



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0030096

(51)⁷ H01M 4/86; H01M 8/10; H01M 4/88

(13) B

(21) 1-2015-04391

(22) 18/04/2013

(86) PCT/JP2013/061518 18/04/2013

(87) WO2014/170990 23/10/2014

(45) 25/11/2021 404

(43) 25/03/2016 336A

(73) TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA (JP)

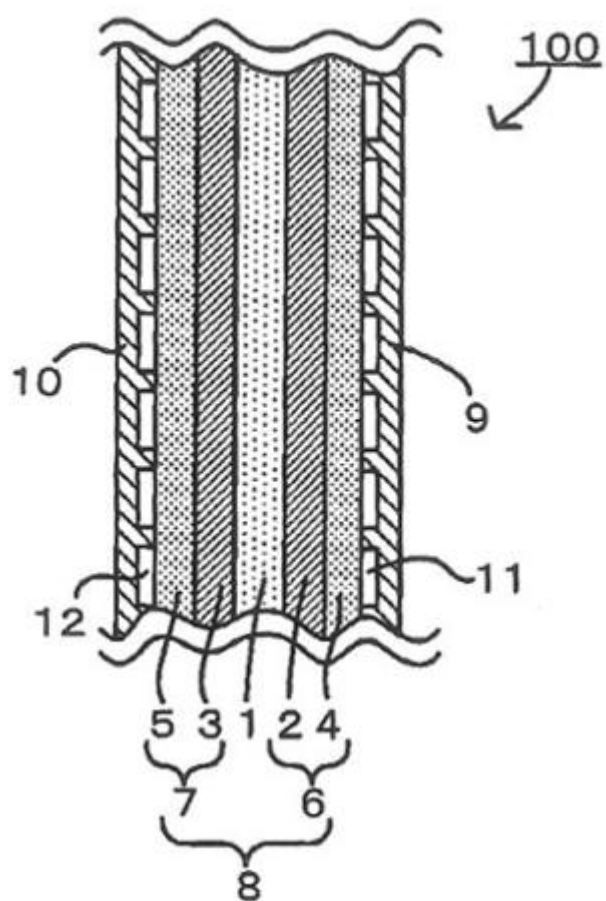
1, Toyota-cho, Toyota-shi, Aichi-ken, 471-8571 - Japan

(72) Keiichi KANEKO (JP); Takumi TANIGUCHI (JP); Makoto ADACHI (JP); Mayumi YAMADA (JP).

(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ Thảo Thọ Quyền (INVENCO.,LTD)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT CHẤT XÚC TÁC DÙNG CHO PIN NHIÊN LIỆU

(57) Sáng chế đề xuất chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu, chất xúc tác này có thể ức chế điện trở khuếch tán khí và có đặc trưng vôn-ampe (I-V) cao hơn hẳn so với các chất xúc tác pin nhiên liệu thông thường, và phương pháp sản xuất chất xúc tác này. Chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu chứa các hạt xúc tác mịn, mỗi hạt xúc tác mịn này gồm hạt chứa paladi và lớp ngoài cùng chứa platin và phủ hạt chứa paladi, và chất mang mang trên đó các hạt xúc tác mịn, trong đó chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu thỏa mãn $0,9 \times S1 \leq S2$ trong đó S1 là diện tích bề mặt riêng BET của nguyên liệu dùng cho chất mang, và S2 là diện tích bề mặt riêng BET của chất mang trong chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu, chất xúc tác này có thể ức chế điện trở khuếch tán khí và có đặc trưng vôn-ampe (I-V) cao hơn hẳn so với các chất xúc tác thông thường, và phương pháp sản xuất chất xúc tác này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Pin nhiên liệu chuyển hóa trực tiếp năng lượng hóa học thành năng lượng điện bằng cách cung cấp nhiên liệu và chất oxy hóa cho hai điện cực được nối điện và oxy hóa điện hóa nhiên liệu này. Không giống quá trình tạo nhiệt điện, pin nhiên liệu không bị giới hạn bởi chu trình Carnot; do đó, nó có hiệu suất chuyển hóa năng lượng cao. Pin nhiên liệu thường gồm một chồng các pin đơn lẻ, mỗi pin có một tổ hợp điện cực màng dưới dạng cấu trúc cơ bản, trong đó màng điện phân được kẹp giữa một cặp điện cực.

Nguyên liệu platin nền và hợp kim platin đã được sử dụng làm chất xúc tác cho các điện cực anot và catot của pin nhiên liệu. Tuy nhiên, platin với lượng cần phải có cho chất xúc tác điện cực hiện nay thì vẫn đắt để tiến hành sản xuất pin nhiên liệu hàng loạt trên thị trường. Do đó, các nghiên cứu để làm giảm lượng platin chứa trong catot và anot của pin nhiên liệu bằng cách kết hợp platin với một kim loại rẻ hơn đã được tiến hành.

Trong những năm gần đây, làm chất xúc tác dùng cho các điện cực của pin nhiên liệu, các hạt xúc tác mịn lõi-vỏ đã thu hút được sự chú ý. Từ quan điểm làm tăng sự phủ lõi bằng vỏ, thông thường trong phạm vi của phương pháp sản xuất các hạt xúc tác mịn lõi-vỏ, như phương pháp tạo ra lớp đơn nguyên tử trước trên bề mặt lõi bằng phương pháp kết tủa dưới điện thế như phương pháp kết tủa dưới điện thế Cu (sau đây có thể gọi là Cu-UPD) và sau

đó lớp đơn nguyên tử được thay thế bằng vỏ, là đã biết.

Là kỹ thuật sử dụng phương pháp Cu-UPD, phương pháp tạo ra nguyên liệu xúc tác được mô tả trong tài liệu patent 1, trong đó nguyên liệu xúc tác chứa lớp nguyên tử platin được tạo ra bằng cách thay lớp nguyên tử đồng bằng lớp nguyên tử platin với sự có mặt của chất hoạt động bề mặt.

Tài liệu

Tài liệu patent 1: Công bố quốc tế số WO2012/115624.

Điểm 9 yêu cầu bảo hộ của tài liệu patent 1 đề cập đến việc sử dụng axit xitric, v.v., làm chất hoạt động bề mặt. Tuy nhiên, như sẽ được mô tả dưới đây, là kết quả của việc nghiên cứu được thực hiện bởi các tác giả sáng chế, đã phát hiện được rằng khi axit xitric được sử dụng để tạo ra lớp vỏ platin theo phương pháp Cu-UPD, sản phẩm được cải biến bằng axit xitric thu được từ các gốc axit xitric được tạo ra trên bề mặt của chất mang của chất xúc tác được tạo ra theo cách đó và làm ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế được thực hiện dựa vào phát hiện nêu trên. Mục đích của sáng chế là đề xuất chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu, chất xúc tác này có thể ức chế điện trở khuếch tán khí và có đặc trưng vôn-ampe (I-V) cao hơn hẳn so với các chất xúc tác thông thường, và phương pháp sản xuất chất xúc tác này.

Chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo sáng chế chứa các hạt xúc tác mịn, mỗi hạt xúc tác mịn này gồm hạt chứa paladi và lớp ngoài cùng chứa platin và phủ hạt chứa paladi, và chất mang mang trên đó các hạt xúc tác mịn, trong đó chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu thỏa mãn $0,9 \times S1 \leq S2$ trong đó S1 là diện tích bề mặt riêng BET của nguyên liệu dùng cho chất mang, và S2 là diện tích bề mặt riêng BET của chất mang trong chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu.

Trong chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo sáng chế, nguyên liệu

dùng cho chất mang có thể là nguyên liệu có cacbon.

Tốt hơn, nếu chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo sáng chế có hoạt tính khối là 450 (A/g_{Pt}) hoặc lớn hơn hoặc hoạt tính riêng là 4,0 (A/m²) hoặc lớn hơn.

Phương pháp sản xuất chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo sáng chế là phương pháp sản xuất chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu, chất xúc tác chứa các hạt xúc tác mịn, mỗi hạt xúc tác mịn này gồm hạt chứa paladi và lớp ngoài cùng chứa platin và phủ hạt chứa paladi, và chất mang mang trên đó các hạt xúc tác mịn, trong đó phương pháp này bao gồm các bước: điều chế chất mang mà các hạt paladi được mang trên đó; phủ các hạt chứa paladi bằng một lớp đơn nguyên tử; điều chế các hạt xúc tác mịn bằng cách thay lớp đơn nguyên tử bằng lớp ngoài cùng chứa platin với sự có mặt của chất phụ gia; và rửa tiền chất xúc tác trong đó các hạt xúc tác mịn được mang trên chất mang bằng nước, và trong đó tỷ lệ của tổng khối lượng của chất phụ gia được dùng để điều chế các hạt xúc tác mịn và dẫn xuất của chúng, cả hai loại đều còn lại trong chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu sau khi rửa, trên tổng khối lượng của chất phụ gia là nhỏ hơn hoặc bằng 2,5% theo khối lượng.

Tốt hơn, nếu trong phương pháp sản xuất của sáng chế, tiền chất xúc tác được phân tán và rửa trong nước khi nó được rửa bằng nước.

Tốt hơn, nếu trong phương pháp sản xuất của sáng chế, nhiệt độ của nước dùng để rửa là lớn hơn hoặc bằng 30°C và nhỏ hơn 100°C.

Tốt hơn, nếu trong phương pháp sản xuất của sáng chế, chất phụ gia là ít nhất một chất hoạt động bề mặt được chọn từ nhóm bao gồm axit xitric và axit etylenđiamintetraaxetic (EDTA), và muối natri và muối kali của chúng.

Tốt hơn, nếu trong phương pháp sản xuất của sáng chế, axit còn được dùng khi lớp đơn nguyên tử được thay bằng lớp ngoài cùng.

Trong phương pháp sản xuất của sáng chế, khi chất mang mà các hạt paladi được mang trên đó được điều chế, tốt hơn nếu chất mang được xử lý axit.

Pin nhiên liệu theo sáng chế là pin nhiên liệu bao gồm pin, pin này gồm một tổ hợp điện cực màng trong đó điện cực anot chứa ít nhất một lớp xúc tác anot được bố trí trên một mặt của màng đa điện phân và điện cực catot chứa ít nhất một lớp xúc tác catot được bố trí trên mặt kia của màng đa điện phân, trong đó chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu nêu trên hoặc chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu được tạo ra bằng phương pháp sản xuất nêu trên có trong ít nhất một lớp bất kỳ trong số lớp xúc tác anot và lớp xúc tác catot.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Theo sáng chế, đối với diện tích bề mặt riêng BET của nguyên liệu dùng cho chất mang, diện tích bề mặt riêng BET của chất mang trong chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu là 90% hoặc lớn hơn; do đó, chất xúc tác theo sáng chế có thể ức chế điện trở khuếch tán khí và có đặc trưng vôn-ampe (IV) cao hơn hẳn so với chất xúc tác pin nhiên liệu thông thường có cấu trúc lõi-vỏ.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1 là hình thể hiện ví dụ về pin của pin nhiên liệu theo sáng chế, và cũng là hình thể hiện mặt cắt của pin được cắt theo các lớp.

Fig. 2 là biểu đồ dạng cột so sánh diện tích bề mặt riêng BET S₂ của chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu trong ví dụ 1 và các ví dụ so sánh từ 1 đến 3.

Fig. 3 là biểu đồ dạng cột so sánh diện tích bề mặt riêng BET ở các bước sản xuất trong ví dụ 1.

Fig. 4 là biểu đồ thể hiện đường IV chồng nhau của tổ hợp điện cực màng trong ví dụ 2 và các ví dụ so sánh 4 và 5 trong điều kiện nồng độ oxy thấp.

Fig. 5 là biểu đồ dạng cột so sánh điện trở khuếch tán khí của tổ hợp điện cực màng trong ví dụ 2 và các ví dụ so sánh 4 và 5.

Fig. 6 là biểu đồ thể hiện đường IV chồng nhau của tổ hợp điện cực màng trong ví dụ 2 và các ví dụ so sánh 4 và 6 trong không khí.

Fig. 7 thể hiện đường cong hiệu chỉnh độ dẫn điện của nước rửa so với nồng độ axit xitric.

Fig. 8 là ảnh SEM của mặt cắt lớp điện xúc tác chứa chất xúc tác lõi-vỏ thông thường được sản xuất bằng cách sử dụng axit xitric.

Fig. 9 là ảnh SEM của mặt cắt lớp điện xúc tác chứa chất xúc tác hợp kim platin-coban thông thường.

Mô tả chi tiết sáng chế

1. Chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu

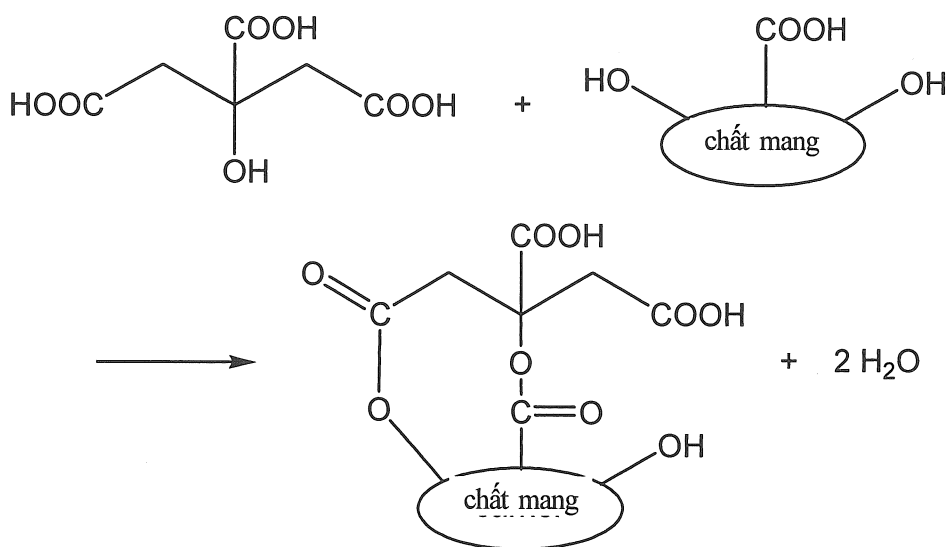
Chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo sáng chế chứa các hạt xúc tác mịn, mỗi hạt xúc tác mịn này gồm hạt chứa paladi và lớp ngoài cùng chứa platin và phủ hạt chứa paladi, và chất mang mang trên đó các hạt xúc tác mịn, trong đó chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu thỏa mãn $0,9 \times S1 \leq S2$ trong đó S1 là diện tích bề mặt riêng BET của nguyên liệu dùng cho chất mang, và S2 là diện tích bề mặt riêng BET của chất mang trong chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu.

Như nêu trên, trong phạm vi phương pháp sản xuất chất xúc tác lõi-vỏ, như giải pháp kỹ thuật đã biết, việc bổ sung axit xitric trong quá trình thay thế bằng lớp vỏ platin là đã biết.

Tuy nhiên, là kết quả của nghiên cứu chi tiết được thực hiện bởi các tác giả của sáng chế, đã phát hiện được rằng khi bước xử lý sau (như bước xử lý axit hoặc bước nung) được thực hiện trong điều kiện thông thường mà việc loại bỏ axit xitric là không đầy đủ, thì axit xitric hấp phụ vật lý lên bề mặt chất mang được cải biến. Đặc biệt là khi chất mang có nhóm chức ưa nước được sử dụng, như nguyên liệu có cacbon, thì phản ứng khử nước-ngưng tụ xảy ra giữa các nhóm chức trên bề mặt của chất mang và axit xitric, do đó tạo thành sản phẩm được cải biến bằng axit xitric. Công thức (1) sau thể hiện

dưới dạng sơ đồ phản ứng khử nước-ngưng tụ giữa axit xitric và nhóm chức trên bề mặt chất mang. Trong công thức (1), hình elip được mô tả là “chất mang” chỉ chất mang, và nhóm hydroxyl (-OH) và nhóm carboxyl (-COOH) thể hiện trên bề mặt chất mang chỉ nhóm chức ưa nước trên bề mặt chất mang.

Công thức (1)



Như được thể hiện trên công thức (1), sản phẩm được cải biến bằng axit xitric được gắn chặt với nhóm chức trên bề mặt chất mang nhờ liên kết este. Do đó, khi chất xúc tác lõi-vỏ chứa sản phẩm được cải biến bằng axit xitric được sử dụng trong điện cực dùng cho pin nhiên liệu, thì quá trình hấp phụ ionome trên bề mặt chất mang bị ức chế bởi sản phẩm được cải biến bằng axit xitric. Ionome không hấp phụ trên bề mặt chất mang trở thành ionome tự do và lơ lửng trong điện cực.

Fig. 8 là ảnh SEM của mặt cắt lớp điện xúc tác chứa chất xúc tác lõi-vỏ thông thường được tạo ra bằng cách sử dụng axit xitric. Fig. 9 là ảnh SEM của mặt cắt lớp điện xúc tác chứa chất xúc tác hợp kim platin-coban thông thường. Như được thể hiện trên Fig. 8, trong chất xúc tác lõi-vỏ thông thường được tạo ra bằng cách sử dụng axit xitric, sự có mặt của ionome tự do được xác nhận (phần tương đối trắng mà là đường thẳng theo chiều ngang).

Trong khi đó, như được thể hiện trên Fig. 9, ionome tự do bất kỳ không được thấy trong chất xúc tác hợp kim platin-coban được tạo ra mà không sử dụng axit xitric. Do đó, có thể nói rằng sự tạo ra ionome tự do là vấn đề đặc trưng đối với chất xúc tác được tạo ra bằng cách sử dụng axit xitric.

Ionome tự do hạn chế quá trình dẫn khí trong lớp điện xúc tác hoặc làm tăng lượng lỗ ư nước trong lớp điện xúc tác; do đó, nó có thể là nguyên nhân của việc ngập úng, đặc biệt là trong điều kiện nhiệt độ thấp, quá ẩm. Do đó, tính khuếch tán khí trong lớp xúc tác điện cực bị làm hỏng nhanh chóng, và sự quá điện áp tập trung mà kiểm soát đặc trưng khoảng mật độ dòng cao được tăng quá mức, do đó làm cho hiệu suất tạo năng lượng của pin nhiên liệu được tạo ra thấp.

Là kết quả của việc nghiên cứu miệt mài, các tác giả sáng chế đã phát hiện được rằng hiệu suất xúc tác của chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu có thể được làm tăng bằng cách loại bỏ và làm giảm sự hấp phụ vật lý của axit xitric lên bề mặt của chất mang trong tiền chất xúc tác của chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu trước bước xử lý cuối. Phương pháp cụ thể để loại bỏ axit xitric khỏi bề mặt chất mang là phương pháp rửa tiền chất xúc tác bằng nước ấm sau khi tạo ra tiền chất xúc tác và trước bước xử lý cuối. Các tác giả sáng chế đã phát hiện được rằng đặc trưng vôn-ampe (IV) của chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu thu được có thể được làm tăng bằng cách, khi rửa bằng nước ấm, xác định độ dẫn điện của nước sau khi rửa, và lặp lại việc rửa này cho đến khi độ dẫn điện bằng hoặc nhỏ hơn giá trị riêng. Các tác giả sáng chế cũng phát hiện được rằng diện tích bề mặt riêng BET của chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu thu được lớn hơn so với diện tích bề mặt riêng BET của chất xúc tác lõi-vỏ thông thường. Dựa vào các phát hiện này, cuối cùng các tác giả sáng chế đã có được sáng chế.

Theo sáng chế, thuật ngữ “các hạt chứa paladi” được dùng dưới dạng thuật ngữ chung cho các hạt paladi và các hạt hợp kim paladi.

Như được nêu dưới đây, lớp ngoài cùng phủ các hạt chứa paladi chứa

platin. Platin là hoàn hảo về hoạt tính xúc tác, đặc biệt là về hoạt tính phản ứng khử oxy (oxygen reduction reaction-ORR). Trong khi hằng số mạng lưới của platin là 3,92Å, hằng số mạng lưới của paladi là 3,89Å và là giá trị nằm trong khoảng 5% sai số cả hai phía của hằng số mạng lưới của platin. Do đó, không có sự lệch mạng lưới xảy ra giữa platin và paladi, và paladi được phủ thích hợp bằng platin.

Theo sáng chế, từ quan điểm giảm chi phí, ưu tiên rằng các hạt chứa paladi chứa nguyên liệu kim loại mà ít đắt đỏ hơn so với các nguyên liệu được nêu dưới đây được dùng cho lớp ngoài cùng. Cũng ưu tiên rằng các hạt chứa paladi chứa nguyên liệu kim loại góp phần vào tính liên tục điện.

Từ các quan điểm nêu trên, theo sáng chế, tốt hơn nếu các hạt chứa paladi là các hạt paladi hoặc các hạt của hợp kim paladi với kim loại như iridi, rodi hoặc vàng. Trong trường hợp sử dụng các hạt hợp kim paladi, các hạt hợp kim paladi có thể chỉ chứa một loại kim loại hoặc hai hoặc nhiều loại kim loại kết hợp với paladi.

Đường kính hạt trung bình của các hạt chứa paladi không bị giới hạn cụ thể, miễn là nó bằng hoặc nhỏ hơn đường kính hạt trung bình của các hạt xúc tác mịn được nêu dưới đây. Từ quan điểm rằng tỷ lệ của diện tích bề mặt trên chi phí trên một hạt chứa paladi là cao, tốt hơn nếu đường kính hạt trung bình của các hạt chứa paladi nhỏ hơn hoặc bằng 30nm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 đến 10nm.

Theo sáng chế, đường kính hạt trung bình của các hạt chứa paladi và các hạt xúc tác mịn được tính toán bằng phương pháp thông thường. Ví dụ về phương pháp tính toán đường kính hạt trung bình của các hạt chứa paladi và các hạt xúc tác mịn là như sau. Đầu tiên, đường kính hạt của hạt được thể hiện trên ảnh TEM với tỷ lệ phóng đại từ 400.000 đến 1.000.000 lần được tính toán, với điều kiện là hạt là hình cầu. Việc tính toán đường kính hạt bằng cách quan sát TEM như vậy được thực hiện đối với 200 đến 300 hạt cùng loại, và giá trị trung bình của các hạt này được cho là đường kính hạt trung

bình.

Theo sáng chế, ưu tiên rằng lớp ngoài cùng trên bề mặt của các hạt xúc tác mịn có hoạt tính xúc tác cao. Như được sử dụng ở đây, “hoạt tính xúc tác” là hoạt tính của chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu, đặc biệt là hoạt tính phản ứng oxy hóa khử (oxygen reduction reaction-ORR) của chất xúc tác.

Lớp ngoài cùng có thể chỉ chứa platin, hoặc có thể chứa iridi, ruteni, rodi hoặc vàng kết hợp với platin. Trong trường hợp sử dụng hợp kim platin cho lớp ngoài cùng, hợp kim platin có thể chỉ chứa một loại kim loại hoặc nhiều loại kim loại kết hợp với platin.

Từ quan điểm rằng việc tách rửa các hạt lõi có thể bị ức chế thêm, mức độ phủ hạt chứa paladi bằng lớp ngoài cùng thường là từ 0,5 đến 2, tốt hơn là từ 0,8 đến 1. Khi mức độ phủ hạt chứa paladi bằng lớp ngoài cùng là nhỏ hơn 0,5, các hạt chứa paladi có thể được tách rửa trong quá trình phản ứng điện hóa và, do đó, các hạt xúc tác mịn có thể bị giảm giá trị.

Ở đây, “mức độ phủ hạt chứa paladi bằng lớp ngoài cùng” nghĩa là tỷ lệ của diện tích hạt chứa paladi được phủ bằng lớp ngoài cùng với điều kiện là tổng diện tích bề mặt của hạt chứa paladi là 1. Ví dụ về phương pháp tính toán mức độ phủ sẽ được mô tả. Đầu tiên, hàm lượng kim loại (A) trong lớp ngoài cùng của hạt xúc tác mịn được xác định bằng phương pháp khối phổ plasma ghép cặp cảm ứng (inductively coupled plasma mass spectrometry: ICP-MS) hoặc phương pháp tương tự. Trong khi đó, đường kính hạt trung bình của các hạt xúc tác mịn được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (transmission electron microscope-TEM), v.v.. Từ đường kính hạt trung bình đo được, ước lượng được số lượng các nguyên tử trên bề mặt của hạt có cùng đường kính là đường kính hạt trung bình. Sau đó, ước lượng hàm lượng kim loại (B) trong lớp ngoài cùng trong trường hợp thay một lớp đơn nguyên tử trên bề mặt hạt bằng kim loại có trong lớp ngoài cùng. Giá trị thu được bằng cách chia hàm lượng kim loại (A) của lớp ngoài cùng cho hàm lượng kim loại (B) của lớp ngoài cùng là mức độ phủ của hạt chứa paladi

bằng lớp ngoài cùng.

Tốt hơn, nếu lớp ngoài cùng phủ các hạt chứa paladi là lớp đơn nguyên tử. Đó là vì có các ưu điểm là hiệu suất xúc tác của lớp ngoài cùng của các hạt xúc tác mịn có cấu trúc như vậy cao hơn rất nhiều so với các hạt xúc tác mịn trong đó lớp ngoài cùng gồm hai hoặc nhiều lớp đơn nguyên tử, và hàm lượng lớp ngoài cùng phủ các hạt chứa paladi là nhỏ và dẫn đến chi phí nguyên liệu thấp.

Tốt hơn, nếu giới hạn dưới của đường kính hạt trung bình của các hạt xúc tác mịn là lớn hơn hoặc bằng 4nm, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 5nm, và giới hạn trên tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 40nm, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 10nm.

Nguyên liệu dùng cho chất mang có thể là nguyên liệu có cacbon. Bởi vì như vậy, độ dẫn điện có thể được truyền cho lớp điện xúc tác khi chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo sáng chế được dùng cho lớp điện xúc tác của pin nhiên liệu.

Các ví dụ cụ thể về nguyên liệu có cacbon có thể được sử dụng làm chất mang bao gồm nguyên liệu có cacbon dẫn điện bao gồm các hạt cacbon và sợi cacbon, như Ketjen Black (tên sản phẩm; được sản xuất bởi: Ketjen Black International Company), Vulcan (tên sản phẩm; được sản xuất bởi: Cabot), Norit (tên sản phẩm; được sản xuất bởi: Norit), Black Pearls (tên sản phẩm; được sản xuất bởi: Cabot) và Acetylene black (tên sản phẩm; được sản xuất bởi: Chevron).

Tương tự, nguyên liệu dùng cho chất mang có thể là nguyên liệu kim loại như các hạt kim loại hoặc sợi kim loại.

Một trong những đặc trưng chính theo sáng chế là chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu thỏa mãn $0,9 \times S1 \leq S2$ trong đó S1 là diện tích bề mặt riêng BET (m^2/g) của nguyên liệu dùng cho chất mang, và S2 là diện tích bề mặt riêng BET (m^2/g) của chất mang trong chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu.

Như nêu trên, trong quá trình phủ các hạt chứa paladi bằng lớp ngoài

cùng chứa platin, khi chất phụ gia như axit xitric được sử dụng, sản phẩm cải biến chứa chất phụ gia hấp phụ vật lý trên bề mặt chất mang. Do đó, diện tích bề mặt riêng BET của bề mặt chất mang bị giảm bởi sản phẩm cải biến, sao cho diện tích bề mặt riêng BET thông thường (S2) của chất mang trong chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu không lớn hơn 70% diện tích bề mặt riêng BET (S1) của nguyên liệu dùng cho chất mang.

Tốt hơn, nếu diện tích bề mặt riêng BET S2 là $0,95 \times S1 \leq S2$, tốt hơn nữa là $0,99 \times S1 \leq S2$. Tương tự, diện tích bề mặt riêng BET S2 không có giới hạn trên cụ thể bất kỳ. Ví dụ, nó có thể là $S2 \leq 2 \times S1$.

Theo sáng chế, diện tích bề mặt riêng BET là diện tích bề mặt riêng thu được bằng phương pháp BET (như phương pháp hấp thụ khí N₂).

Dưới đây, ví dụ về phương pháp đo diện tích bề mặt riêng BET S1 và S2 sẽ được mô tả. Đầu tiên, diện tích bề mặt riêng BET của nguyên liệu dùng cho chất mang được xác định và được coi là S1 (m²/g-chất mang). Tiếp đó, chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu được tạo ra bằng cách tạo nền các hạt xúc tác mịn trên nguyên liệu dùng cho chất mang. Sau đó, diện tích bề mặt riêng BET S (m²/g-chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu) của chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu được xác định, và tỷ lệ tạo nền kim loại x (% khối lượng) được xác định bằng phương pháp khối phổ plasma ghép cặp cảm ứng (ICP-MS). S đo được là diện tích bề mặt riêng BET của toàn bộ chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu. Cuối cùng, từ các giá trị S và x, diện tích bề mặt riêng BET S2 (m²/g-chất mang) của chất mang trong chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu được tính toán bằng công thức (2) sau:

$$\text{Công thức (2): } S2 = S \times \{(100-x)/100\}$$

Theo công thức (2), diện tích bề mặt riêng BET S2 của chỉ chất mang (không tính sự đóng góp của kim loại) có thể được tính toán.

Khi chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo sáng chế được tạo ra bằng cách sử dụng chất phụ gia, thông thường, các vết sản phẩm cải biến của chất phụ gia có thể được phát hiện trong chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu.

Để phát hiện các vết sản phẩm được cải biến bằng chất phụ gia, ví dụ, có thể đề cập đến phương pháp trong đó chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu được tạo ra bằng cách sử dụng chất phụ gia được đánh dấu bằng đồng vị (như axit xitric có cacbon-13 và/hoặc oxy-17) và phổ ^{13}C NMR trạng thái rắn và/hoặc phổ ^{17}O NMR trạng thái rắn được thực hiện trên chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu thu được hoặc phổ ^{13}C NMR và/hoặc phổ ^{17}O NMR được thực hiện đối với dung dịch trong đó chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu được hòa tan, nhờ đó phát hiện các vết sản phẩm được cải biến bằng chất phụ gia. Để phát hiện các vết sản phẩm được cải biến bằng chất phụ gia, cũng có thể sử dụng phương pháp đo phổ hấp thụ hồng ngoại biến đổi Fourier (Fourier transform infrared: FT-IR).

Tốt hơn, nếu chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo sáng chế có hoạt tính khối là 450 (A/g_{Pt}) hoặc lớn hơn và hoạt tính riêng là 4,0 (A/m^2) hoặc lớn hơn.

Cấu trúc của chất xúc tác platin nền cacbon thông thường không bị suy giảm khi tiến hành nung nhiệt độ cao trong quá trình sản xuất chúng, và hiệu suất xúc tác không bị ảnh hưởng đáng kể. Tuy nhiên, trong trường hợp chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo sáng chế, khi nhiệt độ nung quá cao, thì cấu trúc của lớp ngoài cùng chứa platin có thể không được duy trì. Mặt khác, các tạp chất như chất phụ gia (ví dụ, axit xitric) không thể được loại bỏ mà không làm tăng nhiệt độ nung đủ cao.

Do đó, như nêu trên, đây là hiệu quả đặc hiệu cho chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo sáng chế, rằng hoạt tính khối và hoạt tính riêng có thể được giữ cao như trên trong khi duy trì diện tích bề mặt riêng BET S2 của chất mang của chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu đủ cao. Chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu có hoạt tính khối và hoạt tính riêng nêu trên và có thể duy trì cấu trúc lõi-vỏ, được cho là đã được nung ở nhiệt độ tương đối thấp. Không bao giờ có chất xúc tác lõi-vỏ như vậy mà diện tích bề mặt riêng BET của chất mang là cao như trên khi có sự ràng buộc về xử lý nhiệt độ thấp.

Tốt hơn, nếu hoạt tính khối của chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo sáng chế là lớn hơn hoặc bằng $500 \text{ (A/g}_{\text{Pt}})$, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng $550 \text{ (A/g}_{\text{Pt}})$. Tốt hơn, nếu hoạt tính riêng của chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo sáng chế lớn hơn hoặc bằng $4,2 \text{ (A/m}^2)$, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng $4,4 \text{ (A/m}^2)$.

Như nêu trên, trong chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo sáng chế, diện tích bề mặt riêng BET S2 của chất mang là đủ lớn. Do đó, trong pin nhiên liệu bao gồm chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu, bề mặt chất mang có thể hấp thụ một lượng đủ của ionome và, do đó, không có khả năng là đường dẫn khí trong lớp điện xúc tác bị chặn bởi ionome tự do hoặc không có khả năng bị ngập do ionome tự do; hơn nữa, điện trở khuếch tán khí có thể bị hạn chế, và đường đặc trưng IV cao được biểu thị.

2. Phương pháp sản xuất chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu

Phương pháp sản xuất chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo sáng chế là phương pháp sản xuất chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu, chất xúc tác này chứa các hạt xúc tác mịn, mỗi hạt xúc tác mịn này gồm hạt chứa paladi và lớp ngoài cùng chứa platin và phủ hạt chứa paladi, và chất mang mang trên đó các hạt xúc tác mịn, trong đó phương pháp này bao gồm các bước: điều chế chất mang mà các hạt paladi được mang trên đó; phủ các hạt chứa paladi bằng một lớp đơn nguyên tử; điều chế các hạt xúc tác mịn bằng cách thay lớp đơn nguyên tử bằng lớp ngoài cùng chứa platin với sự có mặt của chất phụ gia; và rửa tiền chất xúc tác trong đó các hạt xúc tác mịn được mang trên chất mang bằng nước, và trong đó tỷ lệ của tổng khối lượng của chất phụ gia được dùng để điều chế các hạt xúc tác mịn và dẫn xuất của chúng, cả hai loại đều còn lại trong chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu sau khi rửa, trên tổng khối lượng của chất phụ gia là nhỏ hơn hoặc bằng 2,5% khối lượng.

Phương pháp sản xuất chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo sáng chế bao gồm các bước: (1) điều chế nguyên liệu; (2) phủ các hạt chứa paladi

bằng một lớp đơn nguyên tử; (3) điều chế các hạt xúc tác mịn bằng cách thay lớp đơn nguyên tử bằng lớp ngoài cùng; và (4) rửa tiền chất xúc tác bằng nước. Sáng chế không bị giới hạn ở chỉ bốn bước này. Ví dụ, nó có thể bao gồm bước lọc, bước rửa, bước làm khô được nêu dưới đây v.v., ngoài bốn bước này.

Dưới đây, các bước từ (1) đến (4) và các bước khác sẽ được mô tả lần lượt.

2-1. Bước điều chế nguyên liệu

Đây là bước điều chế chất mang mà các hạt paladi được mang trên đó. Các hạt chứa paladi và chất mang có thể được sử dụng theo sáng chế là như nêu trên.

Chất mang mà các hạt paladi được mang trên đó có thể là chất mang được điều chế trước đó hoặc chất mang có sẵn trên thị trường. Để tạo nền các hạt chứa paladi trên chất mang, có thể sử dụng phương pháp tạo nền thông thường bất kỳ. Trong trường hợp sử dụng hạt hợp kim paladi, quá trình điều chế hợp kim paladi có thể được thực hiện đồng thời với việc tạo nền các hạt hợp kim paladi trên chất mang.

Tốt hơn, nếu trong bước này, chất mang mà các hạt paladi được mang trên đó được xử lý axit. Như được sử dụng ở đây, “việc xử lý axit” bao gồm việc xử lý mà chất mang có các hạt paladi được mang trên đó được bổ sung một cách đơn giản vào dung dịch axit, và việc xử lý mà chất mang có các hạt paladi được mang trên đó được bổ sung vào dung dịch axit và sau đó điện thế được sử dụng vào đó.

Tốt hơn, nếu dung dịch axit được sử dụng theo sáng chế là dung dịch axit có khả năng oxy hóa đủ để loại bỏ các oxit trên bề mặt của các hạt chứa paladi. Các ví dụ cụ thể của chúng bao gồm axit nitric, axit sulfuric, axit perchloric, axit clohydric và axit hypochlorơ. Đặc biệt, từ quan điểm có khả năng oxy hóa đủ để hòa tan chủ yếu paladi, ưu tiên axit sulfuric. Nồng độ của dung dịch axit và khả năng điều chỉnh môi trường dung dịch axit bằng cách

sục khí có thể được điều chỉnh thích hợp tùy thuộc vào loại dung dịch axit.

Từ quan điểm việc xử lý điện thế được thực hiện bằng nhau và nhanh đối với tất cả các hạt chứa paladi, ưu tiên rằng trong dung dịch axit trong đó các hạt chứa paladi được phân tán, các hạt chứa paladi không kết tụ với nhau và được phân tán đồng đều trong dung dịch axit.

Khi điện thế được dùng vào dịch phân tán trong bước xử lý axit, điện thế sử dụng không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ, có thể dùng mẫu sóng vuông từ 0,1 đến 1,1V.

Đặc biệt là, khoảng điện thế từ 0,4 đến 0,6V (so với điện cực hydro thuận nghịch (Reversible hydrogen electrode-RHE)) được ưu tiên vì đó là khoảng điện thế mà có thể loại bỏ các oxit (màng oxit) trên bề mặt của các hạt chứa paladi. Điện thế nhỏ hơn 0,4V (so với RHE) có thể làm cho paladi hút giữ hydro. Mặt khác, điện thế lớn hơn 0,6V (so với RHE) có thể làm cho các kim loại trong các hạt chứa paladi như paladi bị tách rửa. Ngay cả khi điện thế sử dụng là khoảng 0,2V dưới giới hạn dưới 0,4V (so với RHE), tác dụng làm sạch của việc loại bỏ các oxit trên bề mặt của các hạt chứa paladi có thể so sánh được với tác dụng của việc quét trong khoảng điện thế từ 0,4 đến 0,6V (so với RHE). Tốt hơn, nếu khoảng điện thế được dùng trong bước xử lý axit nằm trong khoảng từ 0,4 đến 0,45V (so với RHE).

Trong quá trình xử lý axit, việc xử lý điện thế có thể được thực hiện bằng cách giữ điện thế ở giá trị xác định trước, miễn là điện thế này nằm trong khoảng từ 0,4 đến 0,6V (so với RHE), hoặc việc quét trong khoảng điện thế được xác định trước có thể được thực hiện một hoặc nhiều lần. Từ quan điểm là việc giải hấp các nguyên liệu hấp phụ trên bề mặt các hạt chứa paladi có thể được lặp lại và các oxit có mặt trên bề mặt có thể được loại bỏ một cách hữu hiệu, việc xử lý điện thế được thực hiện trong bước xử lý axit tốt hơn là xử lý điện thế mà điện thế được quét giữa hai điện thế bất kỳ nằm trong khoảng từ 0,4 đến 0,6V (so với RHE).

Khi điện thế được quét giữa hai điện thế bất kỳ, số lần quét có thể được

kiểm soát thích hợp tùy thuộc vào quy mô phản ứng. Ví dụ, số lần quét nằm trong khoảng từ 1 đến 1.000 chu trình đối với từ 1 đến 100g hạt chứa paladi.

Trong quá trình xử lý axit, thời gian sử dụng điện thế không bị giới hạn cụ thể, miễn là đó là thời gian mà các oxit trên bề mặt các hạt chứa paladi có thể được loại bỏ một cách hoàn toàn. Thời gian này có thể được kiểm soát thích hợp tùy thuộc vào quy mô điều chế. Ví dụ, trong trường hợp xử lý điện thế trong đó điện thế được quét giữa hai điện thế bất kỳ nằm trong khoảng từ 0,4 đến 0,6V (so với RHE), trạng thái trong đó vết dạng sóng của xử lý điện thế gần như trùng với vết dạng sóng của lần quét cuối cùng và, ngay cả sau khi điện thế này được quét vài lần, các vết dạng sóng của các lần quét điện thế trở nên gần như giống nhau có thể dùng làm dấu hiệu để kết thúc việc sử dụng điện thế. Trong trường hợp này, sự thẳng giáng dòng điện là không đổi đối với xử lý điện thế, và có thể được cho là gần như tất cả các oxit trên bề mặt các hạt chứa paladi đều biến mất.

Thời gian sử dụng điện thế là, ví dụ, nằm trong khoảng từ 1 đến 24 giờ đối với từ 1 đến 100g hạt chứa paladi.

Ví dụ cụ thể của quá trình xử lý axit là như sau. Đầu tiên, cacbon nền paladi được bổ sung vào dung dịch axit và được phân tán thích hợp trong đó. Sau đó, điện thế mẫu sóng vuông từ 0,1 đến 1,1V được quét đi quét lại. Tại thời điểm này, ưu tiên loại bỏ oxy từ dung dịch axit càng nhiều càng tốt, bằng cách sục khí trơ như khí nitơ hoặc khí argon vào dung dịch axit trước.

Như được mô tả, bằng cách tiến hành xử lý điện thế trước đối với các hạt chứa paladi trước khi được phủ bằng platin, các oxit hấp phụ trên bề mặt các hạt chứa paladi, như paladi oxit, có thể được loại bỏ, sao cho bề mặt của các hạt chứa paladi có thể được làm sạch. Bằng cách thiết lập điện thế sử dụng nằm trong khoảng từ 0,4 đến 0,6V (so với RHE), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,4 đến 0,45V (so với RHE), không có khả năng là các kim loại như paladi được tách rửa ra khỏi các hạt chứa paladi, và hydro bị hút giữ bởi paladi. Do đó, không có khả năng là các oxit mới xuất hiện trên bề mặt các

hạt chứa paladi.

2-2. Bước phủ các hạt chứa paladi bằng một lớp đơn nguyên tử

Đây là bước phủ các hạt chứa paladi bằng một lớp đơn nguyên tử.

Phương án cụ thể của bước này là lớp đơn nguyên tử được tạo ra trên bề mặt các hạt chứa paladi bằng cách kết tủa dưới điện thế. Ưu tiên sử dụng phương pháp Cu-UPD làm kết tủa dưới điện thế. Bằng phương pháp Cu-UPD, lượng đồng được kết tủa trên các hạt chứa paladi có thể là đồng đều khi các hạt chứa paladi được phủ bằng đồng.

Trong trường hợp sử dụng lớp platin làm lớp ngoài cùng, vì hằng số mạng lưới của paladi và hằng số mạng lưới của platin là gần với nhau, chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu mà có mức độ phủ cao với platin và độ bền hoàn hảo có thể được tạo ra bằng phương pháp Cu-UPD.

Ví dụ cụ thể về bước này là như sau. Đầu tiên, hợp chất đồng như đồng sulfat được bổ sung vào dụng cụ chứa phản ứng để xử lý axit. Tiếp đó, điện thế xấp xỉ bằng điện thế kết tủa dưới điện thế (điện thế UPD) được sử dụng cho hỗn hợp phản ứng sao cho chỉ một lớp đơn nguyên tử của đồng được kết tủa trên bề mặt các hạt chứa paladi. Điện thế này được duy trì như vậy cho đến khi giá trị dòng gần với 0A và đạt tới trạng thái ổn định (tức là, cho đến khi phản ứng khử đồng kết thúc), nhờ đó làm cho việc phủ bằng lớp đơn nguyên tử đồng tiến triển.

2-3. Bước điều chế các hạt xúc tác mịn bằng cách thay lớp đơn nguyên tử bằng lớp ngoài cùng

Đây là bước điều chế các hạt xúc tác mịn bằng cách thay lớp đơn nguyên tử bằng lớp ngoài cùng chứa platin với sự có mặt của chất phụ gia. Sau đây, trường hợp tạo lớp platin làm lớp ngoài cùng sẽ được mô tả.

Đầu tiên, hợp chất platin như K_2PtCl_4 và chất phụ gia được hòa tan thích hợp trong axit, nhờ đó tạo ra dung dịch chứa nguyên tố platin. Ưu tiên sục khí trơ như nitơ vào dung dịch chứa nguyên tố platin trước.

Làm chất phụ gia được bổ sung vào dung dịch chứa nguyên tố platin,

các chất hoạt động bề mặt như axit xitric, muối natri của axit xitric, muối kali của axit xitric, axit etylendiamintetraaxetic (sau đây có thể gọi là EDTA), muối natri của EDTA và muối kali của EDTA được ưu tiên. Các chất phụ gia này tạo ra phức với platin trong dung dịch, sao cho độ phân tán của nguyên tố platin trong dung dịch được tăng và, do đó, bề mặt các hạt chứa paladi có thể được phủ đồng đều bằng lớp ngoài cùng. Các chất phụ gia này có thể được sử dụng một mình hoặc kết hợp với hai hoặc nhiều loại.

Ví dụ axit được bổ sung vào dung dịch chứa nguyên tố platin bao gồm axit sulfuric, axit nitric, axit percloric, axit clohydric và axit hypoclorơ. Trong số đó, ưu tiên axit sulfuric.

Dung dịch chứa nguyên tố platin được bổ sung từ từ vào hỗn hợp phản ứng nêu trên chứa các hạt chứa paladi. Sau khi bổ sung xong, hỗn hợp phản ứng này được khuấy cho đến khi tự thể của hỗn hợp phản ứng đạt tới trạng thái ổn định, nhờ đó kết thúc phản ứng thế của đồng bằng platin và điều chế các hạt xúc tác mịn. Dịch phân tán chứa các hạt xúc tác mịn điều chế được được lọc thích hợp, và sản phẩm thu được được sử dụng trong bước tiếp theo.

2-4. Bước rửa tiền chất xúc tác bằng nước

Đây là bước rửa tiền chất xúc tác trong đó các hạt xúc tác mịn được mang trên chất mang bằng nước.

Theo sáng chế, tiền chất xúc tác chỉ ra ít nhất các hạt xúc tác mịn và chất mang mang các hạt xúc tác mịn, cả hai đều ở giai đoạn trước khi rửa nước trong bước này. Tiền chất xúc tác được biến đổi thành chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu bằng cách, ví dụ, rửa nước trong bước này và xử lý axit được nêu dưới đây, sục khí hydro, nung, v.v..

Trong bước này, nước lạnh có thể được sử dụng làm nước, hoặc có thể sử dụng nước ấm. Hoặc, nước lạnh và nước ấm có thể được sử dụng kết hợp để rửa. Cụ thể hơn, tiền chất xúc tác có thể được rửa bằng nước lạnh ở nhiệt độ nhỏ hơn 30°C và sau đó bằng nước ấm.

Nhiệt độ của nước ấm được dùng theo sáng chế tốt hơn là lớn hơn hoặc

bằng 30°C và nhỏ hơn 100°C. Khi nhiệt độ của nước ấm nhỏ hơn 30°C, tác dụng tách rửa chất phụ gia có thể là nhỏ. Khi nhiệt độ của nước ấm là lớn hơn hoặc bằng 100°C, nước ấm trở thành hơi và có thể không thích hợp để rửa hoặc có thể làm hỏng cấu trúc của các hạt xúc tác mịn điều chế được. Nhiệt độ của nước ấm tốt hơn là nằm trong khoảng từ 40 đến 90°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 50 đến 70°C.

Tốt hơn, nếu bước này là bước trong đó tiền chất xúc tác được phân tán và rửa trong nước, tốt hơn là trong nước ấm. Phương pháp để phân tán tiền chất xúc tác trong nước không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ, có thể đề cập đến phương pháp phân tán siêu âm, phương pháp nghiền tiền chất xúc tác với bi nghiền và sau đó bổ sung vào nước, và phương pháp phân tán tiền chất xúc tác bằng dụng cụ mà sử dụng ứng suất cắt trượt, như Nanomizer. Trong số đó, tốt hơn nếu sử dụng phương pháp phân tán siêu âm, từ quan điểm cấu trúc của các hạt xúc tác mịn tương đối nhỏ hơn có thể bị làm hỏng.

Không như bước này, khi tiền chất xúc tác không được rửa bằng nước, đặc biệt là rửa bằng nước ấm, khó để loại bỏ hoàn toàn chất phụ gia hấp phụ vật lý trên bề mặt chất mang. Đó là vì sự tạo thành liên kết giữa chất phụ gia và bề mặt chất mang được xúc tiến nhờ axit hoặc nhiệt trong bước xử lý axit hoặc bước nung nêu dưới đây.

Ưu tiên lặp lại bước này hai lần hoặc nhiều hơn, nếu cần. Lúc này, làm dấu hiệu để kết thúc việc rửa, có thể đề cập đến độ dẫn điện của nước dùng để rửa (sau đây có thể gọi là nước rửa) chẳng hạn. Độ dẫn điện của nước rửa làm chỉ báo của lượng chất phụ gia trong nước rửa. Do đó, khi độ dẫn điện của nước rửa đủ cao, cho rằng lượng chất phụ gia hấp phụ vật lý trên bề mặt chất mang vẫn lớn, và có thể xác định rằng cần phải rửa tiền chất xúc tác lần nữa.

Theo sáng chế, ưu tiên lặp lại bước này cho đến khi độ dẫn điện của nước rửa là 10 μ S/cm hoặc nhỏ hơn. Cụ thể, nước rửa nghĩa là dịch nổi bề mặt thu được bằng cách bổ sung 10g tiền chất xúc tác trên một lít nước trong

dung cụ chứa và phân tán tiền chất.

Như được mô tả, bằng cách đo độ dẫn điện của nước rửa mỗi khi rửa xong, tỷ lệ còn lại của chất phụ gia còn lại trên bề mặt chất mang có thể được kiểm tra một cách dễ dàng, theo điểm.

Theo sáng chế, tỷ lệ của tổng khối lượng của chất phụ gia được dùng để điều chế các hạt xúc tác mịn và dẫn xuất của chúng, cả hai loại đều còn lại trong chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu sau khi rửa (sau đây có thể gọi là chất phụ gia và v.v.) trên tổng khối lượng của chất phụ gia (sau đây có thể gọi là tỷ lệ còn lại của chất phụ gia và v.v.) là 2,5% khối lượng hoặc nhỏ hơn. Theo sáng chế, làm “dẫn xuất của chất phụ gia”, có thể đề cập đến sản phẩm cải biến được tạo ra trên bề mặt chất mang bằng phản ứng của chất phụ gia nêu trên với các nhóm chức trên bề mặt chất mang chẳng hạn.

Khó để định lượng lượng chất phụ gia trực tiếp từ chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu. Do đó, thông thường, tỷ lệ còn lại của chất phụ gia có thể được tính toán bằng cách tính tỷ lệ của tổng khối lượng của chất phụ gia được loại bỏ trong bước rửa và các bước tiếp theo trên tổng khối lượng của chất phụ gia được dùng để điều chế (sau đây tỷ lệ này có thể được coi là tỷ lệ loại bỏ chất phụ gia) và trừ tỷ lệ loại bỏ chất phụ gia này (%) cho 100%.

Mối quan hệ giữa độ dẫn điện của nước rửa và tỷ lệ còn lại của chất phụ gia thay đổi tùy thuộc vào loại chất phụ gia. Ví dụ, tỷ lệ còn lại của axit xitric và dẫn xuất axit xitric là 2,4% khối lượng khi độ dẫn điện của nước rửa là 10 μ S/cm.

2-5. Các bước khác

Sau khi bước rửa nước (bước rửa nước ấm), chất xúc tác thu được dùng cho pin nhiên liệu có thể được xử lý axit, sục khí hydro, nung, v.v..

Xử lý axit và sục khí hydro chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu không bị giới hạn, miễn là chúng được thực hiện bằng các phương pháp mà có thể loại bỏ các tạp chất mà không làm hỏng cấu trúc lớp phủ của các hạt xúc tác mịn.

(a) Bước xử lý axit

Bước xử lý axit là bước cho tiền chất xúc tác tiếp xúc với dung dịch axit mà ưu tiên hòa tan paladi hơn so với platin.

Dung dịch axit theo sáng chế là dung dịch mà ưu tiên hòa tan paladi hơn so với platin. Nó có khả năng oxy hóa đủ để tách rửa paladi, và nó có thể giảm thiểu việc tách rửa platin.

Thông thường, độ hòa tan của kim loại nguyên tố được xác định bằng xu hướng ion hóa của kim loại nguyên tố, tức là, điện thế điện cực tiêu chuẩn E^0 (tức là, điện thế điện cực trong dung dịch chứa nước ở 25°C và độ pH=0) của kim loại nguyên tố. Trong khi điện thế điện cực tiêu chuẩn E^0_{Pd} của paladi là +0,915V (so với điện cực hydro tiêu chuẩn (standard hydrogen electrode-SHE)), thì điện thế điện cực tiêu chuẩn E^0_{Pt} của platin là +1,188V (so với SHE). Do đó, xu hướng ion hóa của paladi lớn hơn so với platin.

Tuy nhiên, xu hướng ion hóa bởi điện thế điện cực tiêu chuẩn E^0 bị giới hạn đối với bên trong dung dịch chứa nước ở 25°C và độ pH=0, và cũng có thể là giá trị mà kim loại ở trạng thái khối có. Do đó, đó chỉ là dấu hiệu gần đúng, và không thể luôn luôn tách rửa chọn lọc paladi so với platin, tùy thuộc vào các điều kiện xử lý như nhiệt độ và nồng độ axit. Vì phản ứng hòa tan-kết tủa là phản ứng cân bằng, không phải luôn luôn đúng là platin không bao giờ tách rửa ngay cả trong dung dịch axit lý tưởng. Tương tự, hạt xúc tác mịn có cỡ nano, sao cho điện thế tách rửa platin hoặc điện thế tách rửa paladi thực tế là thấp hơn so với điện thế điện cực tiêu chuẩn E^0 . Do đó, ưu tiên xác định các điều kiện xử lý axit (loại axit, nồng độ axit, nhiệt độ, thời gian, v.v.) bằng cách xem xét trước lượng paladi được tách rửa ra khỏi các hạt xúc tác mịn được sử dụng thực tế và lượng platin được tách rửa ra khỏi các hạt xúc tác mịn được sử dụng thực tế.

Cụ thể, tốt hơn nếu dung dịch axit được sử dụng theo sáng chế có điện thế oxy hóa khử là giá trị quanh điện thế tách rửa paladi, 0,915V (so với SHE), và nhỏ hơn điện thế tách rửa platin, 1,188V (so với SHE).

Các ví dụ cụ thể về dung dịch axit bao gồm axit nitric, axit sulfuric, axit perchloric, axit clohydric và axit hypoclorơ. Từ quan điểm là có khả năng oxy hóa đủ để hòa tan paladi, đặc biệt ưu tiên axit nitric.

Các điều kiện chi tiết của việc xử lý axit, như nồng độ của dung dịch axit, nhiệt độ của dung dịch axit và thời gian tiếp xúc với dung dịch axit, tốt hơn là được xác định sao cho tỷ lệ của khối lượng lớp ngoài cùng chứa platin được tách rửa bằng dung dịch axit, M_s , trên khối lượng của hạt chứa paladi được tách rửa bằng dung dịch axit, M_c , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,4 đến 2,0, đặc biệt tốt hơn là từ 0,5 đến 1,5 (sau đây tỷ lệ này có thể được gọi là “tỷ lệ M_s/M_c ”). Khi tỷ lệ M_s/M_c nhỏ hơn 0,4, lượng paladi được tách rửa khỏi hạt chứa paladi là quá lớn, dẫn đến có thể giảm hiệu quả sản xuất. Khi tỷ lệ M_s/M_c lớn hơn 2,0, lượng tách rửa của hạt chứa paladi là quá nhỏ, dẫn đến có thể không đạt được tác dụng sửa chữa vùng thiếu hụt đầy đủ, hoặc lượng tách rửa của lớp ngoài cùng chứa platin quá lớn, dẫn đến có thể giảm hoạt tính xúc tác.

Cụ thể, nồng độ của dung dịch axit là như sau. Ví dụ, trong trường hợp sử dụng axit nitric làm dung dịch axit, nồng độ của axit nitric tốt hơn là nằm trong khoảng từ $1,0 \times 10^{-4}$ đến 2 mol/L, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ $1,0 \times 10^{-3}$ đến 1 mol/L, đặc biệt tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ $1,0 \times 10^{-2}$ đến $1,0 \times 10^{-1}$ mol/L. Trong trường hợp sử dụng axit sulfuric làm dung dịch axit, nồng độ của axit sulfuric tốt hơn là nằm trong khoảng từ $1,0 \times 10^{-4}$ đến 2 mol/L, đặc biệt tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ $1,0 \times 10^{-3}$ đến 1 mol/L, đặc biệt tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ $1,0 \times 10^{-2}$ đến $1,0 \times 10^{-1}$ mol/L.

Nhiệt độ của dung dịch axit tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 40°C , đặc biệt tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 50°C , đặc biệt tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 60°C , vì vùng thiếu hụt có thể được sửa chữa một cách hữu hiệu và hiệu quả. Tương tự, tốt hơn là nhiệt độ nhỏ hơn hoặc bằng 90°C , đặc biệt tốt hơn là nhiệt độ nhỏ hơn hoặc bằng 80°C , đặc biệt tốt hơn nữa là nhiệt độ nhỏ hơn hoặc bằng 60°C , từ quan điểm ngăn việc nung kết hạt xúc tác mịn, sự kết tụ

tiền chất xúc tác, v.v..

Thời gian cho tiền chất xúc tác tiếp xúc với dung dịch axit có thể được xác định thích hợp tùy thuộc vào loại hoặc nồng độ axit, nhiệt độ của dung dịch axit, v.v.. Ví dụ, nó có thể nằm trong khoảng từ 30 phút đến 2 giờ.

Tỷ lệ Ms/Mc cũng có thể được kiểm soát bằng phương pháp kết hợp hai hoặc nhiều loại axit và kiểm soát tỷ lệ của chúng, phương pháp kiểm soát môi trường của dung dịch axit bằng cách sục khí hoặc tương tự, v.v., bên cạnh nồng độ của dung dịch axit, nhiệt độ của dung dịch axit, loại axit, thời gian tiếp xúc, v.v..

Ví dụ về phương pháp tối ưu các điều kiện xử lý axit bao gồm phương pháp đánh giá hoạt tính xúc tác bằng phương pháp điện cực đĩa quay (sau đây có thể gọi là RDE).

Không có giới hạn cụ thể được áp đặt đối với phương pháp cho tiền chất xúc tác tiếp xúc với dung dịch axit. Từ quan điểm về sự tiến triển đầy đủ của quá trình xử lý axit, ưu tiên phương pháp nhúng tiền chất xúc tác trong dung dịch axit. Trong quá trình nhúng, ưu tiên phân tán và khuấy dung dịch axit bằng máy làm đồng nhất siêu âm, cánh khuấy từ, mô tơ được trang bị cánh khuấy, v.v..

Như nêu trên, axit có thể làm chất xúc tác để xúc tiến quá trình tạo liên kết giữa chất mang và chất phụ gia. Ví dụ, khi axit xitric được sử dụng làm chất phụ gia, axit có thể làm chất xúc tác cho phản ứng khử nước-ngưng tụ giữa nhóm carboxyl hoặc hydroxyl trên bề mặt chất mang và nhóm hydroxyl hoặc carboxyl trong axit xitric. Khi nhiều chất phụ gia vẫn còn lại trước khi xử lý axit, chất phụ gia này tạo ra liên kết cộng hóa trị với chất mang bằng quá trình xử lý axit, sao cho lượng chất phụ gia còn lại trong tiền chất xúc tác ở dạng sản phẩm được cải biến bằng chất phụ gia tăng. Do đó, khi việc xử lý axit được thực hiện theo sáng chế, quan trọng là tiến hành bước rửa nước trước khi xử lý axit.

(b) Bước sục khí hydro

Tốt hơn, nếu phương pháp sản xuất chất xúc tác theo sáng chế có bước sục khí hydro vào dịch phân tán chứa tiền chất xúc tác sau khi xử lý axit và trước khi nung. Oxit phủ trên bề mặt tiền chất xúc tác có thể được loại bỏ một cách hữu hiệu trong bước nung bằng cách cung cấp bước sục khí và do đó hấp phụ hydro lên bề mặt của tiền chất xúc tác được xử lý axit.

Dịch phân tán chứa tiền chất xúc tác không bị giới hạn cụ thể và có thể được chọn thích hợp. Môi trường phân tán được ưu tiên là dung dịch axit. Làm dung dịch axit, ví dụ, có thể sử dụng một loại giống như dung dịch axit được dùng trong bước xử lý axit.

Nồng độ của khí hydro không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ, nó có thể nằm trong khoảng từ 10 đến 90% thể tích. Thời gian để sục khí hydro có thể được xác định thích hợp tùy thuộc vào nồng độ khí hydro, lượng tiền chất xúc tác được xử lý, v.v.. Ví dụ, nó có thể nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1 giờ.

Trong trường hợp bao gồm bước sục khí, ưu tiên cung cấp bước rửa như nêu trên trước khi sục khí.

Trước khi sục khí hydro, ưu tiên sục khí trơ vào dịch phân tán chứa tiền chất xúc tác. Đó là vì có thể tăng độ an toàn trong quá trình sục khí hydro. Từ cùng quan điểm này, ưu tiên sục khí trơ sau khi sục khí hydro. Làm khí trơ, khí thông thường như khí nitơ hoặc khí argon có thể được sử dụng. Thời gian sục khí có thể được xác định thích hợp.

Cũng ưu tiên đưa bước rửa nước và làm khô như nêu trên sau khi sục khí hydro. Đó là vì có thể thực hiện bước nung kế tiếp một cách hữu hiệu.

(c) Bước nung

Bước nung là bước nung tiền chất xúc tác ở nhiệt độ bằng hoặc lớn hơn 80°C và nhỏ hơn 200°C trong môi trường khí khử sau bước sục khí hydro.

Loại, nồng độ môi trường khí khử không bị giới hạn cụ thể miễn là môi trường khí khử chứa khí khử. Ví dụ về khí khử là khí H₂.

Nồng độ của môi trường khí khử tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 1% thể

tích, đặc biệt tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 2,5% thể tích, từ quan điểm loại bỏ hữu hiệu lớp phủ oxit.

Nhiệt độ nung cần nằm trong khoảng lớn hơn hoặc bằng 80°C và nhỏ hơn 200°C. Từ quan điểm năng lượng bắt đầu khuếch tán bề mặt platin, tốt hơn là 90°C hoặc lớn hơn, đặc biệt tốt hơn là 100°C hoặc lớn hơn. Cũng từ quan điểm duy trì cấu trúc lõi-vỏ, tốt hơn là 170°C hoặc nhỏ hơn, đặc biệt tốt hơn là 150°C hoặc nhỏ hơn.

Thời gian nung có thể được xác định thích hợp tùy thuộc vào nhiệt độ nung, lượng mẫu, v.v.. Ví dụ, có thể nằm trong khoảng từ một đến ba giờ.

Khi chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu chứa các hạt xúc tác mịn có cấu trúc lõi-vỏ có hoạt tính khối là 450 (A/g_{Pt}) hoặc lớn hơn và hoạt tính riêng là 4,0 (A/m^2) hoặc lớn hơn, ước lượng rằng chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu là chất xúc tác được tạo ra bằng cách nung ở nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 80°C và nhỏ hơn 200°C. Đó là vì nếu được nung ở nhiệt độ khác ở nhiệt độ nung tương đối thấp, thì khó duy trì cấu trúc lõi-vỏ và biểu hiện hoạt tính xúc tác hoàn hảo. Theo sáng chế, khi tiền chất xúc tác được nung trong điều kiện nhiệt độ thấp, chất mang mang các hạt xúc tác mịn có thể thu được diện tích bề mặt riêng BET lớn hơn so với trước đó.

3. Pin nhiên liệu

Pin nhiên liệu theo sáng chế là pin nhiên liệu bao gồm pin, pin này gồm tổ hợp điện cực màng trong đó điện cực anot chứa ít nhất lớp xúc tác anot được bố trí trên một mặt của màng đa điện phân và điện cực catot chứa ít nhất một lớp xúc tác catot được bố trí trên mặt kia của màng đa điện phân, trong đó “1. Chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu” nêu trên hoặc chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu được tạo ra bằng “2. Phương pháp sản xuất chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu” nêu trên có trong ít nhất một lớp bất kỳ trong số lớp xúc tác anot và lớp xúc tác catot.

Fig. 1 là hình thể hiện ví dụ về pin trong pin nhiên liệu theo sáng chế, và nó cũng là sơ đồ thể hiện mặt cắt theo lớp của pin. Tổ hợp điện cực màng

8 bao gồm màng đa điện phân dẫn điện ion hydro (sau đây có thể được gọi đơn giản là màng điện phân) 1 và một cặp điện cực catot 6 và điện cực anot 7 kẹp giữa màng 1. Pin 100 bao gồm tổ hợp điện cực màng 8 và một cặp tấm ngăn cách 9 và 10 kẹp giữa tổ hợp điện cực màng 8 từ bên ngoài của điện cực. Rãnh khí 11 và 12 được bố trí ở ranh giới của tấm ngăn cách và điện cực. Thông thường, tấm cán mỏng chứa lớp xúc tác và lớp khuếch tán khí được chồng lên theo thứ tự này từ phía gần nhất đến phía màng điện cực, được dùng làm điện cực. Tức là, điện cực catot 6 bao gồm tấm cán mỏng chứa lớp xúc tác catot 2 và lớp khuếch tán khí 4, và điện cực anot 7 bao gồm lớp xúc tác anot 3 và lớp khuếch tán khí 5. Chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo sáng chế được dùng trong ít nhất một lớp bất kỳ trong số lớp xúc tác anot và lớp xúc tác catot.

Màng đa điện phân là màng đa điện phân được dùng trong pin nhiên liệu. Ví dụ của chúng bao gồm màng đa điện phân nền flo chứa chất đa điện phân nền flo như nhựa axit perfluorocarbon sulfonic như tiêu biểu bởi Nafion (nhãn hiệu), và màng đa điện phân nền hydrocarbon chứa chất đa điện phân nền hydrocarbon thu được bằng cách bổ sung nhóm axit proton (nhóm dẫn proton) như nhóm axit sulfonic, nhóm axit carboxylic, nhóm axit phosphoric hoặc axit boronic vào chất dẻo kỹ thuật như polyete ete keton, polyete keton, polyete sulfon, polyphenylen sulfua, polyphenylen ete hoặc polyparaphenylen hoặc vào chất dẻo thông thường như polyetylen, polypropylen hoặc polystyren.

Mỗi điện cực bao gồm lớp xúc tác và lớp khuếch tán khí.

Cả lớp xúc tác anot và lớp xúc tác catot có thể được tạo ra bằng cách sử dụng mực xúc tác chứa chất xúc tác, nguyên liệu dẫn điện và chất đa điện phân. Làm chất đa điện phân, có thể sử dụng cùng một nguyên liệu như màng đa điện phân nêu trên. Làm chất xúc tác, chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo sáng chế được sử dụng.

Chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo sáng chế có thể được sử

dùng cho chỉ lớp xúc tác anot, chỉ lớp xúc tác catot, hoặc cả lớp xúc tác anot và lớp xúc tác catot. Khi chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo sáng chế được dùng cho chỉ lớp xúc tác anot, chất xúc tác khác được dùng cho lớp xúc tác catot. Khi chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo sáng chế được dùng cho chỉ lớp xúc tác catot, chất xúc tác khác được dùng cho lớp xúc tác anot.

Làm chất xúc tác khác, thường sử dụng chất xúc tác mà thành phần xúc tác được mang trên hạt dẫn điện. Thành phần xúc tác này không bị giới hạn cụ thể, miễn là nó có hoạt tính xúc tác đối với phản ứng oxy hóa nhiên liệu được cung cấp cho điện cực anot hoặc cho phản ứng khử chất oxy hóa được cung cấp cho điện cực catot, và có thể sử dụng chất xúc tác mà thường được dùng cho pin nhiên liệu loại polyme rắn. Ví dụ, có thể sử dụng platin hoặc hợp kim platin và kim loại như ruteni, sắt, niken, mangan, coban hoặc đồng. Làm hạt dẫn điện mà hoạt động làm chất mang của chất xúc tác, có thể sử dụng nguyên liệu có cacbon dẫn điện như hạt cacbon hoặc sợi cacbon (ví dụ, muội than) hoặc nguyên liệu kim loại như hạt kim loại hoặc sợi kim loại. Nguyên liệu dẫn điện này cũng có vai trò truyền tính dẫn điện cho lớp xúc tác.

Phương pháp tạo ra lớp xúc tác không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ, lớp xúc tác này có thể được tạo ra trên tấm khuếch tán khí bằng cách sử dụng mực xúc tác cho bề mặt của tấm khuếch tán khí và làm khô mực đã dùng, hoặc lớp xúc tác có thể được tạo ra trên màng đa điện phân bằng cách sử dụng mực xúc tác cho bề mặt của màng đa điện phân và làm khô mực đã dùng. Hoặc, lớp xúc tác có thể được tạo ra trên màng đa điện phân hoặc tấm khuếch tán khí bằng phương pháp sau: tấm di chuyển được tạo ra bằng cách sử dụng mực xúc tác cho bề mặt của chất nền di chuyển và làm khô mực đã dùng; tấm di chuyển được gắn vào màng đa điện phân hoặc tấm khuếch tán khí bằng cách ép nóng hoặc tương tự; và màng chất nền của tấm di chuyển được lấy ra, nhờ đó tạo ra lớp xúc tác trên màng đa điện phân hoặc tấm khuếch tán khí.

Mực xúc tác có thể thu được bằng cách phân tán chất xúc tác nêu trên, chất điện phân dùng cho điện cực, trong dung môi. Dung môi dùng cho mực xúc tác có thể được chọn thích hợp. Ví dụ, có thể sử dụng dung môi hữu cơ như rượu (ví dụ, metanol, etanol, propanol), N-metyl-2-pyrrolidon (NMP) hoặc dimethylsulfoxit (DMSO), hỗn hợp các dung môi hữu cơ này, hoặc hỗn hợp nước và dung môi hữu cơ bất kỳ. Ngoài chất xúc tác và chất điện phân, mực xúc tác có thể chứa các thành phần khác như chất gắn kết và nhựa kỵ nước, nếu cần.

Phương pháp sử dụng mực xúc tác, phương pháp làm khô mực xúc tác, v.v., có thể được chọn thích hợp. Làm phương pháp sử dụng mực xúc tác, ví dụ, có thể đề cập đến phương pháp phun, phương pháp in lưới, phương pháp dao cạo, phương pháp in lõm và phương pháp phủ khuôn. Làm phương pháp làm khô mực xúc tác, ví dụ, có thể đề cập đến làm khô áp suất giảm, làm khô bằng nhiệt và làm khô bằng nhiệt dưới áp suất giảm. Các điều kiện chi tiết của việc làm khô áp suất giảm hoặc làm khô bằng nhiệt không bị giới hạn cụ thể và có thể được xác định thích hợp. Độ dày của lớp xúc tác không bị giới hạn cụ thể và có thể nằm trong khoảng từ 1 đến 50 μ m.

Làm tấm khuếch tán khí để tạo ra lớp khuếch tán khí, có thể đề cập đến tấm có độ khuếch tán khí cho phép cung cấp nhiên liệu hữu hiệu cho lớp xúc tác, độ dẫn điện, và độ bền cần thiết của nguyên liệu để tạo thành lớp khuếch tán khí. Ví dụ về chúng bao gồm nguyên liệu xốp có cacbon như giấy cacbon, vải cacbon và nilon cacbon, và nguyên liệu rỗng dẫn điện như rây kim loại và nguyên liệu kim loại rỗng làm từ kim loại như titan, nhôm và hợp kim của chúng, niken, hợp kim niken-crom, đồng và hợp kim của chúng, bạc, hợp kim kẽm, hợp kim chì, niobi, tantan, sắt, thép không gỉ, vàng, platin, v.v.. Độ dày của nguyên liệu kim loại rỗng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 500 μ m.

Tấm khuếch tán khí có thể làm từ một lớp nguyên liệu dẫn điện rỗng, hoặc lớp kỵ nước có thể được tạo ra trên lớp xúc tác-mặt trước của tấm này. Thông thường, lớp kỵ nước có cấu trúc rỗng mà chứa bột dẫn điện và nguyên

liệu hạt như hạt cacbon hoặc sợi cacbon, nhựa kỵ nước như polytetrafloetylen (PTFE), v.v.. Lớp kỵ nước không phải luôn cần; tuy nhiên, nó có ưu điểm là đặc tính thoát nước của lớp khuếch tán khí có thể được tăng cường, với việc duy trì thích hợp hàm lượng nước trong lớp xúc tác và màng đa điện phân, và sự tiếp xúc điện giữa lớp xúc tác và lớp khuếch tán khí có thể được cải thiện.

Màng đa điện phân có lớp xúc tác được tạo ra trên đó nhờ phương pháp nêu trên và tấm khuếch tán khí có thể được chồng lên một cách thích hợp và được gắn với nhau bằng cách ép nóng hoặc phương pháp tương tự, nhờ đó thu được tổ hợp điện cực màng.

Tổ hợp điện cực màng được tạo ra tốt hơn là được kẹp giữa một cặp tấm ngăn cách có rãnh khí phản ứng, nhờ đó tạo ra pin. Làm tấm ngăn cách, có thể sử dụng tấm ngăn cách có độ dẫn điện và đặc tính kín khí và có thể làm bộ gom dòng điện và đệm kín khí, như tấm ngăn cách cacbon chứa sợi cacbon với hàm lượng cao và được làm từ phức hợp với nhựa, hoặc tấm ngăn cách kim loại làm từ nguyên liệu kim loại. Ví dụ về tấm ngăn cách kim loại bao gồm tấm ngăn cách làm từ nguyên liệu kim loại với độ chống ăn mòn hoàn hảo và tấm ngăn cách được phủ bằng nguyên liệu cacbon hoặc kim loại với độ chống ăn mòn hoàn hảo và do đó có lớp phủ ở trên đó để làm tăng độ chống ăn mòn. Rãnh khí phản ứng nêu trên có thể được tạo ra bằng cách cắt hoặc ép khuôn tấm ngăn cách một cách thích hợp chẳng hạn.

Bằng cách tiến hành phép đo IV bằng cách sử dụng tổ hợp điện cực màng, độ khuếch tán khí của tổ hợp điện cực màng có thể được đánh giá. Cụ thể, điện trở khuếch tán khí R (giây/m) có thể thu được bằng cách thay giá trị dòng giới hạn I_{lim} (A/cm^2) thu được bằng cách xác định IV, áp suất oxy riêng phần P_{O_2} (KPa-abs) và nhiệt độ pin T (K), cả hai đều là các điều kiện đánh giá, hằng số Faraday F ($=96,485$ (C/mol)) và hằng số khí R ($=8,314$ (J/mol·K)) theo công thức (3) sau:

Công thức (3)

$$R \text{ (giây/m)} = (4F \times P_{O_2} \times 1000) / (R \times T \times I_{lim} \times 10000)$$

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn, bằng các ví dụ và ví dụ so sánh. Tuy nhiên, sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ này.

1. Sản xuất chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu

[Ví dụ 1]

1-1. Điều chế nguyên liệu

Đầu tiên, paladi được tạo nền trên chất mang cacbon (Vulcan) bằng phương pháp đã biết. Sản phẩm có lớp nền thu được được rửa thích hợp và sau đó được nung, nhờ đó tạo ra hạt bột paladi có nền cacbon.

Tiếp đó, 10g hạt bột paladi có nền cacbon được phân tán trong 1L axit sulfuric 0,05mol/L, và dịch phân tán thu được được đặt trong thiết bị phản ứng điện hóa. Khí trơ (khí N₂) được sục khí đầy đủ vào dịch phân tán, nhờ đó khử oxy dịch phân tán. Sau đó, chu trình điện thế mẫu sóng vuông từ 0,1 đến 1,1V (so với RHE) được tiến hành, nhờ đó loại bỏ các tạp chất và oxit khỏi bề mặt của hạt paladi.

1-2. Phủ các hạt paladi bằng lớp đơn nguyên tử đồng

Lượng xác định trước của CuSO₄·5H₂O được bổ sung vào thiết bị phản ứng điện hóa sao cho có nồng độ ion đồng là 0,05mol/L và sau đó hòa tan. Việc bổ sung và hòa tan CuSO₄·5H₂O được thực hiện kết hợp với sục khí N₂ vào hỗn hợp. Sau đó, điện thế xác định trước được sử dụng cho điện cực làm việc và duy trì cho đến khi giá trị dòng đến 0 A và đạt tới trạng thái ổn định, tức là, cho đến khi phản ứng (Cu²⁺+2e⁻→Cu) kết thúc. Điện thế xác định trước được sử dụng cho điện cực làm việc là điện thế xấp xỉ bằng với điện thế UPD được xác nhận bởi phương pháp đo điện cực đĩa quay (rotating disk electrode-RDE) sao cho chỉ một lớp điện tử của đồng được kết tủa trên bề mặt hạt paladi. Bằng thao tác này, các hạt paladi được phủ bằng lớp đơn nguyên tử đồng.

1-3. Thay lớp đơn nguyên tử đồng bằng lớp ngoài cùng platin

Hỗn hợp của 3,32g K_2PtCl_4 , 75g axit xitric và 100mL axit sulfuric đã khử oxy được bổ sung từ từ vào thiết bị phản ứng điện hóa. Sau khi bổ sung xong, hỗn hợp phản ứng này được khuấy cho đến khi tự thế của hỗn hợp phản ứng đạt tới trạng thái ổn định (tức là, cho đến khi không thấy sự thay đổi nào về tự thế). Bằng thao tác này, lớp đơn nguyên tử đồng trên bề mặt hạt paladi được thay bằng lớp platin, do vậy điều chế được các hạt xúc tác mịn.

1-4. Rửa bằng nước mát và rửa nước ấm

Hỗn hợp phản ứng chứa các hạt xúc tác mịn được điều chế như nêu trên được lọc. Sau đó, sản phẩm thu được được rửa bằng 4L nước tinh khiết (nước mát) (rửa nước mát).

Sau khi rửa nước mát, sản phẩm được đặt trong 1L nước tinh khiết. Chất rắn được phân tán hoàn toàn trong nước tinh khiết bằng thiết bị làm đồng nhất siêu âm. Sau đó, kết hợp với khuấy dịch phân tán thu được, nhiệt độ được tăng đến 60°C và giữ ở cùng nhiệt độ trong một giờ (rửa nước ấm). Tiếp theo, 40mL dịch nổi bề mặt (nước rửa) của dịch phân tán được thu gom và lọc bằng cách sử dụng xi lanh có trang bị bộ lọc. Sau đó, độ dẫn điện của nước rửa được xác định trong các điều kiện sau.

Dụng cụ xác định: Dụng cụ đo độ dẫn điện (“CONDUCTIVITY METER AOL-40” do DKK sản xuất)

Nhiệt độ xác định: 25°C

Khi độ dẫn điện của nước rửa lớn hơn 10 μ S/cm, lượng axit xitric còn lại trong chất xúc tác được coi là lớn hơn 2,5% theo khối lượng. Trong trường hợp này, dịch phân tán được lọc, và sản phẩm thu được được cho lần nữa vào 1L nước tinh khiết và lặp lại thao tác rửa nước ấm. Mặt khác, khi độ dẫn điện của nước rửa nhỏ hơn hoặc bằng 10 μ S/cm, lượng axit xitric còn lại trong chất xúc tác được coi là nhỏ hơn hoặc bằng 2,5% theo khối lượng. Trong trường hợp này, dịch phân tán được lọc, và việc rửa nước ấm kết thúc.

Fig. 7 thể hiện đường cong hiệu chỉnh của độ dẫn điện (μ S/cm) của nước rửa so với nồng độ axit xitric (g/L). Công thức gần đúng của đường

cong hiệu chỉnh là như sau.

$$y = -423,18x^2 + 1051,1x + 3,7025 \quad (R^2 = 0,9999)$$

Bằng cách sử dụng Fig. 7, độ dẫn điện của nước rửa được chuyển hóa thành nồng độ axit xitric. Độ dẫn điện của nước rửa và nồng độ axit xitric được thể hiện trên bảng 2.

1-5. Xử lý axit và sục khí hydro

Sau khi rửa nước ấm, sản phẩm được thu gom, đặt trong nước tinh khiết và sau đó được phân tán bằng máy làm đồng nhất siêu âm. Sau đó, lượng xác định trước của axit nitric đặc được bổ sung vào đó, nhờ vậy tạo ra dịch phân tán axit nitric 1 mol/L. Nồng độ chất rắn của dịch phân tán axit nitric được đặt đến 1g/mL. Dịch phân tán tạo ra được khuấy trong 30 phút ở nhiệt độ 60°C. Sau đó, dịch phân tán axit nitric được lọc và rửa lặp lại bằng nước tinh khiết cho đến khi nước lọc trở nên trung tính.

Sau khi rửa, bột xúc tác thu được được đặt trong 1L nước tinh khiết và được phân tán bằng máy làm đồng nhất siêu âm. Sau đó, đầu tiên, khí N₂ được sục vào dịch phân tán trong 30 phút. Tiếp đó, khí H₂ được sục vào trong dịch phân tán trong 30 phút. Ngoài ra, khí N₂ được sục vào dịch phân tán trong 3 phút. Sau khi sục, dịch phân tán được lọc và sau đó được rửa bằng nước tinh khiết. Bột xúc tác thu được được làm khô dưới áp suất giảm ở nhiệt độ 60°C trong 8 giờ hoặc hơn, để thu được chất xúc tác dạng bột.

1-6. Nung

Sau khi sục khí hydro, 5g bột xúc tác được đặt trong lò nung dưới khí quyển khí trơ (Ar). Lò nung được đặt dưới khí quyển khí H₂/Ar 2,5%. Nhiệt độ lò nung được tăng đến 150°C và sau đó được để trong một giờ, để nung bột xúc tác. Bột xúc tác được làm mát bằng không khí sau khi nung, nhờ đó tạo ra chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu trong Ví dụ 1.

[Ví dụ so sánh 1]

Chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu trong Ví dụ so sánh 1 được tạo ra bằng cách tiến hành quy trình điều chế các hạt xúc tác mịn, xử lý axit, sục khí

hydro và nung theo cách như Ví dụ 1, ngoại trừ việc rửa nước ấm không được tiến hành.

Độ dẫn điện của nước rửa được dùng trong quá trình rửa nước mát được xác định trong cùng các điều kiện như Ví dụ 1 và được chuyển hóa thành nồng độ axit xitric bằng cách sử dụng Fig. 7. Độ dẫn điện và nồng độ axit xitric của nước rửa được thể hiện dưới đây trên bảng 2.

[Ví dụ so sánh 2]

Đầu tiên, bước thứ nhất đối với bước rửa nước mát được tiến hành theo cách giống như Ví dụ 1.

Tiếp đó, sau khi rửa nước mát, sản phẩm thu được được đặt trong 1L nước tinh khiết. Chất rắn được phân tán hoàn toàn trong nước tinh khiết bằng máy làm đồng nhất siêu âm. Sau đó, kết hợp với khuấy dịch phân tán thu được, nhiệt độ được tăng đến 60°C và giữ ở cùng nhiệt độ trong một giờ (rửa nước ấm). Tiếp đó, 40mL dịch nổi bề mặt (nước rửa) của dịch phân tán được thu gom và lọc bằng cách sử dụng xi lanh có trang bị bộ lọc. Sau đó, độ dẫn điện của nước rửa được xác định trong cùng điều kiện như Ví dụ 1. Do đó, độ dẫn điện của dịch phân tán là 164 μ S/cm. Sau đó, dịch phân tán được lọc, và kết thúc việc rửa nước ấm. Độ dẫn điện của nước rửa được chuyển hóa thành nồng độ axit xitric bằng cách sử dụng Fig. 7. Độ dẫn điện và nồng độ axit xitric của nước rửa được thể hiện trên bảng 2.

Sau đó, chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu trong Ví dụ so sánh 2 được tạo ra bằng cách tiến hành việc xử lý axit, sục khí hydro và nung theo cách giống như Ví dụ 1.

[Ví dụ so sánh 3]

Chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu trong Ví dụ so sánh 3, là chất xúc tác hợp kim platin-coban, được tạo ra bằng các phương pháp được mô tả trong các mục “2. Chi tiết thử nghiệm” và “2.1 Điều chế chất xúc tác” trong tài liệu đã biết chung (Platin Metals Rev., 2010, 54, (4), 223-232).

2. Đánh giá về chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu

Diện tích bề mặt riêng BET của chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu trong Ví dụ 1 và các ví dụ so sánh từ 1 đến 3 được xác định. Các mẫu axit xitric được thu gom trong các bước của Ví dụ 1 được định lượng. Chi tiết là như sau.

2-1. Xác định diện tích bề mặt riêng BET

Đầu tiên, diện tích bề mặt riêng BET của chất mang cacbon (Vulcan) có trong nguyên liệu được xác định bằng dụng cụ xác định diện tích bề mặt riêng tự động/sự phân bố lỗ (tên sản phẩm: Tristar 3020; được sản xuất bởi: Micromeritics). Diện tích bề mặt riêng BET xác định được được coi là S1 ($\text{m}^2/\text{g-cacbon}$).

Tiếp đó, tỷ lệ được hỗ trợ bằng kim loại x (% theo khối lượng) của mỗi chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu được xác định bằng ICP-MS. Tương tự, diện tích bề mặt riêng BET của mỗi chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu được xác định. Diện tích bề mặt riêng BET xác định được được coi là S ($\text{m}^2/\text{g-chất xúc tác}$).

Diện tích bề mặt riêng BET S2 ($\text{m}^2/\text{g-cacbon}$) của chất mang cacbon của mỗi chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu được tính toán bằng công thức (2) sau từ diện tích bề mặt riêng BET S và tỷ lệ được hỗ trợ kim loại x:

Công thức (2)

$$S2 = S \times \{(100 - x) / 100\}$$

Như ví dụ 1, diện tích bề mặt riêng BET của chất mang cacbon của tiền chất xúc tác được tính toán ở mỗi bước tạo ra. Tức là, diện tích bề mặt riêng BET S và tỷ lệ được hỗ trợ kim loại x được xác định (a) sau khi hỗ trợ paladi, (b) sau khi nung sau khi hỗ trợ paladi, (c) sau khi tiến hành chu trình điện thế, (d) sau khi Cu-UPD, (e) sau khi thế bằng platin, (f) sau khi rửa nước mát, (g) sau khi rửa nước ấm, (h) sau khi xử lý axit và (i) sau khi sục khí hydro. Sau đó, diện tích bề mặt riêng BET của chất mang cacbon của tiền chất xúc tác được tính toán bằng công thức (2) nêu trên. Thứ tự từ (a) đến (i) tương ứng với thứ tự các bước điều chế.

Fig. 2 là biểu đồ dạng cột so sánh diện tích bề mặt riêng BET S2 của chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu trong Ví dụ 1 và các ví dụ so sánh từ 1 đến 3. Như tham khảo, diện tích bề mặt riêng BET S1 của chất mang cacbon (Vulcan) được thể hiện cạnh nhau.

Diện tích bề mặt riêng BET S2 của Ví dụ so sánh 1 là $151 \text{ (m}^2\text{/g-cacbon)}$. Đây là giá trị nhỏ nhất trong số Ví dụ 1 và các ví dụ so sánh từ 1 đến 3. Do đó, rõ ràng là axit xitric không bị loại bỏ hoàn toàn trong Ví dụ so sánh 1 trong đó việc rửa nước ấm không được tiến hành, sao cho diện tích bề mặt riêng BET trở nên nhỏ nhất.

Diện tích bề mặt riêng BET S2 của Ví dụ so sánh 2 là $180 \text{ (m}^2\text{/g-cacbon)}$ và nhỏ hơn $200 \text{ (m}^2\text{/g-cacbon)}$. Do đó, rõ ràng là axit xitric không được loại bỏ hoàn toàn trong Ví dụ so sánh 2 trong đó việc rửa nước ấm được thực hiện khi độ dẫn điện của dịch phân tán cao bằng $164 \mu\text{S/cm}$, sao cho diện tích bề mặt riêng BET nhỏ.

Trong khi đó, diện tích bề mặt riêng BET S2 của Ví dụ 1 là $215 \text{ (m}^2\text{/g-cacbon)}$. Diện tích bề mặt riêng BET S2 của Ví dụ so sánh 3 là $200 \text{ (m}^2\text{/g-cacbon)}$. Chúng đều là $200 \text{ (m}^2\text{/g-cacbon)}$ hoặc lớn hơn. Vì diện tích bề mặt riêng BET S1 của cacbon, là nguyên liệu dùng cho chất xúc tác, là $220 \text{ (m}^2\text{/g-cacbon)}$, diện tích bề mặt riêng BET S2 của Ví dụ 1 và của Ví dụ so sánh 3 đều là 90% hoặc lớn hơn diện tích bề mặt riêng BET S1.

Fig. 3 là biểu đồ dạng cột so sánh diện tích bề mặt riêng BET ở các bước điều chế trong Ví dụ 1, và so sánh diện tích bề mặt riêng BET S1 của chất mang cacbon (Vulcan), diện tích bề mặt riêng BET của tiền chất xúc tác ở các bước từ (a) đến (i), và diện tích bề mặt riêng BET S2 của chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu thu được. Mỗi diện tích bề mặt riêng BET được biểu thị dưới dạng giá trị tương đối khi diện tích bề mặt riêng BET S1 của chất mang cacbon (Vulcan) được coi là 100%.

Đầu tiên, (a) sau khi hỗ trợ paladi, diện tích bề mặt riêng BET giảm từ 100% xuống 59%. Đó là vì chất phụ gia và v.v., được bổ sung vào khi hỗ trợ

paladi trên nguyên liệu chất mang, được gắn với chất mang. Tiếp đó, diện tích bề mặt riêng BET tăng 99% trong (b) nung sau khi hỗ trợ paladi và (c) tiến hành chu trình điện thế. Đó là vì các tạp chất như paladi oxit và lượng dư các nhóm chức được loại bỏ khỏi bề mặt chất mang nhờ chu trình điện thế. Sau đó, diện tích bề mặt riêng BET giảm xuống 60% trong bước (d) Cu-UPD và (e) thế bằng platin. Như nêu trên, đó là vì axit xitric hấp phụ vật lý trên bề mặt chất mang. Sau đó, diện tích bề mặt riêng BET tăng đến 68% trong bước (f) rửa nước mát, 81% trong bước (g) rửa nước ấm, 85% trong bước (h) xử lý axit, và 98% trong bước (i) sục khí hydro, và diện tích bề mặt riêng BET (S2) trở về gần như 100% nhờ quá trình nung.

2-2. Định lượng axit xitric

Trong ví dụ 1, nước rửa và nước lọc được dùng từ bước rửa nước mát cho bước sục khí hydro được thu gom tại mỗi quy trình và được phân tích bằng phép sắc ký ion, nhờ đó định lượng lượng axit xitric được loại bỏ khỏi tiền chất xúc tác. Các điều kiện định lượng chi tiết là như sau.

Dụng cụ: dụng cụ sắc ký ion (tên sản phẩm: DX-600; do DIONEX sản xuất)

Cột tách: IonPac AG11-HC + AS11-HC (đường kính 2mm) (do DIONEX sản xuất)

Dung môi rửa giải: gradien KOH, 0,38mL/phút

Máy phát hiện: máy phát hiện độ dẫn điện

Bảng 1 sau thể hiện lượng axit xitric được định lượng bằng phép sắc ký ion và tỷ lệ loại bỏ axit xitric ở mỗi bước. Trong bảng 1, “N.D” chỉ ra rằng lượng này nằm dưới giới hạn phát hiện. Tương tự trong bảng 1, “(f) Rửa nước mát”, “(g) Rửa nước ấm”, “(h) Xử lý axit” và “(i) Sục khí hydro” lần lượt tương ứng với các bước từ (f) đến (i) được thể hiện trên Fig. 3.

Bảng 1

	Lượng axit xitric được định lượng bằng phép sắc ký ion (g)	Tỷ lệ loại bỏ axit xitric (%)
--	--	-------------------------------

(f) Rửa nước mát	74,5	99,3
(g) Rửa nước ấm	0,202	0,27
(h) Xử lý axit	N.D	-
(i) Sục khí hydro	N.D	-
Tổng	74,7	99,6

Như được thể hiện trên bảng 1, trong khi lượng axit xitric được định lượng từ nước rửa được dùng trong bước (f) rửa nước mát là 74,5g, thì lượng axit xitric được định lượng từ nước rửa được dùng trong bước (g) rửa nước ấm là 0,202g. Do đó, đối với lượng axit xitric được bổ sung (75g), tổng lượng axit xitric và dẫn xuất của chúng không được loại bỏ và vẫn còn trong chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu là 0,3g. Do đó, tổng khối lượng chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu thu được là tổng khối lượng của hạt bột paladi nền cacbon được dùng làm nguyên liệu, lượng này là 10g, khối lượng của platin phủ hạt paladi (được xác định bởi ICP-MS), là 2g, và tổng khối lượng của axit xitric còn lại và dẫn xuất của chúng, là 0,3g. Do đó, như nêu trên, khi độ dẫn điện của nước rửa được dùng trong bước (g) rửa nước ấm là 10 μ S/cm hoặc nhỏ hơn, lượng axit xitric còn lại là như sau:

$$\{0,3/(10+2+0,3)\} \times 100 = 2,4 \text{ (\% khối lượng)}$$

3. Điều chế tổ hợp điện cực màng

[Ví dụ 2]

Đầu tiên, 0,9g chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu trong Ví dụ 1 và 14,24g nước được khuấy bằng cách khuấy ly tâm để trộn kỹ chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu với nước. Tiếp đó, 8,16g etanol được bổ sung vào hỗn hợp này, và hỗn hợp này được trộn hoàn toàn đồng nhất theo cách tương tự bằng cách khuấy ly tâm. Ngoài ra, 1,9g chất điện phân (tên sản phẩm: DE2020CS; do DuPont sản xuất) được bổ sung vào hỗn hợp, và hỗn hợp này cũng được trộn đồng nhất bằng cách khuấy ly tâm, nhờ đó thu được nguyên liệu mực xúc tác.

Trong khí quyển khô, 20mL nguyên liệu mực xúc tác và 60g bi nghiền PTFE (đường kính 2,4mm) được đặt trong bình PTFE, và bình này được đập

kín. Sau đó, dụng cụ chứa được gắn vào máy mài bi xoay và được nghiền cơ học dưới điều kiện tần số quay đĩa là 600 vòng/phút, điều kiện nhiệt độ là 20°C và điều kiện thời gian xử lý là một giờ.

Sau khi việc nghiền cơ học hoàn thành, hỗn hợp trong dụng cụ chứa được lọc bằng rây để loại bỏ bi, thu được mực xúc tác.

Mực xúc tác được nạp vào súng phun (tên sản phẩm: Spectrum S-920N; do Nordson sản xuất) và được dùng cho cả hai mặt của màng điện cực (tên sản phẩm: NR211; do DuPont sản xuất) sao cho lượng xúc tác nằm trong khoảng từ 300 đến 500 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, thu được tổ hợp điện cực màng của Ví dụ 2.

[Ví dụ so sánh 4]

Tổ hợp điện cực màng trong Ví dụ so sánh 4 thu được theo cách giống như Ví dụ 2, ngoại trừ việc 0,9g chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu trong Ví dụ so sánh 1 được sử dụng thay cho 0,9g chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu trong Ví dụ 1.

[Ví dụ so sánh 5]

Tổ hợp điện cực màng trong Ví dụ so sánh 5 thu được theo cách giống như Ví dụ 2, ngoại trừ việc 0,9g chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu trong Ví dụ so sánh 2 được sử dụng thay cho 0,9g chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu trong Ví dụ 1.

[Ví dụ so sánh 6]

Tổ hợp điện cực màng trong Ví dụ so sánh 6 thu được theo cách giống như Ví dụ 2, ngoại trừ việc 0,9g chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu trong Ví dụ so sánh 3 được sử dụng thay cho 0,9g chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu trong Ví dụ 1.

4. Đánh giá tổ hợp điện cực màng

Để đánh giá độ khuếch tán khí của tổ hợp điện cực màng, việc xác định IV được tiến hành đối với tổ hợp điện cực màng trong Ví dụ 2 và các ví dụ so sánh 4 và 5, trong các điều kiện sau.

Khí quyển: 2% O_2

Nhiệt độ: 40°C

Độ ẩm: Điểm sương anot/catot 55°C

Điện trở khuếch tán khí R (giây/m) được tính toán bằng cách thay giá trị dòng giới hạn I_{lim} (A/cm²) thu được bằng cách xác định IV, áp suất oxy riêng phần P_{O_2} (KPa-abs) và nhiệt độ pin T (K), cả hai là các điều kiện đánh giá, hằng số Faraday F (=96,485 (C/mol)) và hằng số khí R (=8,314 (J/mol·K)) vào công thức (3) sau:

Công thức (3)

$$R \text{ (giây/m)} = (4F \times P_{O_2} \times 1000) / (R \times T \times I_{lim} \times 10000)$$

Fig. 4 là sơ đồ thể hiện các đường IV chồng nhau của tổ hợp điện cực màng trong Ví dụ 2 và các ví dụ so sánh 4 và 5 trong điều kiện nồng độ oxy thấp. Trên Fig. 4, một đường có mật độ dòng khoảng 0,4A/cm² ở điện áp 0,1V là số liệu của Ví dụ 2; một đường có mật độ dòng khoảng 0,3A/cm² ở điện áp 0,1V là số liệu của Ví dụ so sánh 5; và một đường có mật độ dòng khoảng 0,2A/cm² ở điện áp 0,1V là số liệu của Ví dụ so sánh 4.

Như được thể hiện trên Fig. 4, ví dụ, ở điện áp 0,1V, mật độ dòng của tổ hợp điện cực màng trong Ví dụ 2 gấp hai lần mật độ dòng của tổ hợp điện cực màng trong Ví dụ so sánh 4 và cao hơn 1,3 lần so với mật độ dòng của tổ hợp điện cực màng trong Ví dụ so sánh 5.

Fig. 5 là biểu đồ dạng cột so sánh điện trở khuếch tán khí của tổ hợp điện cực màng trong Ví dụ 2 và các ví dụ so sánh 4 và 5, thu được từ các đường IV trên Fig. 4. Bảng 2 thể hiện điện trở khuếch tán khí của tổ hợp điện cực màng trong Ví dụ 2 và các ví dụ so sánh 4 và 5, và số liệu đối với nước rửa liên quan đến chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu được dùng trong Ví dụ 2 và các ví dụ so sánh 4 và 5. Về phía số liệu đối với độ dẫn điện và nồng độ axit xitric, số liệu của Ví dụ 1 và Ví dụ so sánh 2 là số liệu đối với nước rửa được dùng trong quá trình rửa nước ấm, và số liệu của Ví dụ so sánh 1 là số liệu đối với nước rửa được dùng trong quá trình rửa nước mát.

Bảng 2

	Số liệu đối với nước rửa được dùng để sản xuất chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu			Điện trở khuếch tán khí (s/m)
	Số liệu thực nghiệm	Độ dẫn điện của nước rửa ($\mu\text{S/cm}$)	Nồng độ axit xitric (g/L)	
Ví dụ 2	Ví dụ 1	<10	0,016	83,4
Ví dụ so sánh 4	Ví dụ so sánh 1	452	0,39	131,2
Ví dụ so sánh 5	Ví dụ so sánh 2	164	0,14	112,7

Theo bảng 2, nước rửa trong Ví dụ so sánh 1 có độ dẫn điện là $452\mu\text{S/cm}$ và nồng độ axit xitric là $0,39\text{g/L}$. Từ số liệu đối với nước rửa, rõ ràng là trong Ví dụ so sánh 1 trong đó việc rửa nước ấm không được thực hiện, nhiều axit xitric và dẫn xuất của chúng vẫn còn trong chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu. Tổ hợp điện cực màng (Ví dụ so sánh 4) sử dụng chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu trong Ví dụ so sánh 1 có điện trở khuếch tán khí là 131,2 (giây/m) và đây là giá trị lớn nhất trong số tổ hợp điện cực màng trong Ví dụ 2 và các ví dụ so sánh 4 và 5.

Tương tự, theo bảng 2, nước rửa trong Ví dụ so sánh 2 có độ dẫn điện là $164\mu\text{S/cm}$ và nồng độ axit xitric là $0,14\text{g/L}$. Từ số liệu đối với nước rửa, rõ ràng là trong Ví dụ so sánh 2 trong đó việc rửa nước ấm là không đầy đủ, nhiều axit xitric và dẫn xuất của chúng vẫn còn trong chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu. Tổ hợp điện cực màng (Ví dụ so sánh 5) sử dụng chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu trong Ví dụ so sánh 2 có điện trở khuếch tán khí là 112,7 (giây/m) và đây là giá trị cao hơn so với 100 (giây/m).

Mặt khác, theo bảng 2, nước rửa trong Ví dụ 1 có độ dẫn điện nhỏ hơn $10\mu\text{S/cm}$ và nồng độ axit xitric là $0,016\text{g/L}$. Từ số liệu đối với nước rửa, rõ ràng rằng nồng độ axit xitric có thể được làm giảm một cách chắc chắn bằng cách lặp lại việc rửa nước ấm, bằng cách sử dụng độ dẫn điện của nước rửa làm chất chỉ thị. Tổ hợp điện cực màng (Ví dụ 2) sử dụng chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu trong Ví dụ 1 có điện trở khuếch tán khí là 83,4 (giây/m)

và đây là giá trị rất nhỏ.

Từ trên, rõ ràng là so với tổ hợp điện cực màng sử dụng chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu được tạo ra mà không có bước rửa nước ấm (Ví dụ so sánh 4) và tổ hợp điện cực màng sử dụng chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu được tạo ra theo cách mà việc rửa nước ấm được hoàn thành khi độ dẫn điện của nước rửa là cao (Ví dụ so sánh 5), điện trở khuếch tán khí của tổ hợp điện cực màng sử dụng chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu được tạo ra theo cách mà việc rửa nước ấm được lặp lại cho đến khi độ dẫn điện của nước rửa trở nên thấp (Ví dụ 2) nằm trong khoảng từ 64 đến 74% nhỏ hơn so với các ví dụ so sánh 4 và 5.

Việc xác định IV được tiến hành trong các điều kiện sau, bằng cách cung cấp không khí cho tổ hợp điện cực màng trong Ví dụ 2 và các ví dụ so sánh 4 và 6.

Khí quyển: không khí

Nhiệt độ: 40°C

Độ ẩm: Điểm sương anot/catot 55°C

Fig. 6 là sơ đồ thể hiện các đường IV chồng nhau của tổ hợp điện cực màng trong Ví dụ 2 và các ví dụ so sánh 4 và 6 trong không khí. Trên Fig. 6, các hình vuông màu đen chỉ số liệu của Ví dụ 2; các hình kim cương màu đen chỉ số liệu của Ví dụ so sánh 4; và các hình chữ nhật màu trắng chỉ số liệu của Ví dụ so sánh 6.

Như được thể hiện trên Fig. 6, tổ hợp điện cực màng trong Ví dụ 2 thể hiện điện thế cao trong vùng mật độ dòng rộng hơn so với tổ hợp điện cực màng trong các ví dụ so sánh 4 và 6. Đường đặc trưng vôn-ampe (IV) của tổ hợp điện cực màng trong Ví dụ 2 thể hiện sự cải thiện đáng kể cụ thể là trong môi trường trên vùng mật độ dòng cao (0,5 đến 3 (A/cm²)) mà độ khuếch tán khí góp phần lớn vào đó.

Từ trên, rõ ràng là so với tổ hợp điện cực màng sử dụng chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu được tạo ra mà không có bước rửa nước ấm (Ví dụ so

sánh 4) và tổ hợp điện cực màng sử dụng chất xúc tác hợp kim platin-coban thông thường (Ví dụ so sánh 6), tổ hợp điện cực màng sử dụng chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu được tạo ra theo cách mà việc rửa nước Ắm được lắp lại cho đến khi độ dẫn điện của nước rửa trở nên đủ thấp (Ví dụ 2) có đường đặc trưng IV hoàn hảo.

Danh sách các ký hiệu tham khảo

1. Màng đa điện phân
2. Lớp xúc tác catot
3. Lớp xúc tác anot
- 4, 5. Lớp khuếch tán khí
6. Điện cực catot
7. Điện cực anot
8. Tổ hợp điện cực màng
- 9, 10. Tấm ngăn cách
- 11, 12. Rãnh khí
100. Pin nhiên liệu

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp sản xuất chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu, chất xúc tác này chứa các hạt xúc tác mịn, mỗi hạt xúc tác mịn này gồm hạt chứa paladi và lớp ngoài cùng chứa platin và phủ hạt chứa paladi, và chất mang mang trên đó các hạt xúc tác mịn, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:
 điều chế chất mang mang trên đó các hạt chứa paladi;
 phủ các hạt chứa paladi bằng một lớp đơn nguyên tử;
 điều chế các hạt xúc tác mịn bằng cách thay lớp đơn nguyên tử bằng lớp ngoài cùng chứa platin với sự có mặt của chất phụ gia;
 rửa các hạt xúc tác mịn được mang trên chất mang bằng nước; và
 xử lý axit các hạt xúc tác mịn được rửa bằng nước, và
 trong đó tỷ lệ của tổng khối lượng của chất phụ gia được dùng để điều chế các hạt xúc tác mịn và dẫn xuất của chúng, cả hai loại đều còn lại trong chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu sau khi rửa, trên tổng khối lượng chất phụ gia là 2,5% hoặc nhỏ hơn theo khối lượng, và
 trong đó chất phụ gia là ít nhất một chất hoạt động bề mặt được chọn từ nhóm bao gồm axit xitric và axit etylendiamintetraaxetic (EDTA), và muối natri và muối kali của chúng.
2. Phương pháp sản xuất chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo điểm 1, trong đó hạt các chất xúc tác mịn được phân tán và rửa trong nước khi nó được rửa bằng nước.
3. Phương pháp sản xuất chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo điểm 1 hoặc 2, trong đó nhiệt độ của nước dùng để rửa là 30°C hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 100°C.
4. Phương pháp sản xuất chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo điểm 1

hoặc 2, trong đó axit còn được sử dụng khi lớp đơn nguyên tử được thay bằng lớp ngoài cùng.

5. Phương pháp sản xuất chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo điểm 3, trong đó axit còn được sử dụng khi lớp đơn nguyên tử được thay bằng lớp ngoài cùng.

6. Phương pháp sản xuất chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo điểm 1 hoặc 2, trong đó khi điều chế chất mang mang trên đó các hạt chứa paladi, thì chất mang được xử lý bằng axit.

7. Phương pháp sản xuất chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo điểm 3, trong đó khi điều chế chất mang mang trên đó các hạt chứa paladi, thì chất mang được xử lý bằng axit.

8. Phương pháp sản xuất chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo điểm 4, trong đó khi điều chế chất mang mang trên đó các hạt chứa paladi, thì chất mang được xử lý bằng axit.

9. Phương pháp sản xuất chất xúc tác dùng cho pin nhiên liệu theo điểm 5, trong đó khi điều chế chất mang mang trên đó các hạt chứa paladi, thì chất mang được xử lý bằng axit.

Fig. 1

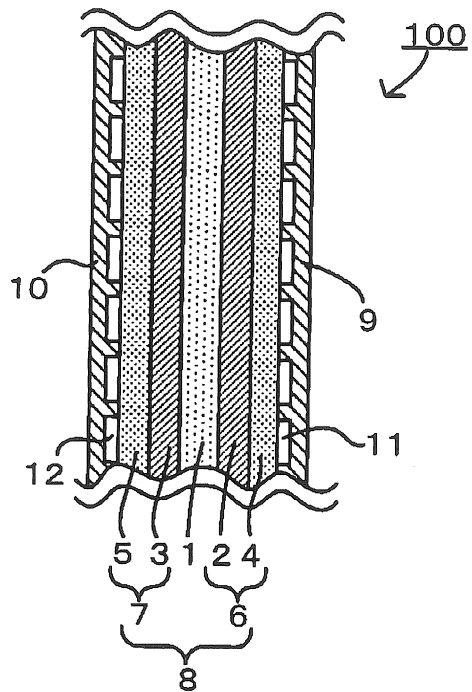


Fig. 2

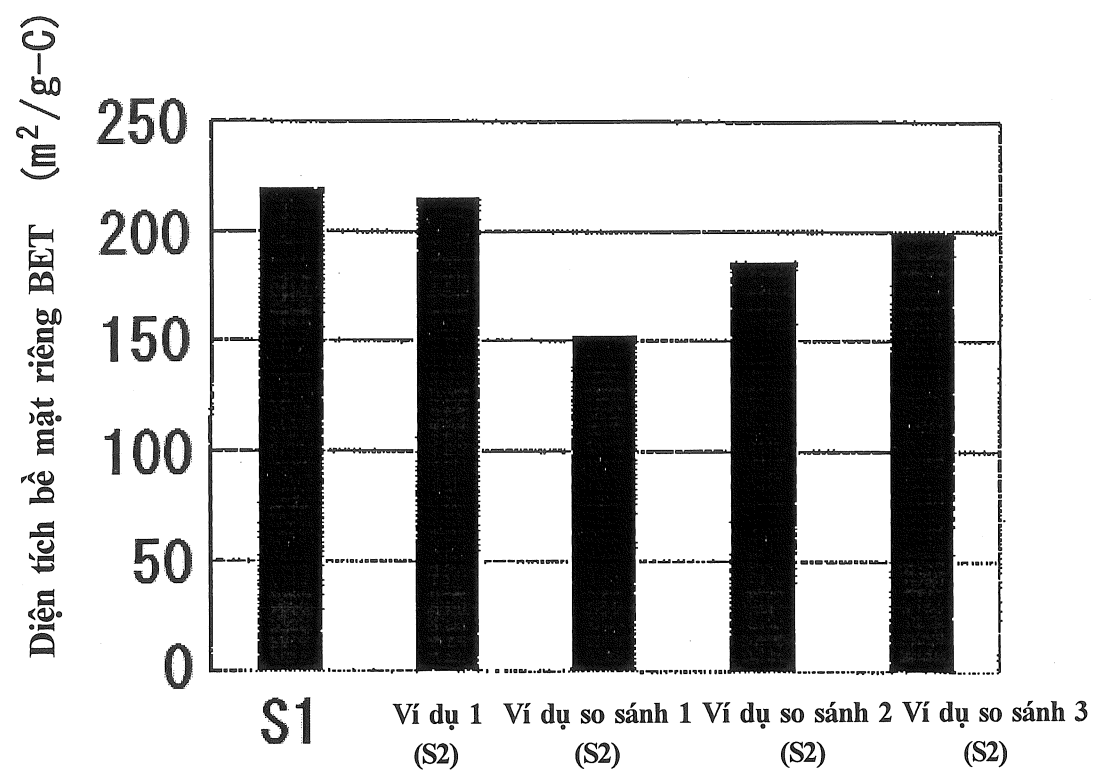


Fig. 3

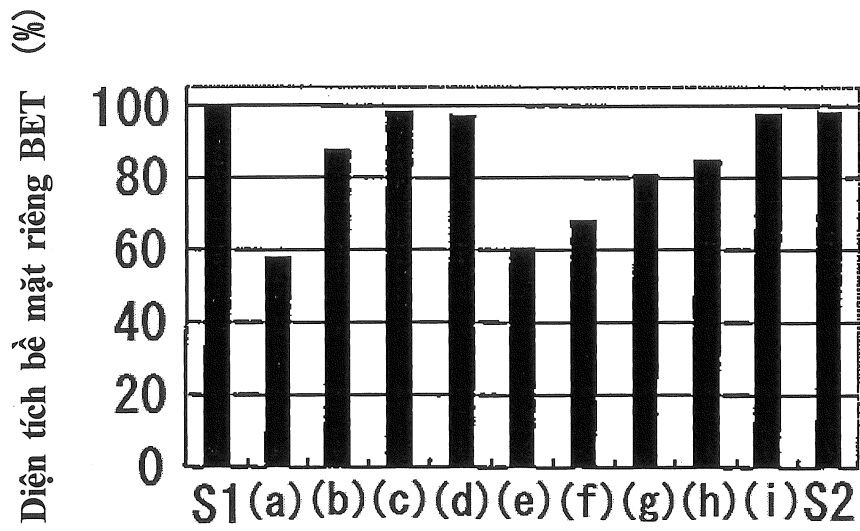


Fig. 4

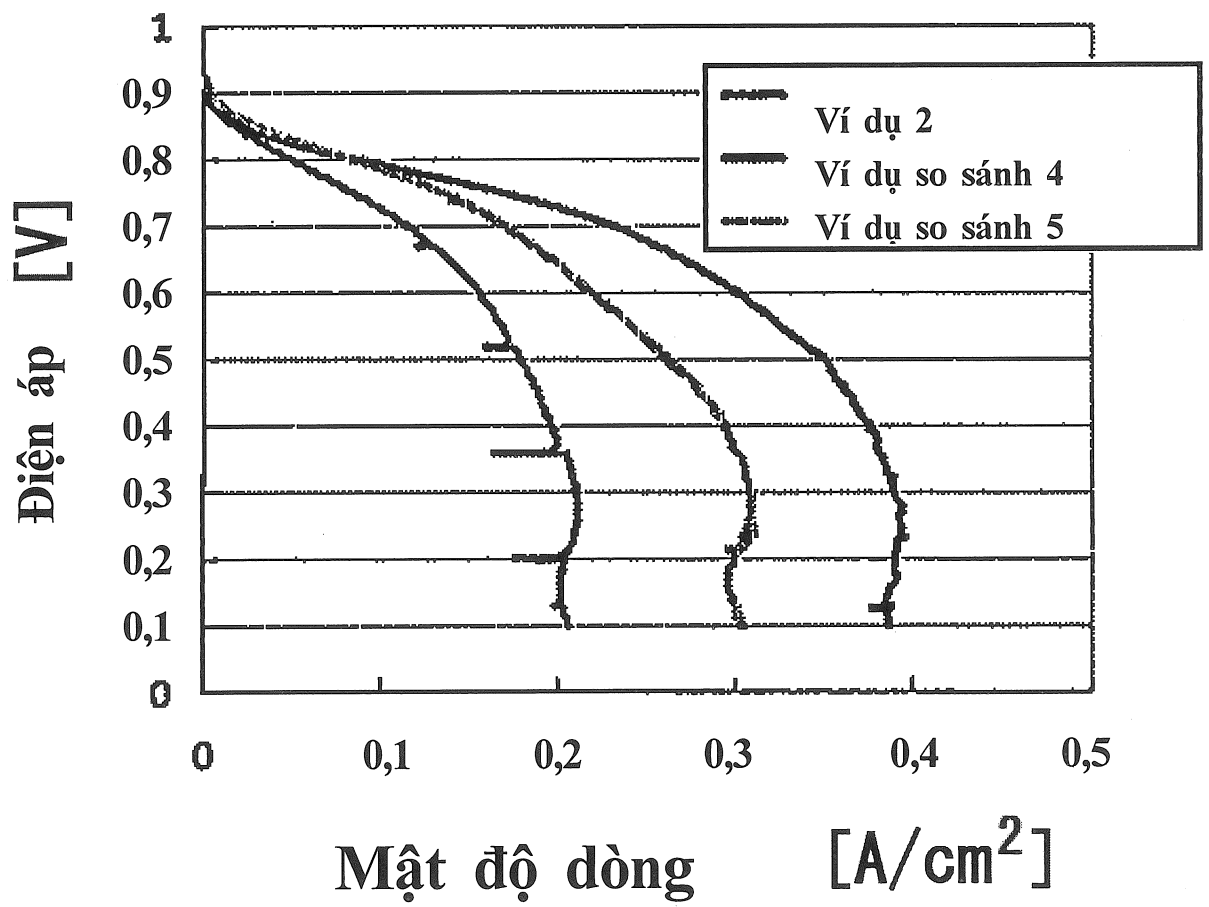


Fig. 5

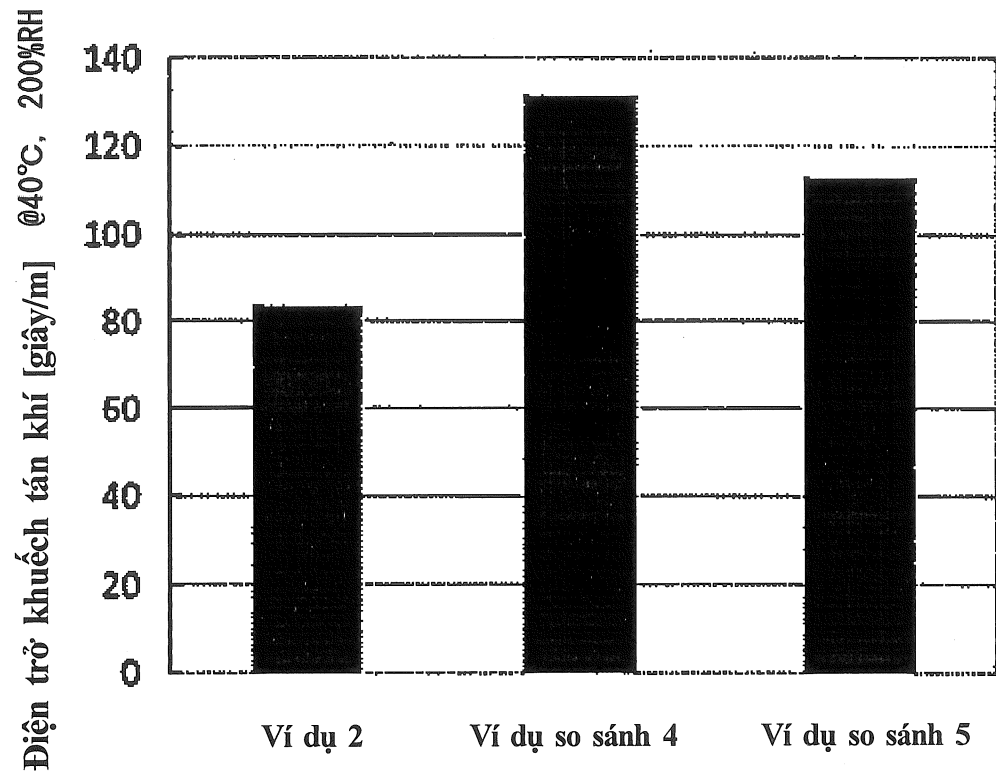


Fig. 6

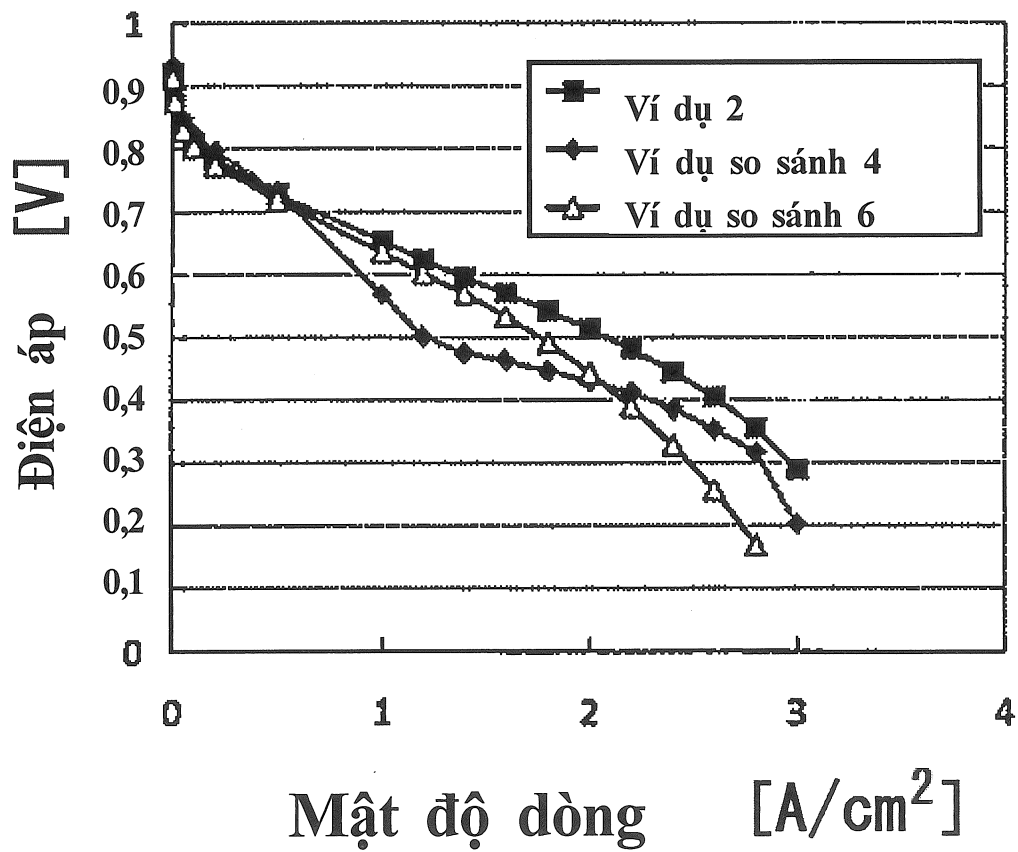


Fig. 7

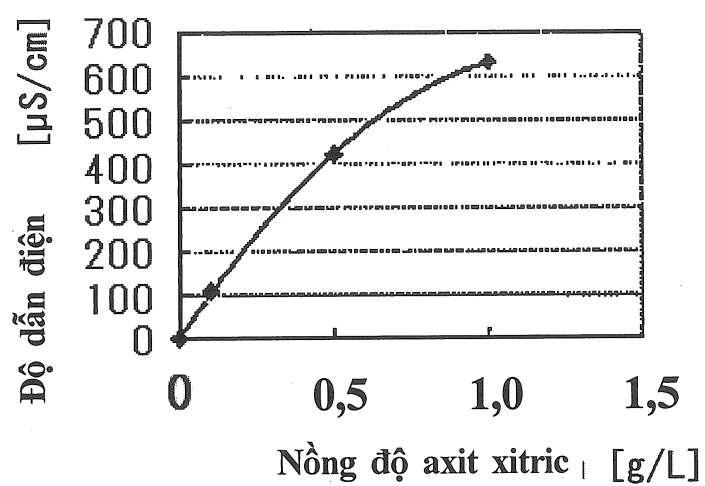


Fig. 8

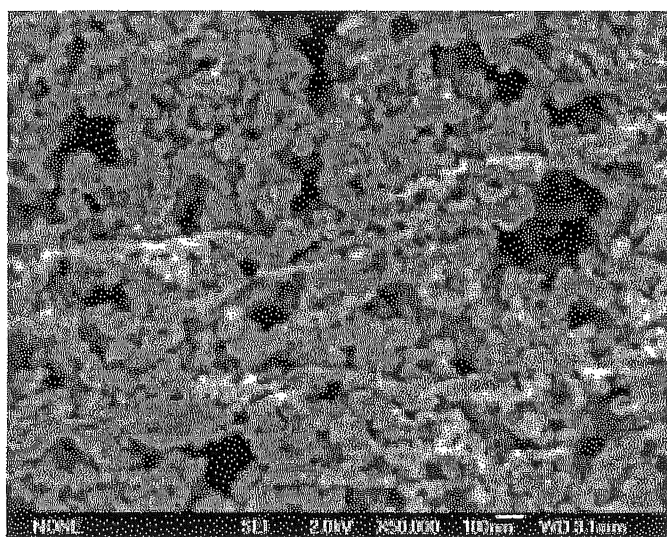


Fig. 9

