoras sin aglutinantes se unen a las nanopartículas catalíticas recubiertas con aglutinante, o las nanopartículas conductoras sin aglutinantes se unen a las nanopartículas catalíticas sin aglutinantes, o nanopartículas recubiertas de aglutinante unidas a nanopartículas recubiertas de aglutinante.

En la capa catalizadora de la invención, durante el proceso de fabricación,
15 dichas nanopartículas y/o sus aglomerados se empaquetan una encima de otra, lo que les permite formar una composición de capa ordenada en lugar de una composición arbitraria que se produjo a partir de una solución de tinta homogeneizada. Como se muestra en la Figura 2, las nanopartículas recubiertas de aglutinante sirven como una base o sitio de interconexión al que al menos algunas
20 de las otras nanopartículas están unidas al menos en parte mediante una conexión similar a un pegamento al aglutinante de las nanopartículas recubiertas de aglutinante. Cuando una cantidad suficiente de nanopartículas catalizadoras sin

aglutinante se une a las nanopartículas recubiertas con aglutinante interconectadas, se produce una estructura ordenada de nanopartículas en la capa catalizadora resultante donde las nanopartículas catalizadoras sin aglutinante se intercalan entre nanopartículas recubiertas con aglutinante y/o aglomerados. de los mismos, para
5 formar puentes catalíticos más pequeños entre ellos. Asimismo, si en la composición se incluyen nanopartículas de soporte conductoras sin aglutinante, como se describe en la sección 2 siguiente, se intercalan entre nanopartículas recubiertas de aglutinante, y/o aglomerados de las mismas, para formar puentes adicionales altamente conductores de electricidad entre ellas.

10 La estructura ordenada incluye al menos nanopartículas catalizadoras sin aglutinante unidas directamente a nanopartículas recubiertas con aglutinante en forma de pegamento en las superficies recubiertas con aglutinante de las mismas, y que de ese modo también se interconectan con cualquier otra nanopartícula recubierta con aglutinante incluida, o sus aglomerados para lograr vías eléctricas,
15 iónicas y de líquidos y gases mucho mejores. Más detalladamente, cuando se utilizan nanopartículas de soporte conductoras, siempre que menos de la totalidad de las superficies de las nanopartículas de soporte estén cubiertas por ionómero, que es un aislante eléctrico, las nanopartículas de soporte conductoras actúan como conductores eléctricos para permitir que los electrones generados a partir de una
20 reacción electroquímica se pasar o conducir electrones a las moléculas o iones circundantes o adsorbidos. Cuando las nanopartículas catalizadoras sin aglutinante entran en contacto con estas superficies al menos parcialmente no recubiertas de

las nanopartículas de soporte conductoras, estas nanopartículas catalizadoras y de soporte eléctricamente conductoras pasan electrones entre sí para las reacciones previstas. Además, en esta invención, cuando las nanopartículas recubiertas de aglutinante pegan las nanopartículas catalizadoras sin aglutinante para formar aglomerados, y dichos aglomerados se empaquetan juntos, se forma una estructura ordenada de interconexión entre las nanopartículas recubiertas de aglutinante y las nanopartículas catalizadoras sin aglutinante. Esto es diferente a las composiciones de partículas catalizadoras homogeneizadas de la técnica anterior, donde el empaquetamiento de las partículas catalizadoras homogeneizadas con un aglutinante en la capa catalizadora es aleatorio o arbitrario sin interconexiones distinguibles entre partículas individuales o sus aglomerados. En la presente invención, las nanopartículas recubiertas de aglutinante se conectan entre sí para formar una red conectada, mientras que las nanopartículas catalizadoras sin aglutinante y/o las nanopartículas de soporte sin aglutinante se distribuyen en contacto adjunto alrededor de dichas nanopartículas recubiertas de aglutinante y sus aglomerados, formando así una estructura ordenada de interconexiones de partículas. El contacto entre nanopartículas libres de aglutinantes puede mejorar enormemente las vías eléctricas; mientras que el empaquetamiento o el contacto entre las nanopartículas libres de aglutinantes crea poros o vacíos muy necesarios e interconectados cuyo estado interconectado forma vías para el paso del gas o líquido. Las nanopartículas recubiertas de aglutinante conectadas dentro de los aglomerados empaquetados de la capa catalizadora forman vías iónicas para

conducir los protones a las nanopartículas catalizadoras sin aglutinante adheridas. Se garantiza una capa aglutinante bien conectada sobre nanopartículas recubiertas de aglutinante entre dichos aglomerados para permitir la máxima reacción electroquímica. Estas vías iónicas son diferentes de las producidas por una única tinta homogeneizada de nanopartículas catalizadoras, que tiene una distribución aleatoria y arbitraria. Por lo tanto, se logró una construcción novedosa de rutas eléctricas, iónicas, gaseosas y líquidas ordenadas mediante la composición de capa catalizadora inventiva descrita y habilitada en el presente documento.

Hasta donde sabe el Solicitante, no ha habido ninguna publicación anterior que revele un uso de aglutinante o catalizador libre de ionómero en CL en CCM comercial, ni una mezcla de aglutinante o nanopartículas recubiertas de ionómero y aglutinante o ionómero, que no solo sostenga el alto rendimiento catalítico (por encima del promedio 0.7 – 1.2 w/cm²) pero también exhibió una durabilidad excepcional para cumplir con la aplicación HDV (alcanza el equivalente a 25000 horas). En el presente documento se describe por primera vez la utilización de nanopartículas recubiertas de aglutinante o ionómero como base de unión en la estructura de CL, la adición de aglutinante altamente activo o partículas catalíticas libres de ionómero con o sin soporte, y la adición de soporte conductor desnudo multiusos, todos juntos en la composición de CL inventiva. Esta novedosa composición CL proporciona una mejor solución a muchas dificultades existentes relacionadas con el rendimiento catalítico y la durabilidad para aplicaciones PEMFC.

En todos los ejemplos de formulación o procesamiento de tinta catalítica aquí descritos, para el revestimiento de capa catalizadora de electrodo previsto, todas las tintas pueden estar hechas cada una del mismo catalizador entre sí, de un catalizador respectivo diferente entre sí, o de una mezcla de diferentes catalizadores que es una mezcla igual o diferente a la de las tintas. Los aglutinantes o ionómeros seleccionados se mezclan en una proporción elegida con respecto al carbono de la tinta. Luego, dicha tinta se fundió, se recubrió con troquel, se recubrió por pulverización o se aplicó con brocha sobre una membrana para formar una capa catalizadora.

Un beneficio adicional de la nueva composición del CL es que tales vías eléctricamente conductoras notablemente mejoradas de nanopartículas catalíticas interconectadas sin aglutinantes y/o nanopartículas eléctricamente conductoras sin aglutinantes conducen a la producción de un nuevo producto catalizador soportado durante un proceso electroquímico, que es ideal para reacciones electroquímicas muy deseadas, incluidas las de pilas de combustible y electrolizadores, o aplicaciones de baterías. Esta novedad del producto catalizador soportado resultante es que una fina película de material catalítico, por ejemplo, Pt, se recubre sobre nanopartículas de soporte conductoras.

2) Composición de la capa catalizadora con soporte conductor adicional

En algunas realizaciones, las nuevas composiciones de CL de la presente invención utilizan partículas catalíticas depositadas sobre algún soporte conductor.

Para evitar la corrosión del soporte, por ejemplo, la corrosión del carbono, y aumentar la conducción electrónica a través de la capa y promover mejores reacciones electroquímicas, se prefirió un soporte conductor altamente grafitizado por las siguientes razones:

5

2.1) Actuar como soporte del nuevo catalizador.

La disolución y redeposición de partículas catalíticas como Pt o nanopartículas (NP) que contienen Pt sobre partículas de soporte de carbono es bien conocida y ha sido investigada por varios científicos e ingenieros en la técnica anterior. Sin embargo, se cree que se utilizan nanopartículas de soporte de carbono adicionales añadidas a una solución de partículas catalíticas soportadas en carbono existentes que ya están soportadas sobre partículas de soporte de carbono, de modo que las nanopartículas de soporte conductoras adicionales actúen como un nuevo soporte adicional para la deposición adicional de Pt-NP reducida. novela, y divulgada aquí por primera vez. Se descubrió que este novedoso catalizador soportado proporciona ESCA adicional que puede mantener el rendimiento necesario.

15

2.2) Actuando como vía adicional de conducción de electrones.

20

El soporte conductor añadido o partículas de soporte similares (por ejemplo, semiconductoras) proporcionan una mejor conductividad dentro de la capa catalizadora formada con la composición actualmente descrita. En todos los

productos CCM comerciales, se ha utilizado ionómero sin excepción en la mezcla de tinta. El ionómero es un aislante electrónico. Los electrones se pierden cuando no pueden transferirse desde los sitios productores ni transferirse a los sitios activos de la reacción. Agregar soporte conductor adicional libre de ionómero (es decir, desnudo, sin recubrimiento) mejora y aumenta la vía de conducción electrónica para una mejor reacción electroquímica deseada. Esto se considera novedoso y se revela aquí por primera vez.

2.3) Hidrofobicidad mejorada

La adición de un soporte de carbono desnudo, o un soporte conductor similar, sin ionómero proporciona una mejor propiedad hidrófoba en la capa catalizadora. Esto también es importante para permitir que el agua producida o condensada salga fácilmente del CL.

2.4) Actuar como soporte de sacrificio contra la corrosión.

Se ha documentado que las partículas catalíticas depositadas sobre un soporte de carbono provocan una tasa de corrosión del carbono ligeramente mayor que el mismo soporte sin partículas catalíticas depositadas sobre él [Ref 2]. La elección de un soporte con tendencia más corrosiva (carbón desnudo que carece de catalizador predepositado en el momento de su adición a la composición de tinta) como soporte adicional actuará como soporte de sacrificio para mitigar la corrosión del soporte del catalizador. Esto fue revelado por primera vez en esta aplicación.

Además, el soporte desnudo adicional utilizado en realizaciones seleccionadas de la nueva composición de CL de la presente invención mejora la durabilidad del producto catalizador, como lo respalda indirectamente la conclusión de Burup en su reciente revisión [Ref 5]. Como se indica allí, el gran tamaño de las partículas catalíticas (efecto de maduración de Ostwald) provocó la caída del rendimiento debido a la pérdida de ECSA. Como la redeposición de Pt reducido sobre el soporte desnudo creará más ECSA nuevas de nanopartículas de Pt, esto mitiga la pérdida de ECSA. En comparación con la redeposición de Pt en NP de Pt adyacentes en los soportes, dicha maduración de Ostwald es uno de los factores clave para la pérdida de ECSA.

Además, cuando los iones de Pt disueltos migraron desde el CL hacia el GDL o la membrana, esto provocó una pérdida irreversible de ECSA de Pt. Se ha observado bien una banda de platino dentro de la membrana cerca del CL debido al efecto de migración. También se observaron partículas catalíticas como Pt en la capa mesoporosa de GDL. En la presente invención, proporcionar un soporte desnudo cercano localmente para que se deposite el Pt reducido minimiza y mitiga dicha migración.

También se describe en el presente documento más adelante una estructura interna multicapa inventiva de CL, que también proporciona restricción a la migración de iones Pt disueltos y los obliga a volver a depositarse dentro de la capa catalizadora. Es evidente a partir de la imagen de la Figura 8, recopilada bajo microscopía electrónica de barrido de alta resolución, que se observó una capa

uniforme con una banda más concentrada de nanopartículas catalíticas cerca del lado PEM dentro del cátodo CL. Este fue el primero divulgado y totalmente diferente de la migración o redistribución irregular de partículas catalíticas metálicas [Ref 1]. En segundo lugar, no se observó ninguna partícula metálica depositada dentro del PEM. Esto fue una indicación directa de la exhibición de la capa compacta de CL en el lado de PEM que impidió una mayor migración de Pt disuelto hacia el PEM, lo cual fue observado por varios investigadores.

Además, ninguna técnica anterior describió que las nanopartículas de estructura catalítica en forma de placa [ref 19] mantendrán una estructura similar a la forma de placa cuando crezcan, ni se indicó que dichas partículas permanecerán en el soporte para un mejor rendimiento y durabilidad. Esta invención reveló que la utilización de partículas catalíticas con estructura en forma de placa puede minimizar aún más la migración, agregación y aglomeración de las nanopartículas en crecimiento de modo que se mantenga su rendimiento catalítico. La forma, el tamaño y la formulación de dichas partículas catalíticas en forma de placa se describen con más detalle en la patente anterior de EE. UU. número 9,761,885 del solicitante, cuya totalidad se incorpora en el presente documento como referencia.

Además, la estructura en forma de placa de las partículas catalíticas sobre el soporte se ha demostrado como un factor eficaz para la distribución uniforme de las partículas catalíticas sobre la superficie del soporte durante más de 150.000 ciclos mientras se producen más de 0.90 w/cm² a 0.585 V al final de su vida útil. Ninguna publicación anterior había revelado que un crecimiento progresivo del tamaño de

las partículas catalíticas sobre el soporte proporcionaría el rendimiento y la durabilidad esperados, sino todo lo contrario. El crecimiento progresivo del tamaño de las partículas catalíticas con forma de placa fue evidente en el desarrollo de la presente invención.

5 Además, se observó un crecimiento uniforme del tamaño en las pruebas de durabilidad, y se plantea la hipótesis de que sin al menos uno o más de los puntos de novedad adicionalmente divulgados que se detallan a continuación, el gran tamaño de las partículas catalíticas basadas en Pt que se aglomerarían y aglomerarían juntas se mitigaría aún más. Lo peor es que migrarán desde la parte superior de los MEA hasta la parte inferior de los MEA en una dirección de montaje vertical.

3) Proceso de galvanoplastia de estado sólido para recubrimiento de película delgada de nanopartículas

15 En este trabajo inventivo, se descubrió que después de un período de uso de un cátodo de pila de combustible con la capa CL compuesta de manera inventiva de la presente invención, muchas nanopartículas o aglomerados de nanopartículas se recubrieron con una película delgada de Pt en sus superficies superiores, ya que se utilizaron catalizadores soportados en platino. Entre estas nanopartículas recubiertas individuales o aglomeradas, se encontró que algunas de ellas no tenían nanopartículas catalíticas en el soporte. Se descubrió que algunos otros tenían algunas nanopartículas catalizadoras situadas debajo de la película delgada de Pt.

Como es bien conocido en el dominio público, una película delgada continua de Pt tiene un deterioro insignificante de la actividad catalítica. Teniendo esto en cuenta, este novedoso proceso de galvanoplastia en estado sólido puede explotarse y desarrollarse aún más para producir nuevos catalizadores tan inventivos.

5 En la Figura 10, se observaron nanopartículas blancas en todo el espesor de la capa y se observaron más en la interfaz entre la membrana y el CL. Estas manchas blancas se analizaron mediante espectroscopía de rayos X de difracción de electrones y demostraron ser partículas ricas en Pt.

 La observación de tales partículas recubiertas de película delgada de Pt a
10 través del CL indicó la efectividad de las vías eléctricas y de conducción de protones bien conectadas. Una composición optimizada puede conducir a un mayor avance de este novedoso proceso de galvanoplastia en estado sólido. Continuando con la referencia a la Figura 10, también se observó que dicha película delgada también estaba revestida sobre partículas aglomeradas, y que dicha película delgada
15 también estaba revestida sobre algunas nanopartículas catalíticas existentes en la superficie del soporte.

 Con el conocimiento científico existente en el campo de la galvanoplastia en estado líquido, la mayoría de los metales de transición se pueden galvanizar sobre algunos sustratos conductores si el complejo iónico conocido está disponible. La
20 galvanoplastia de estado sólido utiliza el mismo mecanismo al reducir los iones metálicos cercanos a las superficies del material del cátodo sin inmersión en una fase líquida del proceso. Por lo tanto, muchos metales, incluidos cromo, *hierro*,

cobre, níquel, cobalto, itrio, circonio, niobio, molibdeno, rutenio, rodio, paladio, plata, indio, estaño, bario, hafnio, tantalio, renio, osmio, iridio, platino y oro. En este proceso se pueden utilizar plomo, bismuto, lantano y samario para producir nanopartículas recubiertas de material catalítico de película delgada.

5 *Varias diferencias clave entre los métodos de galvanoplastia existentes y la galvanoplastia de estado sólido inventiva aquí descrita incluyen:*

(a) la galvanoplastia en estado sólido no requiere un electrolito líquido o un compuesto iónico metálico de recubrimiento en el electrolito;

10 *(b) la galvanoplastia de estado sólido recubre nanopartículas en lugar de un objeto a granel;*

(c) la galvanoplastia en estado sólido se produce dentro del cátodo, en el que la disolución del metal del revestimiento y la reducción de los iones del metal del revestimiento se producen al mismo tiempo, a diferencia de la mayoría de la galvanoplastia comercial, donde el metal se transfiere del ánodo al cátodo, o de la
15 *solución al cátodo;*

(d) la galvanoplastia de estado sólido no produce residuos líquidos ni gases o soluciones residuales tóxicos.

En una realización de este proceso inventivo de galvanoplastia en estado sólido, se fabricó un electrodo inventivo con la composición descrita anteriormente
20 y la estructura en capas que se describe a continuación. Este CCM se ensambló con GDL y se instaló en un dispositivo de celda. En condiciones de humidificación y temperatura elevada entre 60 y 85 grados Celsius, la celda se sometió a ciclos de

voltamperometría cíclica entre 0.6 V y 0.95 V mientras se usaba hidrógeno en el ánodo y nitrógeno en el cátodo. Este ciclo de trabajo continuó mientras se monitoreaba el cambio ECSA del CCM. Una vez que ECSA alcanzó un valor estable, el proceso de galvanoplastia de estado sólido se consideró completo.

- 5 Debido a la naturaleza de las nanopartículas, en algunos experimentos, algunas nanopartículas revestidas se observaron temprano, por ejemplo, después de aproximadamente 65000 ciclos, antes de la "finalización" denotada por la estabilización de ECSA. A través de la investigación microscópica electrónica, muchas nanopartículas revestidas de metal fueron observadas tempranamente.
- 10 observado.

Es muy posible producir tales nuevas nanopartículas recubiertas con una película delgada de Pt u otros materiales catalíticos similares mediante este inventivo proceso de galvanoplastia en estado sólido. De acuerdo con lo mejor que entiende el inventor, si el potencial cíclico se aumenta a 100 mV/segundo, o incluso

15 a 200 mV/segundo, se espera que el proceso de deposición se acelere significativamente. Por lo tanto, se espera que una cantidad significativa de estas nuevas nanopartículas recubiertas de película delgada de Pt se puedan producir en grandes cantidades.

Esta galvanoplastia en estado sólido para recubrimiento de película delgada

20 se puede extender a otras aplicaciones utilizando la composición de capa catalizadora inventiva en esas otras aplicaciones. Las ventajas de este novedoso proceso se exponen en la siguiente lista no exhaustiva:

a) Permite producir muchas otras nanopartículas metálicas recubiertas de película delgada para diversas aplicaciones. Por ejemplo, es muy deseable producir un catalizador de soporte recubierto de película fina de iridio. Como el iridio es el catalizador más caro para los electrolizadores de agua para la producción de hidrógeno verde, la reducción de la carga de Ir es significativamente beneficiosa.

b) El proceso inventivo logra lo que antes se creía imposible: recubrir nanopartículas con una fina capa cuyo espesor puede variar desde unos pocos angstroms hasta unos pocos nanómetros en la superficie exterior de las nanopartículas. Si el proceso estuviera bien desarrollado y controlado, se podría controlar y definir el espesor de dicho recubrimiento. Al igual que con el desarrollo anterior de la galvanoplastia en fase líquida, el novedoso proceso tiene un gran potencial futuro para el desarrollo y la producción de muchos materiales nuevos y novedosos.

c) Una ventaja notable de este proceso de galvanoplastia de estado sólido es también su estatus de cero emisiones y residuos y/o productos químicos nocivos muy reducidos o insignificantes, en comparación con el proceso de galvanoplastia líquida actual, en el que los residuos químicos y la contaminación son inevitables.

d) Este novedoso proceso de galvanoplastia en estado sólido se puede amplificar fácilmente basándose en conocimientos científicos y de ingeniería conocidos. Con un proceso de electrificación amplio y rápido, la producción de nanopartículas recubiertas de película fina como soporte de nuevos materiales es muy factible.

e) En esta invención, se produjo una película delgada de material catalítico sobre las nanopartículas de soporte mediante un proceso de reacción de celda de combustible. Sin embargo, también se puede hacer con un electrolizador, en cuyo caso los materiales de revestimiento se pueden colocar en el lado del ánodo. El material catalítico involucrado en el proceso de reducción de oxígeno pasará por un proceso de disolución y redeposición. Utilizando la composición de capa inventiva, esto permitirá que los iones metálicos catalíticos migren a las superficies de soporte conductoras y se reduzcan cuando se presenten los electrones.

Se encontró que los metales catalíticos tenían un contenido mucho mayor dentro de la subcapa más interna que en las otras subcapas. Sin embargo, en este paso, se desconocía el mecanismo exacto de dicha migración. Una posible razón podría ser que, dentro de la densidad de empaquetamiento compacto de la subcapa más interna, los contactos entre las nanopartículas conductoras y los nanocatalizadores fueron mayores que en la subcapa intermedia más suelta. Bajo una operación constante, el gradiente de concentración de iones metálicos dentro de la capa catalizadora durante el proceso podría ser la fuerza principal para impulsar más iones metálicos al área agotada donde se redujeron en la subcapa más interna más rápidamente que en la capa intermedia.

Combinando el conocimiento público de la galvanoplastia bajo proceso de electrólisis, esta galvanoplastia inventiva de estado sólido se puede realizar bajo una condición de corriente forzada para permitir que dicho proceso sea mucho más eficiente.

La separación de nanopartículas recubiertas con una película delgada de nanopartículas no recubiertas o parcialmente recubiertas podría realizarse utilizando ligandos de protección para eliminar las nanopartículas recubiertas con una película no delgada. O viceversa, para eliminar las nanopartículas recubiertas de película delgada mediante lavado, centrifugación y otros.

El CL inventivo con catalizador recubierto de aglutinante o ionómero, catalizador sin aglutinante o ionómero y soporte conductor desnudo agregado (sin aglutinante o ionómero) proporciona muchas más vías de electrones, vías de combustible gaseoso y vías de partículas catalíticas accesibles. Una mejora tan significativa de las vías proporcionó una mayor actividad catalítica y redujo drásticamente todas las subresistencias identificadas por Schuler. Cualquier experto en la técnica también puede predecir que la reducción de dicha CL, reduciendo igualmente las partículas catalíticas como la carga de platino, es altamente factible. Al mismo tiempo, la reducción de partículas catalíticas en el CL también reducirá el espesor del CL, lo que también favorece una mejor actividad masiva ya que mitiga el problema de las inundaciones de agua.

4) Estructura de capas de catalizador multicapa.

Otro objetivo de esta invención es reducir la migración de los iones catalíticos disueltos. En los procesos de fabricación de CL convencionales, no existe una estructura resultante especialmente útil para la mitigación de iones de partículas catalíticas. En la fabricación anterior de un CL de dos capas de un cátodo, las

densidades de empaquetamiento entre las dos subcapas del CL eran similares entre sí. En la presente invención, en su lugar se emplean diferentes subcapas con diferentes densidades de empaquetamiento de subcapa. En las realizaciones particulares de la presente invención, en el CL inventivo se construyen al menos
5 tres subcapas de densidad de empaquetamiento variable.

Como se usa en el presente documento, la densidad de empaquetamiento del material se define como el número de partículas sólidas, que incluyen partículas individuales y aglomerados, en un volumen dado. Por lo tanto, un tamaño de partícula más pequeño equivale a una mayor densidad de empaquetamiento del
10 material en comparación con partículas más grandes para un volumen dado de material.

En una realización, la estructura CL multicapa inventiva consta de tres subcapas: (1) una capa más interna que se encuentra encima de la membrana y tiene una estructura de capas compacta con una alta densidad de empaquetamiento de nanopartículas o sus aglomerados; (2) una capa intermedia que se prepara
15 encima de la capa más interna y tiene una estructura de empaquetamiento suelta con una baja densidad de empaquetamiento con grandes aglomerados de nanopartículas; y (3) una capa más externa que se fabrica justo encima de la capa intermedia. Esta capa más externa utiliza aglomerados más pequeños de
20 nanopartículas para producir una capa compacta con una superficie lisa (ver Figura 7).

El propósito de la capa más interna con una alta densidad de empaquetamiento tiene dos propósitos principales: (1) crear una interfaz intacta para evitar la deslaminación del CL del sustrato, por ejemplo un PEM, que de otro modo podría ser una preocupación debido a su inclusión de nanopartículas conductoras sin aglutinantes y/o nanopartículas catalizadoras sin aglutinantes (los aglomerados grandes crearán poros existentes entre la membrana y la subcapa, y dichas bolsas de aire no son deseadas ya que aumentan la inundación local y la resistencia interfacial); y (2) crear una zona tampón para una alta concentración de protones transferidos a través de la membrana. El propósito de esta zona de amortiguamiento es permitir que se produzca un gradiente de concentración y permitir que una alta concentración de protones permanezca más tiempo en esta zona para la reacción de reducción electroquímica prevista en el CL.

El propósito de la capa intermedia es utilizar completamente las nanopartículas catalizadoras sin aglutinantes para mejorar la tan deseada reacción de reducción, particularmente en el caso en que el CL es el cátodo de una celda de combustible. Por lo tanto, se prefiere fabricar un gran espesor de esta capa para aplicaciones de alta densidad de corriente.

El propósito o ventaja de la capa más externa es doble: (1) suavizar la superficie rugosa de la capa intermedia más suelta, ya que esta capa más externa contacta directamente con el GDL, y una superficie superior lisa proporciona una mejor conductividad interfacial, ya que las bolsas de aire o huecos o abolladuras son inconvenientes para el desempeño del CL; y (2) crear una capa compacta para

evitar que las nanopartículas sin aglutinantes se pierdan o se eliminen con el agua producida en condiciones de operación de alta corriente. En algunas realizaciones, el tamaño de nanopartículas de la capa más interna y de la capa más externa es mucho más pequeño que el de la capa intermedia. En un ejemplo particular no limitativo, la primera tiene un tamaño medio de nanopartículas no superior a 150 nm, mientras que el de la capa intermedia oscila entre 100 y 500 nm. El pequeño tamaño promedio de las nanopartículas en la subcapa más interna del CL se diseñó controlando diferentes parámetros del proceso de recubrimiento, mientras que el tamaño más grande en la subcapa intermedia se logró de manera controlada variando algunos de esos parámetros del proceso.

En un ejemplo, encima de una membrana, que puede ser una membrana de intercambio de protones (PEM), una membrana de intercambio aniónico (AEM) o una membrana de hidrocarburos (HCM), o encima de una capa mesoporosa de GDL, se puede colocar una primera subcapa con alta densidad de empaquetamiento de contenido sólido de CL. Luego, se depositó una segunda subcapa suelta de contenido sólido con partículas sólidas más grandes. Después de esta segunda subcapa, se depositó una subcapa superior lisa con partículas sólidas más pequeñas para crear una subcapa más externa lisa. La intención detrás de una subcapa compacta en la parte inferior del CL (es decir, cerca de la membrana) es proporcionar una capa configurada específicamente para ralentizar la migración de los iones de partículas catalíticas y, además, hacer que estos iones de partículas catalíticas se depositen en las partículas pequeños aglomerados.

partículas que comprenden partículas catalíticas libres de aglutinantes. Si se utiliza Pt como partículas catalíticas, las nanopartículas de Pt son excelentes agentes reductores para reducir los iones $Pt(2+)$. Con un cruce mínimo o parcial de hidrógeno, los iones $Pt(2+)$ disueltos podrían reducirse completamente en la capa compacta, ya sea en la superficie de las nanopartículas del catalizador preexistentes o en la superficie del soporte conductor desnudo.

Una observación clara de algunas nanopartículas completamente recubiertas de Pt en el límite entre el CL y la membrana, así como dentro del CL, en la Figura 10 es una fuerte evidencia del resultado único de esta estructura inventiva de múltiples capas del CL inventivo. Las partículas de color blanco son partículas individuales (con un tamaño de 30 a 80 nm) y partículas aglomeradas completamente recubiertas con platino en esta muestra fotografiada. El brillo uniforme de las partículas del catalizador indica que sus superficies estaban completamente recubiertas con platino bajo imágenes SEM. Debajo de la fina capa se encontraban algunas nanopartículas preexistentes. Sin duda, tales partículas catalizadoras totalmente recubiertas de película delgada de platino fueron producidas y descritas por primera vez en esta invención. Estas nuevas partículas catalizadoras no solo se produjeron en la interfaz, sino que también se produjeron dentro de la capa más interna del CL inventivo (en la dirección vertical de la imagen de la Figura 10, que muestra la sección transversal de un CL inventivo después de más de 100,000 ciclos). del protocolo HDV MEA, que fue publicado por el Departamento de Energía de Estados Unidos).

A partir de los espectros de rayos X de difracción de electrones, se detectó un alto contenido uniforme de partículas catalíticas en la subcapa más interna del CL en la Figura 8. El contenido de partículas catalíticas de esta subcapa más interna era casi tres veces mayor que el de la subcapa adyacente. Estos datos indican que la estructura inventiva de múltiples capas mitigó con éxito la migración de iones de platino dentro del CL de composición innovadora. La ruta de los electrones bien conectada se evidenció mediante la deposición de nanopartículas y aglomerados de catalizador de platino completamente recubiertos en dicho CL, ya que los iones $Pt(2+)$ se reducían cada vez que se presentaban electrones. Con catalizadores recubiertos con aglutinante o ionómero, los iones $Pt(2+)$ migraron a la membrana y se redujeron dentro de la membrana para provocar una pérdida permanente de ECSA. El hidrógeno cruzado fue otra fuente de reducción para la reducción del $Pt(2+)$ migratorio. Cruce de hidrógeno en el PEM, como bien se documenta en la literatura.

Esta estructura inventiva de CL de múltiples subcapas también evita el desprendimiento de las partículas catalizadoras no aglutinantes del electrodo de la capa catalizadora que puede causar un cambio significativo en la estructura de CL y el desprendimiento del catalizador durante la operación; se diseñó cuidadosamente una estructura intercalada compuesta de múltiples capas de densidad de material variable. inventado, y se divulga en el presente documento de la siguiente manera. En esta estructura inventiva de CL de múltiples subcapas, se fabricaron dos subcapas compactas en la parte superior (es decir, la región más

externa más alejada de la membrana) y en la parte inferior (es decir, la región más interna más cercana a la membrana) de la capa catalizadora, mientras que una subcapa intermedia situada intermedicamente de las subcapas superior e inferior se llenó con grandes aglomerados de nanopartículas, por lo que tenía una densidad de material menor que las subcapas superior e inferior.

La subcapa densa o compacta en la parte superior o inferior del CL se fabricó utilizando partículas más pequeñas de contenido sólido de tinta catalizadora para formar una capa compacta. El espesor de la capa puede variar de acuerdo con el diseño de la estructura de la capa. La capa intermedia se formó con partículas grandes y aglomeradas que crearon más poros, lo que resultó en una estructura de subcapa más suelta que la subcapa superior o inferior.

Con referencia a la Figura 3, LE1, LE2 y LE3 son las subcapas más externa, intermedia y más interna, respectivamente, del electrodo izquierdo de un nuevo MEA de la presente invención; mientras que RE1, RE2 y RE3 son las subcapas más externa, intermedia e interna del electrodo derecho del MEA, en el que los dos electrodos están separados por una membrana. Las subcapas más externa e interna LE1 y LE3 del electrodo izquierdo son las capas compactas de mayor densidad de material, mientras que la subcapa intermedia LE2 es una subcapa más suelta y de menor densidad de material que LE1 y LE3. Asimismo, las subcapas más externa e interna RE1 y RE3 del electrodo derecho son las capas compactas de mayor densidad de material, mientras que la subcapa intermedia RE2 es una subcapa más suelta y de menor densidad de material que RE1 y RE3.

De acuerdo con los resultados experimentales, al final de su vida útil (EOL), el espesor del CL aún se mantenía dentro del promedio de más del 90 % del espesor del CL original. Esta estructura sostenida es crucial para una vida útil necesaria con alto rendimiento. El solicitante cree que uno de los contribuyentes clave es dicho
5 diseño inventivo de estructura multicapa, particularmente cuando se mezcla con la composición CL inventiva compuesta de partículas catalíticas recubiertas de aglutinante, partículas catalíticas sin aglutinante y soporte conductor desnudo adicional (sin ionómero).

El mayor rendimiento catalítico durante el período de prueba DOE HDV AST
10 (2019.11) [Ref 18] fue una prueba clara del éxito de esta estructura [consulte la Figura 4]. La alta densidad de potencia mejorada y sostenida establece que dicha ingeniería inventiva de la estructura de la capa de electrodo fue de gran valor para la aplicación práctica industrial.

Además, dentro del CL, se puede utilizar un mayor número de subcapas de
15 densidad de empaquetamiento distinta formadas con el mismo o diferente catalizador entre sí, por ejemplo, sustituyendo dos o más subcapas intermedias para el escenario ilustrado de una única subcapa intermedia como LE2 o RE2. Por ejemplo, la parte media del CL puede estar compuesta por dos subcapas de catalizador sueltas diferentes, incluida una que es una capa catalizadora más
20 duradera, mientras que la otra es una capa más catalíticamente activa. Dicha estructura puede proporcionar un aumento del rendimiento catalítico con una durabilidad mucho mayor, ya que la composición inventiva proporcionará la misma

funcionalidad para retener las partículas catalíticas durante su ruta de disolución y redeposición.

Ballard Power reveló un electrodo multicapa para mejorar el rendimiento catalítico. Básicamente, desarrollaron una estructura de dos capas para el cátodo CL. Una capa compuesta con catalizadores soportados únicamente con Pt para la durabilidad necesaria. Mientras que el otro está compuesto por catalizadores soportados de aleación de Pt para proporcionar un alto rendimiento catalítico. Sin embargo, en dichas capas no se han descrito catalizadores soportados libres de carbono o de ionómeros. Tampoco revelaron la utilización de ningún patrón artificial de la capa catalizadora fabricada. Tampoco describieron la formación de tinta inventiva ni las subcapas de estructura catalítica relacionadas para proporcionar una durabilidad sostenida. La literatura [Ref 20] describe cómo agregar partículas de carbón negro en la capa de ánodo para minimizar las grietas de la capa debido a su delgado espesor. Sin embargo, no describió la adición de catalizadores libres de ionómeros en un paso diferente, ni tampoco la utilización de una estructura intercalada/subcapa del CL. De acuerdo con la ciencia conocida, se ha descubierto que la película delgada de platino tiene un deterioro mínimo durante hasta 10 años para una aplicación de batería de celda de combustible de satélite. Estas partículas catalizadoras recubiertas con película de platino en la presente invención también pueden lograr la misma durabilidad y rendimiento.

Cuando la composición descrita de partículas catalíticas se usa para formar una conexión interna correcta entre todas las partículas catalíticas, se puede

producir un rendimiento catalítico estable, como lo respalda la ciencia conocida, que también respalda que la minimización de la pérdida de área de superficie activa catalítica puede conducir a un rendimiento catalítico sostenido en el tiempo. Cuando se optimiza la capa de partículas catalíticas condensadas, puede alcanzar un
5 rendimiento catalítico estable basado en la formación de partículas catalíticas conectadas. Esto está totalmente respaldado por la ciencia conocida de que una película continua de platino muestra una disminución mínima o insignificante del rendimiento con el tiempo.

Para respaldar la utilidad de la presente invención, se fabricó un MEA con un
10 tamaño de área activa de 50 cm² con la estructura CL multicapa descrita anteriormente mediante un medio de revestimiento. Se activó y se sometió a pruebas de acuerdo con el protocolo US DOE HDV AST publicado en noviembre de 2019 (Ref 18).

En otra aplicación, por ejemplo, en un proceso de oxidación avanzado para
15 el tratamiento de agua, la composición de capa catalizadora descrita anteriormente se puede recubrir sobre algún sustrato de absorción como carbón activado. Esta estructura de capa superficial formada por la composición permitirá que las nanopartículas del catalizador activo, como Fe₃O₄, se extiendan hacia la corriente de agua y capturen más contaminantes como los complejos de fenol. Dicha
20 composición no solo ahorrará la carga de las nanopartículas catalíticas activas, sino que también permitirá un proceso de reactivación rápida al reaccionar con algún oxidante seleccionado, como el peróxido de hidrógeno, para escindir los

contaminantes adsorbidos en las superficies de las nanopartículas catalíticas o sitios adyacentes. La diferencia distintiva de esta composición inventiva en comparación con las partículas catalíticas depositadas directamente en la superficie del mismo sustrato de carbón activado es que su composición permite una captura
5 significativa de contaminantes mediante su estructura de red extendida en la superficie con las mismas o incluso menos necesarias nanopartículas activas.

En particular, en vista de esta previsión de diferentes aplicaciones potenciales para la materia inventiva divulgada en el presente documento, se apreciará por los expertos en la materia que la composición de la capa catalizadora
10 inventiva puede ser utilizada no sólo para una capa catalizadora de electrodo, sino que también puede ser aplicable a otros procesos dirigidos a la reacción catalítica.

5) Capa catalizadora estampada posterior a la fabricación

También se describe en el presente documento una post fabricación de una
15 capa catalizadora inventiva fabricada para mitigar aún más algunos factores de degradación conocidos en el dominio científico público, incluida la migración de iones Pt disueltos a la membrana, al GDL y la redeposición en los catalizadores para Forman partículas catalíticas más grandes que forman una zona de agotamiento de arriba a abajo a lo largo de la posición vertical, ya que la mayoría
20 de los productos MEA se ensamblan de manera vertical, lo que permite que el agua producida se drene fácilmente. Este patrón artificial cambió la vía de disolución-redeposición de las partículas catalíticas en toda el área de CL.

Burup y otros (Ref 5) descubrieron que un factor clave que afecta el rendimiento de MEA y la degradación de la durabilidad es la estructura del electrodo catódico y la propiedad de la capa del electrodo, incluida la composición de los materiales en la tinta y la estructura de la capa formada en sí.

5 Byron Gates [Ref 17] reveló la creación de patrones en CL para mejorar el rendimiento. Sin embargo, el patrón de CCL (capa catalizadora catódica) o ACL (capa catalizadora anódica) no mostró ningún rendimiento excepcional, ya que su densidad de corriente era de 1.5 A/cm^2 a 0.6 V bajo gases de hidrógeno y oxígeno, lo cual es casi 1.5 veces menos que el CL normal sin patrón en las mismas
10 condiciones de prueba. Cabe señalar que la actividad catalítica en condiciones de hidrógeno y oxígeno puede proporcionar un rendimiento de hasta 2 a 3 veces mayor que el probado en condiciones de hidrógeno y aire. Simplemente debido al bajo contenido de oxígeno en el aire, alrededor del 21%, mientras que en el gas oxígeno puro, está cerca del 100% de oxígeno. No se informaron datos de durabilidad. Lo
15 más difícil es que Gates utilizó tecnología de nanolitografía que es costosa y difícil de ampliar para su aplicación comercial. En el dominio público, la mayoría de los CCL Pt/C sin patrón pueden alcanzar más de 2.0 A/cm^2 , o incluso 2.5 A/cm^2 con un voltaje idéntico o mejor en condiciones de hidrógeno y aire.

 La desventaja de dicho diseño y fabricación es que había muchas bolsas
20 pequeñas en los agujeros que pueden causar una inundación local durante una densidad de corriente moderada o alta, lo que podría ser la causa de su bajo rendimiento. Como tal patrón sobre toda el área del electrodo significa que muchos

de los patrones estaban debajo de la tierra, este patrón no mitigaría eficazmente los factores de degradación conocidos debidos a la acumulación de agua. Tampoco sus resultados experimentales proporcionaron ninguna indicación en tal grado. Sin embargo, debido a su proceso de fabricación, se diferenciaba fundamentalmente del patrón artificial actualmente divulgado del CL inventivo. Además, su proceso es muy costoso y no apto para producción comercial. Pero el diseño artificial actualmente descrito es extremadamente rentable ya que puede realizarse mediante medios de montaje mecánicos sencillos.

Como se sabe que la migración del ion Pt (2+) disuelto y la redeposición incontrolada de Pt ocurren en porciones descendentes de los MEA comerciales actuales, una restricción local de dicho movimiento y/o una vía de redeposición regulada localmente puede proporcionar un excelente efecto de mitigación y reducir la degradación del MEA. Los resultados experimentales del modelado posterior inventivo del CL actualmente divulgado respaldan firmemente esta teoría.

En la presente invención, la estructura con patrón externo de los CL no se crea durante la fabricación de los CL para evitar cualquier discontinuidad de la reacción catalítica en el CL, sino que se imparte después de que dicho CL ya esté fabricado, utilizando medios externos para crear patrón externo del CL. Con referencia a la Figura 5, este patrón incluye una disposición alterna de áreas elevadas/no comprimidas RUA y áreas empotradas/comprimidas RCA a lo largo de la superficie exterior del CL (es decir, la superficie del mismo situada frente a la membrana). Este patrón externo se inventó con la intención de localizar el proceso

de disolución y redeposición de partículas catalíticas, lo que mitiga la migración y agregación de partículas catalíticas de modo que la reducción del área electroquímica de las partículas catalíticas se reduzca o se suavice significativamente.

5 En más detalle, con referencia a la Figura 6, en la que se muestra una MEA con dos electrodos CL en lados opuestos de su membrana en combinación con dos placas de campo de flujo en lados opuestos de la MEA en relación de orientación con los dos electrodos CL, las zonas elevadas/no comprimidas RUA de cada CL están situadas en los canales de campo de flujo de gas FFC de la placa de campo
10 de flujo respectiva, mientras que las zonas empotradas/comprimidas RCA de cada CL se alinean con las nervaduras elevadas RR de la placa de campo de flujo respectiva que separan los canales de campo de flujo FFC entre sí. Las áreas elevadas/no comprimidas RUA tienen más partículas catalíticas para reaccionar con los reactivos gaseosos difundidos, que a su vez producen más actividad catalítica.
15 Incluso con una profundidad de rebaje que sólo mide entre el 10 y el 15% del grosor total de la capa CL, este patrón externo ha demostrado conseguir un aumento significativo del rendimiento catalítico, junto con un aumento significativo de la durabilidad. Una posible explicación de la mayor durabilidad podría ser que el patrón CL inventivo localiza la disolución y la redeposición de las partículas
20 catalíticas en las zonas de patrones repetidos. Cuando hay la misma cantidad de partículas catalíticas en las zonas rebajadas/comprimidas CA y en las zonas elevadas/no comprimidas, la localización de esas zonas para permitir el proceso de

disolución y redeposición produce una densidad uniforme del catalizador durante la operación, en lugar de una densidad catalítica inclinada a lo largo del CL.

A diferencia de otros ensamblajes convencionales, cuando no existe tal patrón posterior de los CL, la disolución y redeposición de partículas catalíticas en todo el CL creó una pendiente de concentración de Pt en todo el CL con una tendencia desde una parte superior delgada (menos partículas) hasta una Acumulación en el fondo (más partículas catalíticas). Aunque es imposible detener este efecto de disolución y redeposición, utilizando dicho patrón inventivo de CL, su efecto de deterioro se mitigó y redujo en gran medida.

Esta característica es distintiva y muy beneficiosa para un alto rendimiento con generación de energía de larga duración. Como resultado, dicho patrón durante el ensamblaje de un MEA creó una banda concentrada de Pt uniforme cerca del lado del RIM, en lugar de una pendiente. La formación de dicha capa uniforme de banda de mayor concentración de Pt podría deberse a los siguientes factores: 1) El efecto localizado de disolución y redeposición de Pt como se describió anteriormente; y 2) La incorporación de las partículas de carbono libres adicionales. Las partículas de carbono desnudas se pueden utilizar como soporte adicional para la redeposición reducida de Pt. Esta función mitigó en gran medida el crecimiento de partículas catalíticas sobre las nuevas nanopartículas de Pt reducidas y depositadas. Esto también puede explicar por qué la desintegración de ECSA se ralentizó mucho debido a los catalizadores soportados recién formados.

En segundo lugar, las áreas empotradas/comprimidas RCA ubicadas debajo de las nervaduras elevadas RR de la placa del campo de flujo permitirán que los electrones accedan a más partículas catalíticas adyacentes en las paredes laterales del CL que hacen la transición entre las áreas empotradas/comprimidas RCA y las áreas elevadas/no comprimidas RUA, o permitirá que los electrones se liberen rápidamente hacia o desde las placas conductoras del campo de flujo. Esto se debe a que, si el contacto superficial convencional es entre las nervaduras elevadas RR y el CL conductor, entonces esta estructura CL con diseño inventivo permitirá que los electrones se liberen desde las paredes del canal del campo de flujo de la placa del campo de flujo hacia las paredes laterales vecinas del CL. Para ORR, el acceso adicional de los electrones mejorará la velocidad de reacción de ORR, incluso una mejor utilización del oxígeno como reactivo. Una correcta compresión también es beneficiosa para reducir la resistencia de contacto. Para una reacción heterogénea de múltiples fases, esta característica proporciona una mejor vía de reacción para mantener y mejorar el rendimiento de la generación de energía.

En el ejemplo no limitante postfabricado que se muestra en la Figura 5, el espesor total normalizado de CL fue de 0.95 y la profundidad comprimida de las áreas rebajadas/comprimidas REA fue de 0.15. Debajo del piso de las áreas empotradas/comprimidas REA, la densidad del material de la capa CL está más comprimida que debajo de las áreas elevadas/no comprimidas RUA, donde la densidad del material de CL está más holgada.

Estos patrones se observaron en el CL inventivo que se muestra en la Figura 8, donde se vio que el espesor del CL en un RCA comprimido bajo una superficie de la placa del campo de flujo pasaba de un espesor relativo de 9.2 micrones a un espesor mayor de 10 micrones. que es un espesor típico de un cátodo CL objetivo, en una dirección que se mueve hacia afuera hacia una RUA adyacente. Se señala que las imágenes SEM se realizaron después de que se eliminó la presión externa. Debido a las limitaciones del tamaño del área de la imagen del instrumento SEM, no fue posible observar diferencias de espesor a escala suficientemente pequeña (por ejemplo, de 0.8 a 1.5 micrones) dentro de un área suficientemente grande (por ejemplo, 2000 x 1000 micrones) para abarcar la transición RCA/RUA completa. Por lo tanto, el área seleccionada fotografiada y mostrada en la Figura 8 muestra solo una fracción parcial del área de transición entre un RCA y un REA vecino. La diferencia de espesor visible de CL entre los extremos del área fotografiada fue aproximadamente el 8% del espesor máximo visible (10 micrones en el área visible más gruesa, frente a 9.2 micrones en el área visible más delgada). Suponiendo que la transición inclinada general después de la liberación de presión fuera de 0.1 a 0.2 mm de largo, la diferencia estimada de espesor entre RCA y RUA estaría entre 2 y 4 micrones, lo que para un espesor total estimado de CL de 13 micrones en RUA, denota una diferencia de espesor RUA/RCA de aproximadamente 15% a 30% del espesor total de CL. Dado que se puede observar una diferencia menor en el espesor si se aplica una presión menor en el proceso de creación del patrón, la

diferencia de espesor RUA/RCA puede variar dentro de un rango mayor del 10% al 30% del espesor total del CL.

Se selecciona un perfil de patrón adecuado para no crear más grietas o bolsas en los CL que puedan causar inundaciones localizadas bajo la operación de alta densidad de corriente. Las inundaciones son un problema común de actividad de baja masa. Además, la nueva composición de CL descrita anteriormente y la estructura subcapa interna también descrita anteriormente proporcionan un gran beneficio para la creación de dichos patrones externos deseados que otros procesos tradicionales que produjeron CL. Se plantea la hipótesis de que agregar la formación posterior a la fabricación de esta estructura modelada a algunos procesos comerciales de producción de CL con CCM existentes también beneficia su durabilidad, debido a los mismos principios científicos e ingenieros subyacentes descritos anteriormente.

Con referencia a la Figura 6, la aplicación del patrón externo de CL a una MEA prefabricada puede realizarse haciendo coincidir el diseño con el patrón de canal/costilla de campo de flujo de las placas de campo de flujo para esa MEA, que de manera conocida pueden ser placas de campo de flujo bipolares. En las pruebas de la presente invención, los patrones externos en los dos CL de la MEA se crearon utilizando una presión de par ligeramente alta en las placas de campo de flujo bipolares para comprimir la MEA entre ellas y crear las áreas elevadas/no comprimidas RUA y las áreas empotradas/comprimidas RCA de los CL utilizando las áreas homólogas (canales de campo de flujo FFC y nervaduras elevadas RR,

respectivamente) de las placas de campo de flujo. Este prensado mecánico de la MEA entre dos placas de campo de flujo para crear el patrón externo del CL se muestra esquemáticamente en la Figura 6 mediante flechas de fuerza de prensado PF que denotan la aplicación uniforme de presión a través de la MEA.

5 Se descubrió que la creación de patrones posteriores en un CL continuo para crear áreas comprimidas y áreas no comprimidas en el CL contribuía a la producción y el mantenimiento de una densidad de alta potencia excepcional con una durabilidad excepcional. Las diferencias notables entre este post patronaje y el micropatrón u otros similares son sus características que se enumeran a
10 continuación:

- 1) Fueron creados mediante un ensamblaje celular in vivo. El proceso no necesitaba un sistema de control adicional, costoso y preciso, para producir patrones como el utilizado para el micropatrón.
- 2) El proceso que creó dicho patrón no causó posibles agujeros ni
15 desprendimiento de los materiales CL o CL cercanos, que se divulgaron en otras publicaciones, como las del grupo de Byron. Esto puede ser atribuible al menos en parte a la composición de tinta catalizadora inventiva y a la tecnología de proceso para la fabricación de CL.
- 3) Más aún, las áreas elevadas/no comprimidas RUA de los patrones de CL
20 externos en los canales del campo de flujo de gas promueven un mejor rendimiento catalítico debido al espesor expandido de CL en estas áreas elevadas/no comprimidas RUA. Esto mejora el rendimiento catalítico ya

que un patrón de capa sostenido con una estructura porosa controlada mejora las reacciones catalíticas. También es evidente en muchas publicaciones anteriores que el CL debajo de los canales del campo de flujo es más reactivo que los que están debajo de las nervaduras del campo de flujo. Al utilizar tierras correctamente incrustadas en el CL a través de este método inventivo, proporciona mejores y más electrones a las áreas de CL debajo del canal. Las partículas conductoras también aumentan esta necesidad.

4) Además, los patrones de capas altamente catalíticas localizadas previenen o reducen drásticamente la migración de los iones metálicos catalíticos disueltos o restringen aún más su redeposición dentro de las áreas confinadas del patrón posterior a la fabricación. Esto fue evidente al final de su vida útil, cuando las partículas del catalizador aún se distribuían uniformemente sobre el soporte con un tamaño mayor. El crecimiento del tamaño de las partículas catalíticas se mitiga mediante esta estructura de patrón y técnica de ensamblaje. Científicamente, la retención de las partículas catalíticas sobre el soporte en la zona activa es uno de los factores clave que pueden favorecer la durabilidad.

5) Las áreas empotradas/comprimidas RCA del MEA debajo de las nervaduras elevadas de la placa del campo de flujo no se pueden vaciar ni vaciar sin una capa catalizadora para evitar inundaciones localizadas que provocarán que el área adyacente también se inunde. Un aspecto más

es no crear grietas entre RCE y RUA, ya que dichas grietas no son ideales para un alto rendimiento de aplicaciones electroquímicas.

6) Protección adicional de la membrana de electrolito sólido

5 La membrana de electrolito sólido es una materia prima fundamental para el CCM. La mayoría de las membranas reforzadas (RIM) comerciales no duran en funcionamiento con alta densidad de potencia durante largas horas. Varios factores provocan el deterioro de las llantas. El producto dominante en el mercado son los productos Gore Select RIM. Sin embargo, son bastante caros y aun así sufren un
10 deterioro constante durante la operación. La lixiviación de flúor, la pérdida de ionómeros, el ataque de los radicales hidroxilos, el estrés causado por el calor o las presiones gaseosas operativas, la mayoría de las veces, el espesor del RIM parecerá adelgazarse con el tiempo. Por lo tanto, la explosión del RIM traerá el fin de la vida útil de CCL, así como de la pila.

15 Fue evidente a partir de las pruebas de la presente invención que a través de la estructura CL inventiva revestida sobre un RIM, el RIM comercial experimentó una contracción o adelgazamiento mucho mitigado. La alta densidad de potencia al final de 150,000 ciclos de pruebas de más de 0.90 vatios por cm^2 fue una prueba sólida de esta protección adicional del RIM. La alta densidad de potencia indicó
20 indirectamente que la conductividad de protones del RIM era excelente al final de la vida útil del CCM probado.

Las imágenes de alta resolución, tomadas con una micrografía electrónica de barrido [Figura 10], del CCM inventivo después de las pruebas mostraron menos del 8% de pérdida de espesor. En comparación con el CCM en BOL, su espesor promedio fue de 12 micrones (± 1 micrones). En el EOL fue de 11 micras (± 1 micra).

5 En la Figura 8 se muestra la sección transversal del MCP en EOL. La capa densa (banda concentrada de Pt) en el lado del PEM tiene un espesor de 3.2 ($\pm 1,0$) micras. El espesor medio de la capa catalizadora era de unas 9.6 micras. El espesor del PEM comercial utilizado era de 15.0 micras, lo que concuerda perfectamente con el del producto antes de ser recubierto. La subcapa superior/exterior de la CL
10 no se observó claramente, ya que no se pretendía crear un empaquetamiento denso de grosor notable, sino más bien alisar la superficie rugosa de la capa intermedia/intermedia, más suelta, y evitar así el desprendimiento de cualquier catalizador o partícula desnuda de soporte.

Dichos resultados indican un excelente potencial para reducir el costo del
15 CCM al no utilizar RIM especializados para la misma aplicación.

Ejemplos

Ejemplo 1: la formulación de tinta inventiva

Se seleccionó un catalizador que contenía platino en función de su ECSA y
20 su distribución de tamaño catalítico. Por ejemplo, se puede seleccionar como primera porción de catalizador un catalizador soportado en carbono que contenga del 20% al 50% o más de contenido de platino. Este catalizador se homogeneizó

con una solución de disolvente mediante un proceso conocido, que incluía molienda en jarra durante la noche. Por ejemplo, se usó 1.0 gramo de catalizador de Pt-/C en una solución mezclada con alcohol y agua para formar una solución homogénea mediante molienda en jarra. El volumen del sistema disolvente se determinó
5 mediante el proceso de recubrimiento en función de la viscosidad requerida o el contenido de sólidos. Por ejemplo, para la cantidad anterior de catalizador, un volumen de solución alcohólica estaba entre 40 y 70 ml. Aunque en su lugar se podría emplear microfluidización o ultrasonificación. Esta solución de tinta catalizadora homogeneizada 1 se mezcló con una cantidad deseada de aglutinante,
10 en este caso un ionómero Nafion, para formar una solución de tinta catalizadora recubierta de ionómero (Catink1). La cantidad de ionómero usado puede variar, por ejemplo, entre 20% y 90% de la cantidad del soporte conductor del catalizador. La cantidad del aglutinante seleccionado puede basarse en el tipo de capa catalizadora de acuerdo con su aplicación prevista. En este ejemplo, se usó una proporción de
15 70% de ionómero a soporte de catalizador conductor.

Una segunda porción del catalizador, que puede tener la misma o diferente proporción de catalizador a contenido de soporte en relación con la primera porción, se midió y homogeneizó en una solución de alcohol para obtener una solución de tinta catalizadora sin aglutinante (Catink2). En este ejemplo particular, se usó una
20 cantidad igual de nanopartículas catalizadoras seleccionadas que para Catink1.

Posteriormente, Catink1 se añadió lentamente a Catink2 con agitación rigurosa, obteniendo así una mezcla de tinta catalizadora (Catink3), que se agitó

durante un tiempo antes de su uso. Una porción de Catink3 se usó directamente para fabricar la capa catalizadora inventiva.

A continuación, se preparó una tinta de soporte sin aglutinante (Supink1) que comprende un soporte conductor desnudo, como nanopartículas de soporte de carbono, en una solución de solvente, y se homogeneizó antes de su uso mediante un medio de ultrasonificación. La cantidad de partículas de soporte desnudas se calculó basándose en el total de productos catalizadores que se usaron en las dos tintas catalizadoras (Catink1, Catink2). La relación entre el soporte y el catalizador es preferentemente inferior a 1, e incluso más preferentemente es inferior a 0.5.

Para la muestra anterior, se utilizaron 0.80 gramos de carbón conductor en 50 ml de solución de alcohol para Supink1. El Supink1 se homogeneizó aún más en el mismo sistema solvente con ultrasonidos durante un período determinado, como hasta una hora, antes de agregar Supink1 lentamente al Catink3 con agitación rigurosa. Después de la mezcla, la mezcla de tinta de capa catalizadora final resultante se agitó durante al menos una hora antes de su uso.

Si se empleó un fluidizador de alta potencia, el tiempo de mezclado de Catink1 se puede acortar considerablemente. Lo mismo ocurre con la homogeneización del catalizador con una solución de disolvente seleccionada con un equipo fluidizador de alta potencia.

Ejemplo 2: una formulación de tinta inventiva alternativa

En el Ejemplo 1, si el catalizador usado en Catink1 y Catink2 fuera el mismo, se puede usar una gran porción del mismo catalizador en la preparación de la primera solución de tinta. Luego, después de la homogeneización, la solución de tinta se dividió en dos porciones. A la porción más pequeña se le añadió la cantidad deseada de solución de ionómero para formar Catink1. La tinta residual sin ionómero formó Catink 2. Después de agitar Catink1 durante la noche, se añadió lentamente a Catink2 para formar Catink3. Supink1 se preparó mediante el mismo método descrito en el Ejemplo 1. Después de la ultrasonificación de Supink1, se añadió lentamente a Catink2 para formar la solución de tinta final, que se agitó durante al menos una hora antes de su uso.

Ejemplo 3: la fabricación inventiva del producto CCM inventivo

La tinta producida anteriormente en el Ejemplo 1 se transfirió a una máquina de revestimiento. La estructura CCM multicapa inventiva se fabricó mediante el siguiente proceso con un dispositivo de recubrimiento por pulverización ultrasónico. Sin embargo, este proceso se puede ejecutar alternativamente usando tecnologías de proceso conocidas que incluyen recubrimiento con matriz ranurada y otros recubrimientos con rasqueta, o incluso técnica de impresión por cribado, o cualquier proceso de recubrimiento multicapa.

Las densidades de empaquetamiento de material de diferentes subcapas se indicaron como MPD1 para la subcapa más interna y MPD2 para la subcapa más externa. El formato de etiquetado MPD-I# se utiliza para las subcapas intermedias,

donde # es un identificador numérico para diferentes subcapas dentro de la capa intermedia. Por ejemplo, MPD-i1 y MPD-i2 denotan las respectivas densidades de empaquetamiento de dos subcapas intermedias diferentes. Para fines generales, los valores de MPD1 y MPD2 suelen ser mayores que los de MPD-i#.

5 Paso 1). Se colocó una membrana limpia, por ejemplo, una membrana de Nafion u otra membrana de intercambio de protones reforzada, sobre una placa calefactora con una temperatura ajustada por debajo de la temperatura de gasificación de la membrana para reducir el hinchamiento de la membrana durante el recubrimiento. Se fabricó una capa delgada del contenido sólido de la tinta encima
10 de la membrana controlando los parámetros del recubrimiento, por ejemplo, incluyendo el caudal, la presión del aire de conformación, la temperatura de la placa calefactora y la frecuencia y potencia de sonicación de un recubridor por pulverización ultrasónica. Como el recubrimiento por pulverización ultrasónica es una tecnología de proceso de recubrimiento bien conocida, la optimización
15 adecuada de los parámetros del proceso para lograr los resultados deseados descritos en el presente documento será evidente para los expertos en la técnica. Se puede obtener diferentes tamaños de gotas atomizadas controlando un conjunto de parámetros de recubrimiento para cada capa. Preferiblemente, dicho control se usa para lograr partículas sólidas semisecas o secas con un MPD1 deseado. En
20 esta muestra de tinta, el tamaño de dichas partículas depositadas estaba en el rango de 50 a 150 nm. Esta primera capa se fabricó utilizando aproximadamente entre el 10 y el 30 % del volumen total de tinta para la capa catalítica. Para este ejemplo, se

fabricó un espesor de subcapa más interna de aproximadamente el 30 % de la capa catalizadora total usando la solución de tinta descrita anteriormente. De este modo se produjo una capa inferior/interior densa, cuyo espesor puede variar dependiendo del contenido sólido de la tinta y del diseño del CL.

5 Paso 2). La segunda capa se recubrió inmediatamente encima de la primera capa, utilizando un caudal aumentado y el ajuste asociado de otros parámetros del proceso de recubrimiento para obtener el tamaño de gota y la humedad deseados. El caudal se aumentó a más que el caudal inicial para producir partículas grandes y aglomeradas en el CL, creando una subcapa intermedia de menor densidad de
10 empaquetamiento de material que la subcapa anterior. Las partículas sólidas secas tenían un tamaño en el intervalo de aproximadamente 80 nm a aproximadamente 500 nm. Son más preferibles las partículas aglomeradas uniformemente grandes. Esta subcapa intermedia contendrá aproximadamente entre el 50 y el 70% del volumen total de tinta para la CL deseada en realizaciones seleccionadas. Para este
15 ejemplo, el espesor de la subcapa intermedia fue de aproximadamente 5 a 6 micras. Además, se sabía que un gran hinchamiento de la membrana por el(los) disolvente(s) durante el proceso de recubrimiento no era ideal para CCM de alto rendimiento. Se controló que la mayoría de las gotas alcanzaran un estado semihúmedo antes de depositar la membrana. Para cualquier experto en la técnica,
20 la manipulación de los parámetros del recubrimiento podría lograr este requisito fácilmente.

Paso 3). Se produjo una tercera capa encima de la segunda capa. El caudal se cambió a uno más pequeño para producir una subcapa superior/exterior compacta y densa con una superficie lisa. Se ajustaron otros parámetros del proceso de recubrimiento para producir la capa superior necesaria con cobertura y espesor uniformes.

Paso 4). Cuando se terminó una capa catalizadora con tres capas en un primer lado de la membrana, se dio la vuelta a la membrana recubierta de catalizador y se repitió el mismo proceso de recubrimiento de los pasos 1) a 3) para preparar el otro CL en el lado opuesto de la membrana.

Mediante la realización de esta nueva combinación de pasos del proceso, se preparó un CCM inventivo con una composición CL inventiva para pruebas posteriores. La Figura 9 muestra una imagen SEM de vista superior del CCM, que muestra una morfología de la superficie superior uniforme y lisa. Una subcapa superior/exterior de este tipo es ideal ya que no se observaron grietas ni islas sueltas o grandes aglomerados empaquetados expuestos. Los poros uniformes en todo el electrodo recubierto también eran vías ideales para la difusión de gases y el escape de líquidos (por ejemplo, agua, en el caso de).

Ejemplo 4: Fabricación de un conjunto de electrodo de membrana.

Se fabricó un conjunto de electrodo de membrana con un área activa de 50 cm² (50.0 mm de ancho y 100.0 mm de largo) de acuerdo con el siguiente procedimiento.

Una pieza del CCM inventivo fabricado anteriormente se cortó a un tamaño preferido para intercalarla entre dos capas de difusión de gas. Normalmente, el CCM se corta a 70 mm de ancho y 120.0 mm de largo. Se cortaron dos piezas de GDL rectangulares con unas dimensiones de 58 X 108 mm. Este conjunto de electrodos se laminó entre dos piezas de películas plásticas con pegamento en un lado, que tiene un área abierta de 50 mm por 100 mm alineada y centrada exactamente sobre la parte superior del CCM cortado. Luego, el producto MEA final se prensó en caliente a 115 grados Celsius durante 3 -8 minutos bajo una presión suficiente para proporcionar un sellado a prueba de fugas del MEA.

La prueba de fugas se realizó después de ensamblar el MEA en una pila de monoceldas. La chimenea se aplicó con aire comprimido de 5 PSI en cada entrada de gas con una válvula de conmutación cerrada en cada salida. La celda se sumergió en un recipiente con agua para observar si aparecían burbujas en el centro. La prueba de fuga del MEA se realizó presurizando solo un lado del MEA a 5 PSI y verificando si salía gas del lado opuesto del canal de gas del MEA, la salida.

Ejemplo 5: Fabricación de patrones externos en CCM

Los patrones externos de la membrana recubierta con catalizador se produjeron simultáneamente comprimiendo el MEA entre dos placas de campo de flujo en ambos lados a una presión suficiente. Por ejemplo, el MEA fabricado anteriormente se colocó en dos placas de campo de flujo fabricadas con grafito y se

comprimió para lograr la profundidad del área comprimida enumerada anteriormente.

Las tierras (RUA) y valles (RCA) se pueden observar encima del CCM luego de retirar el GDL. La Figura 7 muestra una imagen SEM de vista superior de dicho CCM creado mediante el método anterior. Las longitudes de las líneas 1, 2, 3 y 4 son 1.00, 0.92, 1.06 y 0.90 mm, de las cuales las líneas 1 y 3 son líneas de medición que abarcan RCA y las líneas 2 y 4 son líneas de medición que abarcan RUA. Están en buen acuerdo con el del campo de flujo con un ancho de canal de 1.0 mm y un ancho de tierra de 0.90 mm. El ensanchamiento podría ser causado por la compresión elástica del GDL entre el campo de flujo y el CCM.

La prueba del MEA con Inventive CCM

Este MEA terminado fue sometido a un proceso de activación en una estación de prueba de celdas de combustible con 100% RH y a 80°C con hidrógeno como combustible y aire como oxidante. Después del proceso de activación, el MEA fue sometido a pruebas de polarización siguiendo el programa de pruebas.

Luego, el MEA se sometió al protocolo de prueba HDV DOE MEA publicado en noviembre de 2019. Básicamente, el MEA se sometió a ciclos CV entre 0.6 y 0.95 V con 50 mV/s para un total de 150 000 ciclos a 85°C y 100 % de humedad relativa, y debajo de 1 barra a cada lado. Cada 1000 o 3000 ciclos, se realizó y registró la medición de ECSA. Cada 5000 ciclos, la curva de polarización se midió bajo hidrógeno y aire a 85°C y 100% de humedad relativa. Luego, la celda se purgó

suficientemente con nitrógeno en el cátodo y la prueba de durabilidad continuó hasta alcanzar los 150.000 ciclos.

El voltaje de la celda a 1.0 A/cm^2 y 1.5 A/cm^2 se resume en diferentes números de ciclos en la Figura 4. Los resultados mostraron que se realizaron más de 150.000 ciclos de acuerdo con el protocolo de prueba de DOE HDV MEA publicado en noviembre de 2019. El cambio de voltaje en la densidad de potencia de 1.5 A/cm^2 fue del 5.0%, que es la mitad del punto de referencia del requisito de rendimiento MEA para aplicaciones HDV.

10 Ejemplo 6: Fabricación de catalizadores soportados recubiertos con película fina de Pt

Cuando se preparó y probó un CL inventivo del tipo descrito anteriormente en ciclos CV con una configuración en la que se alimentaba gas hidrógeno en el lado del ánodo y se alimentaba nitrógeno en el lado del cátodo de 60 a 80 grados Celsius, y una humedad relativa seleccionada entre 80% y 100%, a través de una cantidad suficiente de ciclos, por ejemplo, más de 50.000 ciclos a 50 mV/s, la ECSA del CL se redujo aproximadamente un 20%. Cuando el MEA se sometió a más de 100.000 ciclos, el ECSA se redujo en aproximadamente un 28 % del valor inicial. Y cuando el MEA superó los 150k, el ECSA se redujo en aproximadamente un 40% del valor inicial. Se creía que los catalizadores soportados cubiertos con película fina de Pt inventivos se formaban gradualmente durante este período. La presencia de nanopartículas y aglomerados recubiertos con películas delgadas de Pt de varios

tamaños dentro del CL respalda firmemente el progreso de la producción a lo largo del tiempo. El contenido de Pt altamente concentrado en la región más interna de la CL (cerca de la membrana) y el contenido muy pobre de Pt en la región adyacente es la otra evidencia sólida de la producción progresiva de nanopartículas recubiertas de película delgada de Pt.

Las nanopartículas recubiertas de Pt resultantes se pueden observar en la Figura 10 como puntos brillantes en la imagen. También se pueden observar partículas de brillo similar dentro de la subcapa intermedia, aunque en menor cantidad y concentración.

Con referencia a la Figura 11, el contenido de Pt en diferentes áreas analizadas mediante espectroscopía de rayos X de dispersión de electrones se obtuvo de la siguiente manera: en la región de extracción libre 1, el contenido de Pt fue del 39.0 %; en el estirado libre2, el contenido de Pt fue del 34.9%; en la región de embutición 3, el contenido de Pt fue del 14.9%. Aparte de este contenido de Pt analizado, la masa restante era predominantemente carbono.

Dado que se pueden realizar varias modificaciones en mi invención como se describe aquí anteriormente, y se pueden realizar muchas realizaciones aparentemente muy diferentes de la misma, se pretende que todo el contenido en la especificación adjunta se interprete solo como ilustrativo y no en un sentido limitante.

Referencias

1. Jian Xie, Revista de la Sociedad Electroquímica, 151 (11), A1841-46, 2004

2. Jung, W. S., Estudio sobre la durabilidad del Pt soportado sobre carbono grafitizado en condiciones simuladas de arranque/apagado para pilas de combustible de membrana de electrolito polimérico, Journal of Energy Chemistry (2017)
- 5 3. Natalia Macauley y todos 2018, J. Electrochem. Soc. 165 F3148, “Corrosión por carbono en pilas de combustible PEM y desarrollo de pruebas de estrés acelerado”
4. Elliot Adgett et al 2019 J. Electrochem. Soc. 166 F198, “Mitigación de la degradación del catalizador electroquímico PEM con soportes de carbono
10 porosos
5. Borup, R et al 2020 Current Opinion in Electrochemistry, “Desarrollos recientes en la durabilidad electroquímica de PEM relacionada con catalizadores”
6. DeBruijn, F. A., et al 2008, Fuel Cells, 08, No. 1, página 3 -22
7. Wang, Y., et al, Applied Energy, 2011, páginas 981 – 1007, “Una revisión de las
15 pilas de combustible de membrana de electrolito polimérico: tecnología, aplicación y necesidades de investigación fundamental”.
8. Wang, H. J., et al, Journal of Power Sources, 2011, 196, 9107 – 9116, “Una revisión de los protocolos de descanso de durabilidad electroquímica de membranas de electrolitos poliméricos”
- 20 9. Hu, X., Song, K., NIU, W. y Zhang, T., “Durabilidad del sistema de propulsión en vehículos eléctricos electroquímicos con membrana de intercambio de protones: una revisión”, documento técnico de SAE 2018-01-1303, 2018

10. Mohammed J. et al, revista internacional de ciencia de la ingeniería y tecnología avanzada, 2017, V7, número 1, 100 – 107
11. Qin, C. W., et al Catalysts, 2016, 6, 197, “Reversión electroquímica de la membrana de intercambio de protones: una revisión
- 5 12. Ascarekku P., et al, Journal of Applied Physics 91, 4556 (2002); doi: 10.1063/1.1453495, “Proceso de formación de materiales nanocristalinos a partir del análisis del perfil de difracción de rayos X: aplicación a catalizadores de platino
13. Z. Siroma et al. / Electrochemistry Communications 7 (2005) 1153–1156,
10 “Imágenes de corrosión de grafito pirolítico altamente orientado acelerada por partículas de Pt.
14. Willisau, J, Heitbaum, J. Electroanal. Chem., 161 (1984) 93-101, "La influencia de la activación del Pt en la corrosión del carbono en electrodos de difusión de gas: un estudio DEMS"
- 15 15. Chong et al., Science 362, 1276–1281 (2018), “Catalizadores de carga ultrabaja de platino-cobalto derivados de estructuras de imidazolato.
16. Schuler, T., Revista de la Sociedad Electroquímica, 166 (7), F3020-3031 (2019)
17. Gates, 2020, Revista ACS de materiales energéticos aplicados, 202, 3,1,478-486
- 20 18. Acelerar el protocolo de pruebas de estrés para HDV MEA por parte del Departamento de Energía de los Estados Unidos.