76.213/DE

P0300771

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

7611

KIVONAT

A2

ÜZEMANYAGCELLÁKBAN ALKALMAZHATÓ HIDROGÉNÁTERESZTŐ MEMBRÁN ÉS RÉSZLEGES REFORMÁLÁSÚ ÜZEMANYAGCELLA-RENDSZER, AMELY AZ ÜZEMANYAGCELLA ANÓDTERÉBEN REFORMÁLÓ KATALIZÁTOROKAT TARTALMAZ

Egy elektronszigetelő protonvezető (C) egy sűrű fázisú, protonáteresztő anyagra (D) van ragasztva vagy filmként felvive olyan vastagságban, hogy a C/D kompozit protonvezető-képességgel rendelkezik a 175-550 °C-os, előnyös közepes hőmérséklet-tartományban. A C/D kompozit magas hőmérsékletű elektrolit membrán-elektrolit együttesben (MEA) van elhelyezve, amely be van épitve egy olyan üzemanyagcellába, mely ebben a közepes hőmérséklet-tartományban képes működni. Az üzemanyagcella továbbá be van foglalva egy üzemanyagcella-rendszerbe, amelynek van egy üzemanyag reformálója az üzemanyagcellába belépő üzemanyag-keverék áramlási terében, vagy olyan üzemmódban működik, hogy az üzemanyagcella egy külső reformálóból kap üzemanyagot.

2005.06.30.

J

P0300771

B. G. & K.
Szabadalmi Ügyvivői Iroda
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.
Telefon: 461-1000, Fax: 461-1099

ÜZEMANYAGCELLÁKBAN ALKALMAZHATÓ HIDROGÉNÁTERESZTŐ MEMBRÁN ÉS RÉSZLEGES REFORMÁLÁSÚ ÜZEMANYAGCELLA-RENDSZER, AMELY AZ ÜZEMANYAGCELLA ANÓDTERÉBEN REFORMÁLÓ KATALIZÁTOROKAT TARTALMAZ

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

A találmány tárgyköre

A jelen találmány tárgya kompozit elektrolit-rendszer, amely alkalmazható akár önálló, közepes hőmérsékletű üzemanyagcella-rendszerekben, akár olyan üzemanyagcella-rendszerekben, ahol az anódtérben metanol-reformáló (metanol-átalakító) katalizátorok vannak. A kompozit elektrolit-rendszer fém-hidrid hordozófóliát vagy -hálót tartalmaz, és a hordozófólia egyik vagy mindkét oldalán elektronszigetelő protonvezetők vannak.

A találmány háttere

Az üzemanyagcellák olyan elektrokémiai eszközök, amelyek egy reakció kémiai energiáját közvetlenül elektromos energiává alakítják át. A kémiai energia a kiindulási vegyületek energiája és a termékvegyületek energiája közötti különbség. A reakció olyan folyamat, amelynek során a kiindulási vegyületek termékvegyületekké alakulnak át, miközben az össztömeg állandó marad. Az üzemanyagcellákban az anódnál lejátszódó reakció oxidáció, a katódnál lejátszódó reakció redukció. Az oxidáció elektronleadással, a redukció elektronfelvétellel jár. Az üzemanyagcella galvánelem. A galvánelem olyan eszköz, amellyel egy reakció energiája elektromos munkaként nyerhető ki. A maximális elektromos munka a reakció lejátszódásához kapcsolódó szabadenergia-változással egyenlő. Például a következő reakció:

761

$2H_2$(gáz) + O_2(gáz) -> $2H_2O$ (folyadék)

standard szabadenergiája az a szabadenergia-változás, amely akkor következik be, ha 2 mól 1 bar nyomású, tiszta hidrogén reagál 1 mól 1 bar nyomású, tiszta oxigénnel és folyékony víz keletkezik ugyanezen a nyomáson. Ennél a reakciónál a standard szabadenergia-változás -474,26 kilojoule. Ennyi energia áll rendelkezésre nem tágulási jellegű munkára, ami magában foglalja az elektromos munkát. A folyadék kondenzált fázis. Egy üzemanyagcella-reakció, például a hidrogénből és oxigénből történő vízképződés szabadenergia-változása a következő egyenlet szerint függ össze a cellapotenciállal:

$\Delta G=nFE$,

ahol n jelentése az az elektron-mennyiség (mólokban), amely az elektródok között áthalad, ha sztöchiometrikus reakció megy végbe. F a Faraday-állandó, 96 500 coulomb/mól, és E a cellafeszültség. Az elektromos munkavégzés, amely akkor jön létre, amikor töltés vándorol az anódtól a katód felé, egyenlő a cellafeszültség és az áthaladó áram, valamint az áramfolyás idejének szorzatával.

Az elem energiatároló eszköz. A rendelkezésre álló maximális energiát az elemben tárolt kémiai reaktánsok mennyisége szabja meg. Az elem elektromosenergia-termelése abbamarad, ha a kémiai reaktánsok elfogynak (vagyis kisül az elem). Egy másodlagos elemben az újratöltés újraképezi a reaktánsokat, amihez külső forrásból kell energiát befektetni az elembe. Az üzemanyagcella ugyanakkor olyan energia-átalakító eszköz, amely elméletileg mindaddig képes elektromos energiát szolgáltatni, amíg az elekt-

ródokhoz üzemanyagot és oxidánst juttatnak. A valóságban a komponensek bomlása, elsősorban korróziója vagy hibás működése korlátozza az üzemanyagcellák gyakorlati üzemidejét.

Az üzemanyagcellák néhány évtized óta már energiát szolgáltatnak az űrhajóknak. Az űrhajókon használt üzemanyagcellában azonban az üzemanyag tiszta, folyékony hidrogén.

A hagyományos üzemanyagcellában az elektrolitot egy kétdimenziós membrán mindkét oldalán katalizálják. Az egyik oldal az anódos oldal, ahol az üzemanyag oxidálódik, az ellentétes oldal a katódos oldal, ahol az oxigén redukálódik. A polimer elektrolit üzemanyagcellákban ezt a háromrétegű rendszert általában membrán-elektród együttesnek (membrane electrode assembly, MEA) nevezik. A három réteg a polimer elektrolit és a két katalitikus réteg, amely a polimer elektrolitot közrefogja.

A benzin, a dízel üzemanyag, a metán és az alkoholok nem mutatnak megfelelő elektrokémiai reaktivitást ahhoz, hogy közvetlenül alkalmazhatók legyenek a technika állási szerinti polimer elektrolit üzemanyagcellákban (polymer electrolite fuel cell, PEFC) nagy teljesítményű alkalmazások esetén. Ahhoz, hogy ezeket az üzemanyagokat hidrogénben gazdag üzemanyaggázokká konvertálják, katalitikus kémiai üzemanyag-feldolgozókra van szükség. Az autók üzemanyagcellás motoraihoz való üzemanyag-feldolgozónak gyorsan be kell indulnia, gyorsan kell követnie az igényt, és széles konverziótartományban jó hatásfokkal kell működnie. Ezenkívül az üzemanyag-konverziónak lényegében teljesnek kell lennie a teljes terhelés-tartományban. A cellába belépő, feldolgozott üzemanyagban a szén-monoxid szintnek nagyon alacsonynak kell

lennie, hogy az anód elektrokatalizátora ne szenvedjen mérgezést.

Az üzemanyag-feldolgozó rendszerek alapját képező, két alternatív kémiai reakció, amelyet a metanol (H_3COH) vagy a benzin (pl. $H_3C(CH_2)_6CH_3$) átalakítására használnak az első lépésekben, a következők:

Vízgőzös reformálás:

(1) $2\ H_3COH + H_2O$ (gőz) + hő -> $5\ H_2 + CO + CO_2$

(2) $H_3C(CH_2)_6CH_3 + 12\ H_2O$ (gőz) + hő -> $21\ H_2 + 4\ CO + 4\ CO_2$

Részleges oxidáció:

(1) $2\ H_3COH + O_2$ (levegő) -> $3\ H_2 + CO + CO_2 + H_2O$ + hő

(2) $H_3C(CH_2)_6CH_3 + 7½\ O_2$ (levegő) -> $6\ H_2 + 4\ CO + 4\ CO_2 + H_2O$ + hő

A fenti vízgőzös reformáló reakciókhoz katalizátorra van szükség. A katalizátorokat a katalitikus kémiai üzemanyag-feldolgozóban helyezik el. A jelen találmány szerint a reformáló katalizátor bármely olyan katalizátor lehet, amely növeli a hidrogénképződés sebességét. Ez lehet vízgőzös szén-monoxid konvertálást (water-gas shift) elősegítő katalizátor, amely a CO-t és a vizet hidrogénné és CO_2-dá alakítja át. Az (1) reakciót a metanol-krakkolás és a vízgőzös szén-monoxid konvertálás kombinációjának tekinthetjük. Az (1) reakciót (1A) és (1B) reakcióra bonthatjuk fel:

(1A) $2\ H_3COH$ -> $2\ CO + 4\ H_2$

(1B) $2\ CO + 2\ H_2O$ -> $2\ CO_2 + 2\ H_2$

A gyakorlatban megvalósított rendszerekben azonban a második reakció nem megy végbe teljesen. Ez az oka annak, hogy a „refor-

7611

mált" (átalakított) üzemanyag CO-dal szennyezett. Mind az (1A), mind az (1B) reakcióhoz szükség van katalizátorokra. Az (1A) metanol-krakkoló reakció, az (1B) vízgőzös szén-monoxid konvertáló reakció. Tehát a metanol hidrogénné való átalakításakor azokat a katalizátorokat, amelyek a krakkolási reakciót aktiválják, a vízgőzös szén-monoxid konvertáló reakció katalizátorait vagy a kétfunkciós katalizátorokat, amelyek mindkét reakciót elősegítik, egyaránt reformáló katalizátoroknak nevezik. Ezeket a katalizátorokat be lehet vinni egy külön reaktorba, amely az üzemanyagcellán kívül helyezkedik el, vagy magába az üzemanyagcellában lehet elhelyezni. Ha egy katalizátort az üzemanyagcellában helyezünk el, belső reformálásról beszélünk. Azt a reaktort vagy reaktor-rendszert, amely az üzemanyagot kémiai úton alakítja át hidrogénné, szintézisgáz-generátornak is nevezik. Mindig vannak melléktermékek, például CO_2 és CO. Más melléktermékek szintén képződhetnek.

A reformált metanolban vagy benzinben a H_2-tartalom kb. 0,189 kg, illetve 0,430 kg H_2/(kg üzemanyag). A reformáló folyamat során CO_2-dal hígított H_2 és egy kevés CO keletkezik. A polimer elektrolit üzemanyagcellák működési hőmérséklet- (T) tartományában a reformált anyag a vízgőzös szén-monoxid konvertáló (water gas shift, WGS) és a szelektív oxidációs (preferential oxidation, PROX) reaktor előtt pph mennyiségű CO-t tartalmaz, ami elegendő egy Pt-ötvözet katalizátor tönkretételéhez. A WGS-ből távozó keverék kb. 1% CO-ot tartalmaz, ami még mindig elég az anód tönkretételéhez. PROX-egységet alkalmaznak, hogy a CO-tartalmat tovább csökkentsék egy jellemző anódkatalizátor (PtRu)

kb. 10 ppm tűrési határára. A CO-tűrő anódok kifejlesztése megszüntetheti a PROX- és WGS-egységek iránti igényt. Jelenleg nincs olyan anódkatalizátor, amely a WGS-reaktorból kikerülő keverék 1% CO-tartalmát tűrné a polimer elektrolit üzemanyagcella működési hőmérsékletén. A leggyakrabban használt anódkatalizátor a szénhordozós PtRu. Alternatív katalizátorokat is tanulmányoztak, például a PtMo-t, bár a PtMo stabilitási tulajdonságai vizsgálatokat igényelnek. Tehát a jobb katalizátorok keresését a magasabb hőmérsékletű elektrolit- (higher temperature electrolyte, HTE) rendszerek keresésével kell kiegészíteni. A foszforsavas üzemanyagcellák (phosphoric acid fuel cell, PAFC) nem igényelnek PROX-egységet, mert 200 °C-on működnek. Bár a CO 200 °C-on nem üzemanyag, nem méreg. A PAFC-oknál azonban korróziós problémák lépnek fel a foszforsavas elektrolit miatt.

Az üzemanyagcella (fuel cell, FC) működési hőmérsékletének növelése mellett más érvek is szólnak, ha tiszta H_2-t alkalmaznak. Nagy hatásfok (nagy cellafeszültség) esetén az anódnál a polarizáció 30 mV-nál kisebb lehet, a cellafeszültség mégis több száz mV-tal eltér a termodinamikai értéktől a katódpolarizáció (vagy katódveszteségek) miatt. A négyelektronos oxigénredukciós kinetika jelentősen javulna, ha magas hőmérsékletű elektrolit-rendszereket fejlesztenének ki. Tehát a magas hőmérsékletű elektrolit-rendszerek kifejlesztésének két kulcsfontosságú oka is van: 1) a CO-mérgezés csökkentése és 2) az O_2-redukciós kinetika javítása. A magas hőmérsékletű elektrolit-rendszerek lényegesen csökkentenék az üzemanyag-feldolgozó/FC-rendszer térfogatát (a PROX-egységet ki lehetne küszöbölni és a vízgőzös szén-

monoxid konvertáló reaktor méretét csökkenteni lehetne vagy esetleg ezt is ki lehetne küszöbölni). A magas hőmérsékletű elektrolitok sikeres fejlesztése csökkentené az üzemanyag-reformálókból kikerülő keverékekkel szembeni követelményeket. Ha ilyen membrán-elektrolit együttest (MEA) lehetne alkalmazni még magasabb hőmérsékleteken, az óriási hatást gyakorolna a hordozható, közlekedési és helyhez rögzített energiatermelés kompakt rendszereinek tervezésére.

A szilárd protonvezetők szóba jöhetnek érzékelőkben, elemekben, üzemanyag-cellákban, elektrolizálókban stb. A szilárd protonvezetők típusainak és elveinek rövid összefoglalása, valamint az ilyen vezetők hőmérsékletfüggése megtalálható Norby cikkében: „Solid-state prototic conductors: principles, properties, progress and prospects", Solid State Ionics, 125, 1-11 (1999), amelyre referenciaként hivatkozunk. Norby a kivonatban kijelenti, hogy „nagy szükség van elektródok kifejlesztésére a magas és közepes hőmérsékletű protonvezetőkhöz". A Solid State Ionics fent említett száma a szilárd protonvezetőkről tartott 9. nemzetközi konferencia írott anyagát tartalmazza. Ebben több mint 50 cikk foglalkozik a szilárd protonvezetőkkel.

A technika állása szerinti polimer elektrolitos üzemanyagcellák általában protonvezető polimereket alkalmaznak a MEA elektrolit-membránjában. A technika állása szerinti protonvezető polimerek alacsony hőmérsékletű vezetők, amelyek 100 °C alatt működnek. Másrészt a közepes és magas hőmérsékletű protonvezetők a 100-650 °C, illetve 650 °C-on és afölött működnek.

Az üzemanyagcella alapja a MEA. A PEFC-ekben protonvezető

polimereket használnak elektrolitként. Protonvezető polimer például a Nafion™. Bár az üzemanyagcellák elektrolitjai szükségképpen protonvezetők, az elektronokat nem vezetik (vagyis elektronszigetelők). Tehát a Nafion az elektronszigetelő protonvezető (electronically indulating proton conductor, EIPC) példája. Az EIPC olyan anyag, amely a protont vagy a hidrogént vezeti, de az elektronokat nem vezeti. A PEFC-k jellemzően 100 °C alatt működnek. A felső határt a polimer elektrolit (jellemzően perfluorozott szulfonált polimerek, például a Nafion™) tulajdonságai szabják meg, mert a polimer elektrolit 100 °C fölött dehidratálódik. A víz megtartása a polimerben (vízgazdálkodás) a nagy protonvezetés miatt szükséges. Ha a hőmérséklet a víz forráspontja fölé nő, a polimer membrán dehidratálódik. A membrán dehidratálódása csökkenti a vezetőképességet.

A technika állása szerinti PEFC-kben a vezetőképesség csökken a hőmérséklet emelkedésével. Közelebbről, a Nafion™ protonvezető-képessége csökken, ha a hőmérséklet nő. Az üzemanyagcellákban használt Nafion vastagsága jellemzően 0,05-0,175 mm. Az ilyen vastagságú filmek önmagukban is megállnak. A membrán hidratáltsága a nyomás növelésével fenntartható. A nyomás növelése a vízgazdálkodás hatékonyabbá tételének egy módja, mert a víz forráspontja nő a nyomás növelésével. Az üzemanyagcellák magasabb hőmérsékletű működtetéséhez azonban külső energia szükséges a kompresszorok hajtása miatt. A nagyobb nyomás fenntartása csökkenti az üzemanyagcella-rendszer energiasűrűségét.

Az leírás első ábrája Norby cikkének 1. ábrája. Ez válogatott szakirodalmi protonvezetési adatokat tüntet fel a reciprok

7811

hőmérséklet függvényében. Norby szerint sokféle protonvezető típust reprezentálnak azok a protonvezetők, amelyek protonvezetőképessége 10^{-3}-10^{-2} S/cm-ig terjed bizonyos hőmérsékleten. Az 1. ábrán látható protonvezető-képességek, amelyek a Nafionra, HCl- és H_3PO_4-oldatra vonatkoznak, azokat a tartományokat jelölik, amelyekben ezek az anyagok protonvezetőkként alkalmazhatók.

A Nafion-, HCl- és H_3PO_4-tartalmú protonvezetőknek számos hátrányuk van. A Nafionhoz vízre van szükség. A foszforsavas üzemanyagcelláknak mátrixuk van, például adalékolt polibenzimidazol (PBI), ami foszforsavval van átitatva. A HCl és a H_3PO_4 sav, tehát korrozív. Ezeknek a savaknak a működési hőmérsékletét az illékonyságuk is korlátozza. A foszforsav anionja (vagy konjugált bázisa; vagyis a foszfát) a platinakatód-katalizátort is mérgezi.

Norby szerint „magas hőmérsékleten a protonvezetés csökken, mert 1) a vivőanyag víz reverzibilis vagy irreverzibilis veszteséget szenved (pl. a protonvezető polimerekben), 2) a hidrátok, hidroxidok vagy savas sók bomlanak vagy olvadnak, vagy 3) a protonok (víz) reverzibilisen távoznak az oxidokból. Tehát a protonvezető-képesség viszonylag szűk hőmérséklet-tartományokban aknázható ki."

A vezetőképesség mértékegysége a S/cm, ahol S jelentése siemens. A siemens az ohm reciproka (vagyis $1/\Omega$). Az 1. ábra alapján Norby azt a következtetést vonja le, hogy „jelenleg a szilárd protonvezetők nem veszik fel a versenyt a legjobb oxigénion-vezetőkkel (amelyek vezetőképessége >1 S/cm). A protonvezetők azonban általában alacsonyabb hőmérsékleten működnek, és

ezek kínálhatják a legnagyobb vezetőképességet közepes és alacsony hőmérsékleten. Nincs azonban olyan szilárd protonvezető, amely kielégítően működik, mondjuk, a 200-500 °C közötti sávban, amint az 1. ábra mutatja. Noha ez a "sáv" kicsinek tűnhet az Arrhenius-féle ábrázolásban, mind a kémiai folyamatokban, mind az energiaátalakítási folyamatokban lefedi a legfontosabb és legkívánatosabb működési hőmérséklet-tartományokat. Ennek a sávnak a szűkítése elsődlegesen fontos a gyakorlati célú protonvezetők kifejlesztése terén."

Ennek megfelelően szükség van olyan rendszerre, amelynek protonvezető-képessége az 1. ábra szerinti "sáv"-ba esik. Közelebbről, olyan elektronszigetelő protonvezetőre van szükség, amely nem tartalmaz folyékony fázist, mint amilyen a Nafionban a víz, vagy mint a H_3PO_4 savval átitatott mátrix, és protonvezető-képessége a 2. ábra szerinti "sáv"-ba esik.

A találmány összefoglalása

A jelen találmány egy megvalósítása olyan, elektronszigetelő protonvezető, amelynek protonvezető-képessége az 1. ábra szerinti sávba esik.

A jelen találmány egy másik megvalósítása olyan elektronszigetelő protonvezető, amelynek protonvezető-képessége a 2. ábra szerinti sávba esik, és az említett elektronszigetelő protonvezető nem tartalmaz folyékony fázist.

A további megvalósítások közé tartozik egy protonvezető membrán, amely elektronszigetelő protonvezetőt tartalmaz, amelynek protonvezető-képessége az 1. ábra szerinti sávba esik, vagy

olyan protonvezető membrán, amelynek protonvezető-képessége a 2. ábra szerinti sávba esik, és az említett elektronszigetelő protonvezető nem tartalmaz folyékony fázist.

A jelen találmány egy megvalósítása olyan üzemanyagcella, amely protonvezető membránt tartalmaz, amely elektronszigetelő protonvezetőt tartalmaz, melynek protonvezető-képessége az 1. ábra szerinti sávba esik, vagy protonvezető-képessége a 2. ábra szerinti sávba esik, és az említett elektronszigetelő protonvezető nem tartalmaz folyékony fázist.

A jelen találmány egy másik megvalósítása egy üzemanyagcella-rendszer, amely üzemanyag reformálót és olyan üzemanyagcellát tartalmaz, amely protonvezető membránt tartalmaz, amely elektronszigetelő protonvezetőt tartalmaz, melynek protonvezető-képessége az 1. ábra szerinti sávba esik, vagy olyan üzemanyagcellát tartalmaz, amely protonvezető membránt tartalmaz, melynek protonvezető-képessége a 2. ábra szerinti sávba esik, és az említett elektronszigetelő protonvezető nem tartalmaz folyékony fázist.

A jelen találmány további előnyei a szakemberek számára könnyen előtűnnek a következő részletes leírásból, ahol csak a találmány előnyös megvalósításait ismertetjük, hogy bemutassuk a legjobbnak tartott módokat a találmány kivitelezésére. Természetesen a találmány más, különböző módokon is megvalósítható, elemei több evidens szempont szerint módosíthatók, de mindez a módosítás a találmányhoz tartozik. Ennek megfelelően az ábrákat és a leírást illusztratív és nem korlátozó jellegűnek kell tekinteni.

Az ábrák rövid ismertetése

Az 1. ábra kiválasztott adatokkal jellemzi a protonvezető-képességet a hőmérséklet reciprokának függvényében néhány anyag esetén.

A 2. ábra kiválasztott adatokkal jellemzi a protonvezető-képességet a hőmérséklet reciprokának függvényében néhány anyag esetén.

A 3. ábra egy magas hőmérsékletű elektrolit membrán elektród együttesre mutat példát.

A 4. ábra olyan anyagok vastagságát mutatja a hőmérséklet reciprokának függvényében, amelyek protonvezető-képessége a Nafion 117-évei egyezik meg 80 °C-on.

Az 5. ábra olyan üzemanyagcellára mutat példát, amely membrán-elektród együttessel rendelkezik.

A 6. ábra egy közepes hőmérsékletű üzemanyagcella együttes megvalósításának vázlata.

A 7. ábra olyan reakciók vázlata, amelyek a jelen találmány egyik megvalósításában a szilícium-dioxid részecskék előállításában játszanak szerepet.

A 8. ábra Pd-fóliát mutat, amelynek egyik oldalán öt réteg EIPC van, a fólia keretre van felakasztva, miután 20 órán át hevítettük NH_3-atmoszférában.

A 9. ábra üzemanyagcella működési görbéit mutatja.

A 10. ábra az ASR (fajlagos felületi ellenállás, Ωcm^2) változását mutatja az EIPC vastagságának (μm, mikron) függvényében.

A 11. ábra részleges reformálású üzemanyagcella-rendszert mutat.

A 12. ábra belső reformálással kapott termékeloszlást mutat a jelen találmány egy megvalósításában.

Részletes leírás

A jelen leírásban a "protonvezető" kifejezés jelentése bármely olyan test, amely képes protonok vezetésére. A test lehet egyetlen anyag vagy kompozit anyag. A kompozit anyag olyan anyagrendszer, amely két vagy több makrokomponens keverékét vagy kombinációját tartalmazza, és ezek a komponensek formában és/vagy anyagi összetételben különböznek egymástól, és lényegében nem oldódnak egymásban.

A jelen találmány céljára a MEA tartalmaz legalább egy elektródréteget, például egy anódot vagy egy katódot, ahol egy kémiai komponens oxidálódik, illetve redukálódik, és egy ellenelektródot, például egy katódot vagy egy anódot, ahol egy oxidáns redukálódik, illetve egy üzemanyag oxidálódik. A MEA-ban van egy EIPC is, amely a protonokat vezeti, de az elektronokat nem. A találmány szerinti EIPC lehet a MEA külön komponense, de be lehet foglalva egy olyan fokozatos rétegbe is, amelynek egyik oldala elektronszigetelő, de protonvezető, és a másik oldala vegyes elektron-proton vezető. A vegyes vezető tartomány a katalitikus tartomány, és az elektronszigetelő tartomány az elektrolit vagy EIPC. A katalizátor-réteget a fokozatos réteg EIPC oldala hordozza. Ez 2 rétegű MEA-t képez. Ez a kétrétegű MEA általában magas hőmérsékleten működik, így a MEA protonvezető kompozit membránjának egyik oldala nem igényel katalitikus réteget, a re-

akció ugyanis a nem katalizált oldalon könnyen lezajlik a magas hőmérséklet miatt. A MEA általános leírása: anód/EIPC/katód. A kétrétegű MEA-ban az egyik elektródtartománynak fokozatosan változó határfelülete van, amely az EIPC-tartományt elválasztja az elektród-tartománytól. A jelen találmány a MEA számos megvalósítását felöleli.

A kétrétegű MEA egy másik megvalósítása egy szendvics-szerkezetű elektród és ellenelektród, ahol az elektród és az ellenelektród közötti határfelület EIPC-t képez. Egy háromrétegű rendszer egyik megvalósításában olyan EIPC van, amelynek a két oldalán katalitikus elektródréteg és ellenelektród-réteg van. A polimer elektrolit üzemanyagcella MEA, amelyben Nafion és a Nafion mindkét oldalán katalizátor-réteg van, a háromrétegű MEA egyik példája.

Egy másik megvalósítás egy 5 rétegű MEA, ahol az anódkatalizátor rétegét EIPC, ezt pedig fém-hidrid fólia hordozza. A fóliának az anóddal ellentétes oldalán lehet egy EIPC-réteg a felületre felvive, és erre kerül a katódkatalizátor rétege. Egy másik megvalósításban, egy 4 rétegű MEA-ban, a fém-hidrid fóliának csak az egyik oldalán van EIPC.

Általában a MEA az üzemanyagcellának az a komponense, amely egy anód- és egy katódkatalizátor réteg közé zárt elektrolitrendszert tartalmaz. Ez az elektrolitrendszer tartalmazhat egy mátrixot, amely a folyékony fázisú elektrolitot hordozza, egy polimer fázist, egy szervetlen fázist, amely az oxidra, karbonátra vagy a protonokra nézve vezető. Az elektrolit lehet többkomponensű rendszer. Az anódkatalizátor nagy felületű plati-

na/ruténium vegyes fémkatalizátor (PtRu), a katód nagy felületű Pt-korom katalizátor lehet. A PtRu anódot, EIPC-t és Pt-katódot tartalmazó MEA jele: PtRu/EIPC/Pt.

A jelen találmány különböző megvalósításait, amelyeket a jelen találmány kivitelezésére a legjobbnak gondolunk, az alábbiakban soroljuk fel a találmány illusztrálására.

Egy membrán-elektród együttes elektronszigetelő protonvezetője, amely egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. 220-550 °C-on. Egy membrán-elektród együttes elektronszigetelő protonvezetője, amely egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. 175-550 °C-on, és az elektronszigetelő protonvezető savat nem tartalmazó folyékony fázist tartalmaz.

Egy protonvezető kompozit membrán, amely egy membrán-elektród együttes elektronszigetelő protonvezetőjét tartalmazza, amely egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. 220-550 °C-on. Egy protonvezető kompozit membrán, amely egy membrán-elektród együttes elektronszigetelő protonvezetőjét tartalmazza, amely egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. 175-550 °C-on, és az elektronszigetelő protonvezető nem tartalmaz savat a vezetőképesség fenntartása érdekében.

Egy membrán-elektród együttes, amely elektronszigetelő protonvezetőt tartalmaz, és egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. 220-550 °C-on. Egy membrán-elektród együttes, amely elektronszigetelő protonvezetőt tartalmaz, és egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává

átalakítani kb. 175-550 °C-on, és a membrán-elektród együttes nem tartalmaz savat a vezetőképesség fenntartása érdekében. A membrán-elektród együttes fajlagos felületi ellenállása a kb. 0,01-100 ohm·cm^2 tartományba eshet.

Egy membrán-elektród együttes tartalmazhat egy fém-hidrid hordozót és egy elektronszigetelő protonvezetőt a fém-hidrid hordozón. Az elektronszigetelő protonvezető katalizálva lehet.

Egy másik megvalósítás olyan üzemanyagcella, amely elektronszigetelő protonvezetőt tartalmaz, az üzemanyagcella egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. 220-550 °C-on. Egy újabb megvalósítás olyan üzemanyagcella, amely elektronszigetelő protonvezetőt tartalmaz, az üzemanyagcella egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. 175-550 °C-on, és az elektronszigetelő protonvezető nem tartalmaz savat a vezetőképesség fenntartása érdekében. Az üzemanyagcella tartalmazhat egy fém-hidridet vagy egy vegyes vezetőt, amely képes az elektronok és a protonok vezetésére. Az üzemanyagcella képes lehet arra, hogy egy kémiai komponenst egy másik kémiai komponenssé reformáljon (alakítson át). Az üzemanyagcella tartalmazhat egy reformáló katalizátort.

Egy másik megvalósítás olyan üzemanyagcella, amely elektródokat és olyan eszközt tartalmaz, amely legalább egy kémiai komponens jelenlétére érzékeny, egy reakció kémiai energiájának elektromos energiává való átalakítására kb. 220-550 °C-on. Egy újabb megvalósítás olyan üzemanyagcella, amely elektródokat és olyan eszközt tartalmaz, amely legalább egy kémiai komponens jelenlétére érzékeny, egy reakció kémiai energiájának elektromos

energiává való átalakítására kb. 175-550 °C-on, valamint az elektronszigetelő protonvezető nem tartalmaz savat a vezetőképesség fenntartása érdekében. Az üzemanyagcella tartalmazhat egy membrán-elektród együttest, amely kb. 175 mikron vastag anyag fajlagos felületi ellenállásával rendelkezik és protonvezetőképessége az 1. vagy 2. ábra sávjába esik.

A találmány egy megvalósítása olyan, elektromos energia előállítására szolgáló rendszer, amely üzemanyag reformálót és üzemanyagcellát tartalmaz, az üzemanyagcella egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. 220-550 °C-on. A találmány egy másik megvalósítása olyan, elektromos energia előállítására szolgáló rendszer, amely üzemanyag reformálót és membrán-elektród együttest tartalmaz, a membrán-elektród együttes elektronszigetelő protonvezetőt tartalmaz, és a membrán-elektród együttes egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. 175-550 °C-on, és az elektronszigetelő protonvezető nem tartalmaz savat a vezetőképesség fenntartása érdekében. A rendszerben az üzemanyag reformáló lehet szintézisgáz-generátor. Az üzemanyag reformáló tartalmazhat egy reformáló katalizátort az üzemanyagcellában és/vagy egy külső reformálót. A szintézisgáz-generátor képes hidrogén előállítására. A rendszer tartalmazhat továbbá egy vízgőzös szénmonoxid konvertáló reaktort és/vagy egy oxidációs egységet.

Az elektronszigetelő protonvezető lehet $Ba_3Ca_{1,18}Nb_{1,82}O_{8,73}$-$H_2O$ (BCN 18); CsH_2PO_4 (CDP); $Sr[Zr_{0,9}Y_{0,1}]O_{3-\delta}$ (SZYO); polifoszfátos kompozit, amely tartalmaz 19,96 tömeg% NH_4^+-t, 29,3 tömeg% P-t, 1,51 tömeg% Si-t; $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{0,9}Mg_{0,1}O_3$ (LSSM) vagy

$BaCe_{0,9-x}Zr_xM_{0,1}O_{3-\delta}$, ahol M jelentése Gd vagy Wd,és x=0-0,4 (BCZMO). A protonvezető kompozit membránban a fém-hidrid lehet Pd, Pd-ötvözet, V/Ni/Ti, V/Ni, V/Ti, PdAg, PdCu, Ti, $LaNi_5$, TiFe vagy CrV_2. Az anód és/vagy a katód tartalmazhat nemesfémet és/vagy nem nemesfémet. Az anód és/vagy a katód tartalmazhat egy réteget, amely lehetővé teheti egy gáz diffúzióját és az elektronvezetést. Ez a réteg lehet szénszövet vagy fémszövet.

A találmány egy másik megvalósítása eljárás egy reakció kémiai energiájának elektromos energiává való átalakítására, azzal jellemezve, hogy elektronszigetelő protonvezetőt kémiai komponenssel hozunk érintkezésbe kb. 220-550 °C-on, és elektromotoros erőt (eme) hozunk létre az elektronszigetelő protonvezetőn. A találmány egy újabb megvalósítása eljárás egy reakció kémiai energiájának elektromos energiává való átalakítására, azzal jellemezve, hogy elektronszigetelő protonvezetőt kémiai komponenssel hozunk érintkezésbe kb. 175-550 °C-on, és elektromotoros erőt (eme) hozunk létre az elektronszigetelő protonvezetőn, és az elektronszigetelő protonvezető nem tartalmaz savat a vezetőképesség fenntartása érdekében. Az eljárások során az elektronszigetelő protonvezetőt továbbá érintkezésbe hozhatjuk egy oxidánssal és/vagy kémiai komponenst hozhatunk létre egy másik kémiai komponens reformálásával.

A találmány egy másik megvalósítása eljárás membrán-elektród együttes előállítására, azzal jellemezve, hogy egy elektronszigetelő protonvezető prekurzorát olyan vegyes vezetőre visszük fel, amely elektronok és protonok vezetésére is képes, a prekurzort felmelegítjük, hogy a prekurzort elektronszigetelő

protonvezetővé alakítsuk át, és a membrán-elektród együttes egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. 220-550 °C-on. A találmány egy újabb megvalósítása eljárás membrán-elektród együttes előállítására, azzal jellemezve, hogy egy elektronszigetelő protonvezető prekurzorát olyan vegyes vezetőre visszük fel, amely elektronok és protonok vezetésére is képes, a prekurzort felmelegítjük, hogy a prekurzort elektronszigetelő protonvezetővé alakítsuk át, a membrán-elektród együttes egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. 175-550 °C-on, és az elektronszigetelő protonvezető nem tartalmaz savat a vezetőképesség fenntartása érdekében. A prekurzort ecsettel vagy szórópisztollyal visszük fel a felületre. A vegyes vezető Pd-fólia. A prekurzort NH_3-atomszféra alatt melegítjük. A melegítést kb. 100-600 °C-on, előnyösen kb. 100-400 °C-on végezzük.

A MEA előállítására szolgáló eljárások során továbbá elkészíthetjük az elektronszigetelő protonvezetőt, katalizálhatjuk a membrán-elektród együttest, és az elektronszigetelő protonvezető elkészítése során szilícium-dioxid részecskéket állítunk elő, polifoszfátot állítunk elő, majd a szilícium-dioxid részecskéket és a polifoszfátot a prekurzor elkészítése érdekében összekeverjük.

A jelen találmány szerinti termékekben és eljárásokban a membrán-elektród együttes egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. X-Y °C-on, ahol Y nagyobb, mint X, és X és Y lehet 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420,

430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530 vagy 540.

Továbbá a jelen találmány szerinti termékekben és eljárásokban van egy membrán-elektród együttes, amely egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. X-Y °C-on, ahol Y nagyobb, mint X, és X és Y lehet 175, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530 vagy 540, és az elektronszigetelő protonvezető nem tartalmaz savat a vezetőképesség fenntartása érdekében.

Amint a fentiekben leírtuk, a hagyományos MEA Nafiont használ EIPC-ként. A Nafion protonvezetése monoton csökken, ha a hőmérséklet 100 °C fölé emelkedik. A vezetőképesség fenntartható a nyomás növelésével, így nő a víz forráspontja és megmarad a membrán hidratáltsága. Ez energetikailag drága megoldás.

Míg a hagyományos üzemanyagcellák Nafiont vagy savakat használnak, ami a protonvezetőképesség-csökkenését eredményezi az 1. ábra „sáv"-tartományában, a jelen találmány szerinti, magas hőmérsékletű elektrolit MEA protonvezető-képessége olyan az 1. ábra „sáv"-tartományában, hogy monoton nő, ha a hőmérséklet 100 °C fölé nő. Egy másik membrán elektrolittól, a foszforsavval adalékolt polibenzimidazoltól (PBI) ugyancsak különbözik, mert míg a savval adalékolt PBI nem stabil 250 °C fölött, a jelen találmány szerinti, magas hőmérsékletű elektrolit MEA protonvezető-képessége tovább nő a hőmérséklettel 400 °C-ig és azon is túl. A jelen találmány szerinti, magas hőmérsékletű elektrolit MEA rendszer és a Nafion vagy PBI (mindkettő polimer elektrolit)

között az a különbség, hogy magas hőmérsékletű elektrolit MEA nem igényel a) nedvesítést, ami Nafionhoz szükséges, vagy b) foszforsavat vagy más szabad savat, ami a PBI-hez szükséges a vezetőképesség fenntartása érdekében.

A szakmában régóta tudják, hogy szükség van magas hőmérsékletű MEA-ra. A 150 °C-on vagy afölött működő MEA csökkentené az anód elektrokatalizátorainak CO-mérgezését. A 300 °C fölött működő MEA szükségtelenné tenné a WGS-reaktort és a szelektív oxidációs egységet. Így sokkal kompaktabb rendszer keletkezne, és részlegesen reformált metanolt lehetne bevezetni a közepes hőmérsékletű üzemanyagcellába. A leírásban a magas hőmérsékletű üzemanyagcellákat olvadt karbonát üzemanyagcellákként definiáljuk, amelyek 650 °C-on működnek, míg az alacsony hőmérsékletű üzemanyagcellákat 100 °C alatt működő üzemanyagcellákként definiáljuk (pl. a technika állása szerinti polimer elektrolit üzemanyagcellák). A jelen szabadalmi bejelentés középpontjában a közepes hőmérsékletű üzemanyagcellák állnak. A jelen szabadalmi bejelentésben a közepes hőmérsékletű üzemanyagcella előnyös működési tartománya 150-400 °C. Ebbe a tartományba beletartoznak azok a hőmérsékletek, amelyeken a metanol belső reformálását az üzemanyagcella áramlási terében hajthatjuk végre. A részleges reformálást külső reformálóban indíthatjuk el. A magas hőmérsékletű elektrolit-rendszernek az az előnye, hogy kiküszöböli a nagy helyigényű WGS- és PROX-reaktorok iránti igényt.

Azt a problémát, hogy nem lehet erős EIPC-membránokat készíteni, amilyeneket a Norby-hivatkozás említ, protonvezető-hordozó alkalmazásával küszöböljük ki. A jelen szabadalmi leírásban a

hordozót D komponensnek nevezzük. Azok a fém-hidrid fóliák, amelyek például Pd, PdAg, PdCu, Ti, $LaNi_5$, TiFe vagy CrV_2 anyagot tartalmaznak, nagyon erősek, és jelentős nyomáskülönbség mellett is az üzemanyag és az oxidáns elválasztó anyagaként szolgálhatnak. Ezek az anyagok reverzibilisen abszorbeálják a hidrogént. A hidrogénatomok bediffundálhatnak a felületről az anyag belsejébe, és lokalizálódhatnak a tetraéderes vagy oktaéderes intersticiális helyeken. Ha a hidrogén abszorbeálódik ezeknek az anyagoknak a belsejében, hidrid képződik. Ezek a fém-hidrid fóliák olyan sűrű fázisok, amelyek lehetővé teszik, hogy a hidrogénatomok átdiffundáljanak rajtuk. Mivel a membránok elektronvezetők, EIPC-réteget kell rájuk helyezni. Mivel azonban a fém-hidrid fóliák hordozóként és elválasztóként szolgálnak, a szervetlen EIPC-rétegek erősségével szemben támasztott követelmény enyhül. Az EIPC-rétegeknek meg kell akadályozniuk, hogy az üzemanyagcella áramkollektorai az elektronvezető fémfóliával (vagy a D komponenssel) érintkezzenek. Ha tehát fém-hidrid fóliát használunk hordozóként, lehetővé válik a magas hőmérsékletű EIPC-k alkalmazása, amelyeket nem lehet erős membránok formájában előállítani. A fém-hidrideket a következő ok miatt nevezzük protonvezetőnek. Ha az anódkatalizátor felületéről elektronok lépnek ki, a protonok hidrogénként kemiszorbeálódhatnak a fém felületére. Annak érdekében, hogy a hidrid-rendszer megtartsa semlegességét, egy protont lök ki a kétdimenziós fólia ellentétes oldaláról. A kemiszorbeált hidrogén bediffundálhat a fém belsejébe, és a fólián át az ellenkező oldalhoz diffundálhat. Az anyagba bediffundáló hidrogénatomok új, kemiszorbeált hidrogénnel he-

lyettesítődnek, mert az anód továbbra is protonokat termel. Protonok akkor termelődnek, ha a molekuláris hidrogén elveszíti két elektronját: ekkor két proton keletkezik, amely a membrán-elektród együttesben vándorol, és két elektron keletkezik, amely a külső körbe távozik. A Pd fémnek fcc (face-centered cubic, lapon centrált köbös) szerkezete van, rácsállandója 0,3887 nanométer. Ha a hidrogén abszorbeálódik, a rács izotróp módon tágul, miközben megtartja fcc szerkezetét. Ha a hidrogén egyensúlyi nyomása kicsi, a hidrogén feloldódik a híg α-fázisban. Ha a H/Pd arány 0,015 298 K-en, a Pd β-fázisú hidriddé alakul át, amelyben a rácsállandó 11%-kal nagyobb, mint a fémé. A nagyobb rácsállandó miatt megnő a hidrogén diffuzivitása. A hidrogén viszonylag gyorsan diffundál a Pd-ban. Ez a jelenség teszi lehetővé, hogy Pd-ot alkalmazzunk az olyan kompozit rendszerek előállításához, amelyeket üzemanyagcellák membrán-elektród egységeiként alkalmazhatunk.

A jelen találmány szerinti magas hőmérsékletű elektrolit MEA egyik jellemzője, hogy nem követeli meg semmilyen folyékony fázis (pl. víz vagy szabad savak) bevezetését a protonvezetőképesség fenntartásához.

A magas hőmérsékletű elektrolit MEA-rendszert a következőkkel jellemezhetjük:

1) Vezetőképessége nő, ha a hőmérsékletet 100 °C fölé emeljük.

2) Nincs szükség további folyadék bevezetésére a vezetőképesség fenntartása érdekében.

1) Magas hőmérsékletű membrán-elektrolit együttes

Magas hőmérsékletű membrán-elektrolit együttesre mutat példát a 3. ábra, amely egy nem-polimeres, közepes hőmérsékletű üzemanyagcella vázlata. A diagram nem méretarányos. A D komponenshez használt Pd-fólia 25 μm vastag volt.

A fenti diagramban a C/D/C kompozitrendszer EIPC-t alkot. A C és D komponens protonvezető. Többrétegű rendszerre lehet szükség, ha a D komponens elektronvezető is. A C komponensek EIPC-rétegek, amelyek sorosan illeszkednek D-hez. A kompozit C/D összességében EIPC-kompozit, amely vezeti a protonokat és ezért elektronszigetelő protonvezető.

A 3. ábrán az A komponens porózus gázdiffúziós réteg, a B komponens elektrokatalizátor-réteg. Az A komponens számos, a jelen találmányban alkalmazható megvalósítása közé tartozik a karbonpapír, a szénszövet, a fémszita vagy minden elektronvezető porózus anyag. Az A komponens célja, hogy áramkollektorként és olyan diffúziós rétegként is szolgáljon, amely lehetővé teszi, hogy az üzemanyag gáz átdiffundáljon rajta a katalizátorréteghez. A B komponens számos, a jelen találmányban alkalmazható megvalósítása közé tartoznak a nemesfémek, például Pt, Pd, Ru, az egyfázisú és vegyes fázisú anyagok, amelyek a fenti nemesfémeket és nikkelt, krómot, molibdént, ozmiumot, ródiumot, irídiumot, réniumot tartalmaznak, és olyan egyfázisú vagy vegyes fázisú anyagok, amelyek az összes fenti komponenst tartalmazzák.

A magas hőmérsékletű elektrolit egyik megvalósítása vázlatosan C/D/C rendszerű. Ha a magas hőmérsékletű elektrolitot katalizátorréteggel (B) katalizáljuk, az egységet a B/C/D/C/B séma

jellemzi, amit a MEA egy megvalósításának nevezünk.

Egy másik variáció olyan kétrétegű elektrolitrendszer, ahol D elektronvezető protonvezető, és C EIPC. Egy ilyen rendszer sémája lehet a) C/D vagy b) D/C, ahol a)-ban az anódkatalizátor réteg érintkezik az EIPC-réteggel, és b)-ben a katódkatalizátor réteg érintkezik az EIPC-vel. A teljes MEA-séma erre a két esetre a következő:

a) $B_{anód}/C/D/B_{katód}$,

b) $B_{anód}/D/C/B_{katód}$.

A fenti két, a) és b) esetben a C/D vagy a D/C kompozit egyaránt EIPC-kompozit, mivel a C-réteg blokkolja az elektronvezetést a kompozitban.

A 3. ábrán látható magas hőmérsékletű elektrolit MEA elkészítésének egyik eljárása a következő.

Először sűrű fázisú protonáteresztő anyagot kell választanunk D komponensnek. A sűrű fázisú protonáteresztő anyag kifejezés jelentése bármely anyag, amely a protonokat átereszti, de az atomos hidrogénnél nagyobb kémiai részecskéket nem ereszti át. Az EIPC-rétegek hordozója a D komponens. A hordozó átereszti a hidrogénatomokat. A hordozónak nem kell elektronszigetelőnek lennie, és előnyösen nem is az. A hordozó átereszti a hidrogént, és 350 °C-ot meghaladó hőmérsékleten is stabil. A hordozó kétdimenziós stabil membrán, amely EIPC-anyagok hordozójaként szolgálhat. Ha a hordozó elektronszigetelő, akkor nincs szükség további EIPC-re. Hordozókra példák a Pd, Pd-ötvözetek és vanádiumötvözetek.

A jelen találmány egy megvalósításában az említett sűrű fá-

7811

zisú protonáteresztő anyag fém-hidrid fóliát tartalmaz. A fém-hidrid fólia egyik példája a Pd. További példák lehetnek a Pd ötvözetei (pl. PdAg-ötvözetek), és a V/Ni/Ti, V/Ni, V/Ti, ahol V jelentése vanádium, N jelentése nikkel, és Ti jelentése titán. Ezek az anyagok alkotják a D komponenst. A D komponensű fólia vastagsága az 5-1000 μm, előnyösen kb. a 10-200 μm, a legelőnyösebben a 20-100 μm tartományba eshet. Az egyik példában a Pd-fólia vastagsága 25 μm volt.

Másodszor C komponenst illesztünk a D komponens egyik vagy mindkét oldalához, hogy kompozit elektrolit-rendszert állítsunk elő. A D komponens kiválasztását egy EIPC-anyag (C komponens) kiválasztása követi. A C komponenst ezután a D komponens egyik vagy mindkét lapjára ragasztjuk vagy visszük fel, és így kétrétegű, illetve háromrétegű elektrolitot kapunk.

Az EIPC bármely olyan anyag, amely protonvezetésre képes, de elektronszigetelő. Az elektronszigetelő kifejezés azt jelenti, hogy az anyag nem vezeti az elektronokat. Az alacsony hőmérsékletű EIPC lehet Nafion, foszforsavval adalékolt PBI és bármely protonvezető polimer. A magas hőmérsékletű EIPC jellemzően szervetlen anyag vagy szervetlen anyagok és polimer (szerves) kötőanyagok kompozitja. Szervetlen és kompozit szerves/szervetlen rendszerek például a következők:

Szervetlen rendszerek vízzel:

1. Mezoporózus cirkónium foszfát pirofoszfát, $Zr(P_2O_7)_{0,81}$.

2. $M_zH_y(AO_4)_{(x+y)} \cdot xH_2O$ szuperprotonos, vizes, nem sztöchiometrikus fázisa.

3. $Ba_3Ca_{1,18}Nb_{1,82}O_{8,73}$-$H_2O$.

7611

4. $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot 0,5H_2O$.

5. Szerves-szervetlen hibrid (ICS-PPD), amely 3-izocianáto-propiltrietoxiszilánt (ICS) és poli(propilén glikol)bisz-(2-amino-propil éter)-t (2-APPG) tartalmaz, peroxopolivolfrámsavval (W-PTA) elkeverve (röviden W-PTA/ICS-PPG).

6. $SnCl_2$-hidrátok.

Szervetlen rendszerek víz nélkül:

1. Ezüst jodid tetravolframát, $Ag_{26}I_{18}W_4O_{16}$.

2. $Cs_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$, $Cs_{1-x}(ND_4)_xD_2PO_4$, és $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$.

3. KH_2PO_4.

4. Tetraammónium dihidrogén triszelenát, $(NH_4)_4H_2(SeO_4)_3$.

5. $CsDSO_4$.

A C komponenshez használt anyagok meghatározzák a magas hőmérsékletű elektrolit MEA működésének magas hőmérsékletű határát. A komponens anyaga lehet például $Ba_3Ca_{1,18}Nb_{1,82}O_{8,73}$-$H_2O$ (BCN 18); CsH_2PO_4 (CDP); $Sr[Zr_{0,9}Y_{0,1}]O_{3-\delta}$ (SZYO); polifoszfátos kompozit, amely tartalmaz 19,96 tömeg% NH_4^+-t, 29,3 tömeg% P-t, 1,51 tömeg% Si-t; $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{0,9}Mg_{0,1}O_3$ (LSSM) vagy $BaCe_{0,9-x}Zr_xM_{0,1}O_{3-\delta}$, ahol M jelentése Gd vagy Wd, és x=0-0,4 (BCZMO). Mindez a C komponens-anyag képes a 2. ábra szerinti "sáv"-nak megfelelő hőmérséklet-tartományban működni.

A C komponenst filmként ragasztjuk vagy visszük fel a D komponensre olyan vastagságban, hogy a C és D komponens EIPC-kompozitjának megfelelő legyen a protonvezető-képessége a 2. ábra "sáv"-jában. A vezetőképesség mértékegysége a S/cm, ahol S jelentése siemens. A siemens az ohm reciproka (vagyis $1/\Omega$). Egy anyag vezetőképessége az anyag sajátos tulajdonsága.

A Pd-fólia vezetőképessége nő a hőmérséklet függvényében, mert a rács tágul, és a hidrogén-áteresztés nő. Ha azonban egy soros réteget adunk hozzá, az ellenállás nő. De ha az egyik komponensnek jelentősen nagyobb az ellenállása, akkor a soros ellenállás lényegében a nagyobb ellenállású komponens ellenállása. A legnagyobb ellenállású komponens az EIPC-komponens. Ha a C rétegű komponenst a fóliához illesztjük, a C/D kompozitnak legalább olyan jónak kell lennie, mint a Nafionnak. A számítások megadják az ehhez szükséges vastagságot. A következőképpen is kezelhetjük a kérdést. Mi történik az ellenállással, ha Pd-t adunk az EIPC-hez? A legmagasabb hőmérsékleteken az ellenállásnövekedés elhanyagolható. A legalacsonyabb hőmérsékleteken a kompozit-ellenállás valamivel nagyobb lesz, mint az EIPC-film ellenállása önmagában. Az EIPC azonban a korlátozó ellenállás az 1. és 2. ábra „sáv"-tartományában, ha a nagy parciális nyomású hidrogént tartalmazó üzemanyagot a C/D kompozitot tartalmazó üzemanyagcella anódáramába vezetjük.

Az EIPC-anyag, vagyis a C komponens, a D komponensként szolgáló fém-hidrid fóliához van illesztve. Az EIPC-anyagot eloszlathatjuk egy illékony oldószerben egy kötőanyaggal együtt. A kötőanyag lehet szervetlen vagy szerves. A polibenzimidazol (PBI) 300 °C fölötti értékekig stabil, ha nincs átitatva foszforsavval. Egy szolubilizált PBI-polimert bevihetünk az EIPC-diszperzióba. A diszperziót EIPC-tintának nevezzük. A tintát a fém-hidrid fóliára visszük fel, és a kompozitot hőkezeljük. A tintakészítést optimalizálhatjuk mindegyik kiválasztott EIPC-re és mindegyik kiválasztott D komponensre. Hasonlóképpen, egy

EIPC-réteget gőzlecsapással vihetünk fel a D komponens felületére. Az alkalmazott gőzlecsapási eljárások vákuumlecsapási, valamint légköri nyomású lecsapási eljárásokat tartalmaztak.

Az elektrolit-rendszert az elektrolit-rendszer mindkét oldalán katalizáljuk ezután. A két- vagy háromrétegű kompozit-rendszer elkészítése után a külső felületeket anódkatalizátorral katalizáljuk az üzemanyag-oldalon és katódkatalizátorral az oxidáns-oldalon. Anódanyagok lehetnek a nemesfémek, a nemesfémek ötvözetei, vegyes fázisú vegyes fémkatalizátorok. A katód-oldal tartalmazhat nemesfémeket, vegyes fémkatalizátorokat, átmeneti-fém katalizátorokat, rutenátokat, piroklórokat és más katalitikus anyagokat.

Az eredmény olyan MEA-rendszer, amelynek alkalmazását és teljesítményét az alábbiakban ismertetjük úgy, hogy a MEA-rendszert az 5. ábrán bemutatott részleges reformálású üzemanyagcellában alkalmazzuk.

2) Részeleges reformálású üzemanyagcella

A fent említett MEA-t ezután közvetlenül beépíthetjük egy üzemanyagcellába. A magas hőmérsékletű C komponensek alkalmazása lehetővé teszi magas hőmérsékletű membrán-elektród együttes alkalmazását, amelyet a jelen leírásban magas hőmérsékletű elektrolit MEA-rendszernek nevezünk. A fém-hidrides D komponens nem korlátozó tényező a hőmérséklet szempontjából, mert ez az anyag magasabb hőmérsékleteket is kibír, mint a C komponens (pl. 1000 °C fölötti hőmérsékletet).

Az üzemanyagcella alapvető fizikai szerkezete vagy építőele-

me tartalmaz egy elektrolit-réteget, amely érintkezik a porózus anóddal és katóddal, az elektrolit-rendszer ellentétes oldalain. Az üzemanyagcella vázlatos rajza a reaktáns/termék-gázokkal és a cella ionvezető áramlási irányokkal az 5. ábrán látható. Egy jellemző üzemanyagcellában a gáznemű üzemanyagokat folyamatosan táplálják be az anód- (negatív elektród-) térbe, és egy oxidánst (vagyis a levegő oxigénjét) folyamatosan táplálják be a katód- (pozitív elektród-) térbe; az elektrokémiai reakciók az elektródoknál játszódnak le, és elektromos áramot termelnek.

A MEA az üzemanyagcella szerkezetébe van beépítve. Ez a szerkezet bipoláris lemezeket tartalmazhat úgy, hogy az anód-oldalon üzemanyag túlnyomásos gáztér, a katód-oldalon levegő túlnyomásos gáztér van. Ezek a lemezek elektronvezető lemezek, amelyeken hornyok (vagyis áramlási terek) vannak, hogy az üzemanyagot és az oxidánst az anódhoz, illetve a katódhoz irányítsák. Az áramlási terek közötti terület (amelyet az áramlási tér legkülső vagy legmagasabb felületének is neveznek), érintkezik a gázdiffúziós réteggel (pl. a 3. ábrán az A komponens). Az A komponensek érintkeznek a katalizátor-rétegekkel (B rétegek). A katalizátor-rétegek vagy egy C réteggel, vagy közvetlenül a D réteggel érintkeznek. Az üzemanyagcellák szerkezetéről bővebben lásd Fuel Cell Handbook, 4. kiadás (kiadó: U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, Federal Energy Technology Center, Morgantown, WV/Pittsburgh, PA), elérhető a www.fetc.doe.gov címen, és referenciaként hivatkozunk rá.

A magas hőmérsékletű elektrolit MEA például a következő módokon alkalmazható:

1) Önálló üzemanyagcellában vagy üzemanyagcella-sorozatban.

2) Olyan üzemanyagcellában, ahol a bipoláris lemezek áramlási terében reformáló katalizátorok vannak.

3) Olyan üzemanyagcellában, amely külső reformálóval van termikusan integrálva, amely tartalmaz egy reformálót, egy szelektív oxidációs egységet és egy vízgőzös szén-monoxid konvertáló reaktort.

4) Olyan üzemanyagcellában, amely csak egy reformálóval van termikusan integrálva.

5) Olyan üzemanyagcellában, amelynek áramlási terében reformáló katalizátor van, és külső üzemanyag-feldolgozóval van kombinálva, ahol az üzemanyag-feldolgozó tartalmaz egy reformálót, egy vízgőzös szén-monoxid konvertáló reaktort és egy szelektív oxidációs egységet.

6) Regeneratív üzemanyagcellákban.

7) Elektrokémiai szerves kémiai átalakítást végző reaktorokban.

A magasabb hőmérsékletű elektrolitot alkalmazó üzemanyagcellák jobb teljesítményűek a technika állása szerinti elektrolit üzemanyagcelláknál, mert működési hőmérsékletük magasabb. A magasabb hőmérsékletű működés javítja a katód-oldal teljesítőképességét, mert a katódos kinetika (oxigénredukció) javul a hőmérséklet növekedésével. Ez az Arrhenius-kinetika jellemzője. Az anód teljesítőképessége is javul, mert az anódkatalizátor CO-mérgezését csökkenti a magasabb hőmérsékletű működés. Ha olyan C komponenseket használunk, amelyek 250 °C fölötti hőmérsékletekig stabilak, a metanolt közvetlenül reformálhatjuk az üzemanyagcel-

lában és külső reformálóban is reformálhatjuk. Mivel az üzemanyagcella magasabb hőmérsékleten üzemel, az üzemanyagcella termikus integrálása az üzemanyag-feldolgozóval (pl. metanol-reformáló) megoldható. Ha az üzemanyagcella 150 °C-on üzemel, a CO-mérgezés csökken, de a belső reformálás nem lehetséges.

A jelen találmány egyik megoldásának üzemanyagcelláját a 6. ábra szemlélteti.

Az üzemanyagcella komponenseinek előállítását és a jelen találmány egyik megoldásának működését az alábbiakban ismertetjük.

A) Az EIPC előállítása

Az EIPC komponensei: ammónium-polifoszfát és szilícium-dioxid. Az ammónium-polifoszfátot és a szilícium-dioxidot külön elkészítjük, majd összekeverjük, hogy kompozit EIPC anyagot állítsunk elő az alábbiak szerint.

i) Szilícium-dioxid előállítása

A szilícium-dioxid részecskék előállítása a kovasav tetraészterek (tetraalkil szilikátok) kémiai reakcióin alapul olyan oldatokban, amelyek metanolt vagy etanolt vagy más alkoholokat tartalmaznak. A szilícium-dioxid részecskék képződését alkoholos oldatban oldott tetraetil szilikátok és víz reakciójával, bizonyos bázisok jelenlétében, G. Kolbe ismerteti (Das komplexchemische Verhalten der Kieselsaure, Dissertation, Jena, 1956). A jelen megvalósításban alkalmazott eljárás a Stober-Fink-Bohn-eljárás, amelyet Werner Stober, Arthur fink és Ernst Bohn ismertet (Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range, Journal of Colloid and Interface

761

Science, 26, 62-69, 1968).

A jelen találmány egyik megvalósításában a szilícium-dioxid elkészítéséhez szükséges reagensek a következők voltak:

Metanol, etanol, n-propanol és n-butanol, melyek analitikai tisztaságúak és oldószerekként voltak alkalmazva;

technikai tisztaságú kovasav tetraészterek (tetraalkil szilikátok, pl. tetrametil szilikát, tetraetil szilikát stb.);

vízmentes ammónia (99,9% tisztaságú); és

ammónium hidroxid, 26°Be (a Baumé sűrűségi skála USP-tisztaságot jelöl, USP: United State Pharmacopeia, amerikai gyógyszerkönyv).

A tiszta alkoholt vagy alkohol-keveréket, a telített alkoholos ammónia-oldatot, az ammónium-hidroxidot és a vizet összekevertük egy csiszolt dugós Erlenmeyer-lombikban (reakcióedényben) vagy gumival lezárt injekciós üvegben, az ammónia és a víz kívánatos koncentrációja mellett. 1 mól ~ 10 mól ammóniát használtunk katalizátorként, hogy gömb alakú szilícium-dioxid részecskéket állítsunk elő. Az ammóniát úgy adtuk az alkohol-keverékhez, hogy az ammónia telített alkoholos oldatait adtuk a reakcióedényhez. Ha nagy ammónia-koncentrációk voltak kívánatosak az alkohol-keverékekben, telített ammónium-hidroxid oldatot használtunk. Az ammónia koncentrációját az alkohol-keverékben úgy határoztuk meg, hogy kis mintákat vettünk ki és azokat 1N sósavval titráltuk. A teljes víztartalmat úgy számítottuk ki, hogy összeadtuk azokat a vízmennyiségeket, amelyeket az egyes komponensekkel bevittünk a reakcióedénybe.

Ezután alkil-szilikátot adtunk a reakcióedénybe, amelyet

vagy egy rázóeszközre vagy egy ultrahangos vízfürdőbe szereltünk. Egy kezdeti fázis után, amelyben láthatatlan hidrolitikus reakcióban kovasav képződött, egy második fázis kezdődött a tetraalkil-szilikát beadása után 1-5 perccel, amelyben a túltelített kovasav kicsapódását a keverék növekvő opaleszcenciája jelezte. A folyamat vázlatát, amely a reakció első és második fázisát illusztrálja, a 7. ábra mutatja be. A szilícium-dioxid részecskék fehér szuszpenzióját ezután leszűrtük az oldatról.

ii) Ammónium-polifoszfát előállítása

98+% tisztaságú foszfor-pentoxidot, ACS- (American Chemical Society, Amerikai Kémiai Társaság) minőség, adtunk foszforsavhoz (85 tömeg%, ACS-minőség).

10 g foszfor-pentoxidot (P_2O_5) és 4,64 ml foszforsavat összekevertünk egy 250 ml-es főzőpohárban szobahőmérsékleten. A 4,64 ml foszforsav a következő számításon alapult:

A 98%-os tisztaságú P_2O_5 móljainak száma = $(10 \cdot 0,98)/142 = 0,069$ mól.

A foszforsav móljainak száma = 0,069 mól.

A foszforsav bázicitása = 3.

A foszforsav normalitása, mint ismert, 44,6 N.

A foszforsav molaritása = 44,6/3 = 14,866 M = 14,866 mól/liter.

A foszforsavból veendő térfogat = 0,069/14,866 = 4,64 ml.

Mágneses keverőt helyeztünk a főzőpohárba. Olajfürdőt készítettünk (DirecTorr Gold vákuumszivattyú olaj - Welch, gőznyomás 25 °C-on $6,7 \cdot 10^{-3}$ Pa) egy főzőlapon, és 200 °C-on tartottuk. A főzőpoharat a P_2O_5 és a foszforsav keverékével a fürdőbe helyez-

tük, és folyamatosan kevertük, amíg az összes P_2O_5 fel nem oldódott, hogy polifoszforsavat (HPO_3) képezzen. A fürdő hőmérsékletét 150 °C-ra csökkentettük, és fölösleg mennyiségben 99%+ tisztaságú (ACS-tisztaságú) karbamidot adtunk a főzőpohárba folytonos keverés mellett, a karbamid és a polifoszforsav mólaránya 2:1 volt. A karbamidot lassan adagoltuk be kb. 45 perc alatt, hogy ne képződjön hab a CO_2 felszabadulása miatt. A főzőpohárban nyers polifoszfát keletkezett.

A nyers polifoszfátot a következőképpen tisztítottuk. A nyers polifoszfátot feloldottuk meleg vízen, amelyet azután szobahőmérsékletűre hűtöttünk le. Azonos térfogatú metanolt adtunk hozzá, hogy kicsapjuk a polifoszfátot. A polifoszfát fehér kristályai kb. 1 óra alatt váltak ki, ezeket Millipore szűrőszivatytyúval szűrtük le (Micron Separation Inc., Magna Nylon, hordozós, sima, 0,45 mikronos szűrőpapírok). A fehér port vákuumszárításnak vetettük alá kb. 120 °C-on, 2 órán át, majd csőkemencében szintereltük (Thermolyne, Model #21100) ammóniaatmoszférában 300 °C-on, 20 órán át, hogy minden maradék polisav ammónium polifoszfáttá alakuljon át. A végtermék röntgendiffrakciós felvétele igazolta, hogy ammónium polifoszfát keletkezett.

B) Az EIPC előállítása

A jelen találmány egy megvalósításában az EIPC olyan kompozit, amelyet polifoszfát és nanoméretű (490 nm) szilíciumdioxid keverékének 400 °C-on, 20 órán át végzett olvasztásával nyertünk ammónia-atmoszférában.

C) A MEA előállítása

Egy megvalósításban a MEA elektrokémiailag kezelt Pd-fóliát tartalmaz, amelyre EIPC-t viszünk fel a katód-oldalon. A 8. ábra olyan Pd-fóliát mutat, amelynek egyik oldalán öt réteg EIPC van, és egy keretre van felakasztva, miután 20 órán át hevítettük NH_3-atmoszférában. Ezt a megvalósítást Pd/EIPC-nek nevezzük. A Pd/EIPC-t ezután két katalizált gázdiffúziós réteg közé zárjuk szendvicsszerűen, amint a 6. ábra mutatja.

i) A Pd-fólia elkészítése

0,025 mm vastag palládiumfóliát szereztünk be a Johnson Matthey cégtől, és 3,5x3,5 cm^2-es darabokra vágtuk. Ezután hidrogénégő lángjába tartottuk és egy Carver-préssel két rozsdamentes acéllap közé préseltük 8006 newton erővel, hogy a fólia puha és lapos legyen. Négy kis lyukat szúrtunk a sarkaiba.

50 g/l $PdCl_2$, 30 g/l NH_4Cl oldatot készítettünk, és HCl-t adtunk hozzá, hogy az oldat pH-ja 0,1-0,5 legyen amint a „Palladium and Palladium-alloy Plating" ismerteti (írta Ronald J. Morrisay, szerk. Michael Murphy, Metal Finishing 2000 Guidebook and Directory Issue, January 2000, Volume 98, Number 1, pp. 289-290).

A Pd-fóliát felakasztottuk egy Pd-huzalból készített hurokra, amely a munkaelektród huzalaként is szolgált, és Pd-oldatba merítettük. Egy másik Pd-huzalt használtunk ellenelektródként. 0,1 A galvanizáló áramot alkalmaztunk 20 másodpercig a Pd-fólia mindkét oldalán, potenciosztát használatával (VeraStat™, gyártó: EG&G Princeton Applied Research).

A palládiummal bevont fóliát leöblítettük, és házilag elkészített keretre függesztettük fel a négy sarkánál vékony rézhuzallal, hogy ne tekeredjen össze a hevítés alatt.

ii) Az EIPC felvitele a fólia katódos oldalára

Az EIPC-t szilikagéllel kevertük össze 4:1 mólarányban. A 4:1 arány a következő reakció sztöchiometriáján alapult:

$4(NH_4)_2HPO_4 + SiO_2 \rightarrow (NH_4)_2SiP_4O_{13} + 6\ NH_3 + 5\ H_2O$.

Metanolt adtunk hozzá, és a szuszpenziót folytonosan kevertük, hogy az EIPC és a szilícium-dioxid ne ülepedhessen le. A szuszpenziót Aztek model A320 szórópisztollyal vittük fel a Pd-fólia egyik oldalára infravörös lámpa alatt úgy, hogy a metanol gyorsan elpárologhasson, és az EIPC és a szilikagél egyenletesen diszpergálódjon a Pd-fólián.

Miután egy réteg EIPC-t felvittünk, a Pd-fóliát kemencében hevítettük 2 órán át NH_3-atmoszférában, 400 °C-on, majd szobahőmérsékletre hűtöttük. Egy második réteget vittünk fel szórópisztollyal az első rétegre, majd ammóniában szintereltük 400 °C-on 2 órán át. Az eljárást addig ismételtük, amíg 4 réteget nem szórtunk ki. Miután az ötödik réteget felvittük, a Pd-fóliát utoljára 20 órán át hevítettük NH_3-atmoszférában, 400 °C-on. Azután a hőmérsékletet egy órára 300 °C-ra, egy órára 200 °C-ra, egy órára 100 °C-ra és végül szobahőmérsékletre csökkentettük.

iii) A Pd-fóliára felvitt EIPC katalizálása

A Pd-fóliát két, magas hőmérsékletű PTFE-alátét közé helyeztük (gyártó: Dewal Industry, RI). Platinatintát (Pt-tintát) készítettünk úgy, hogy Pt-kormot (gyártó: Johnson Matthey, üzemanyagcella-minőség) és 10 tömeg% EIPC-port izopropanollal össze-

kevertünk, és a Pd-fólia EIPC-réteggel bevont oldalára szórtuk. A Pt-korom nagymértékben diszpergált, hordozómentes platinarészecskékből áll, jellemző felülete 65 m^2/(gramm Pt).

iv) A gázdiffúziós rétegek katalizálása

Elat egy szénszövet márkaneve. Egy kétoldalas Elatot (E-Tek, Inc.) 2 cm élhosszú négyzetekre vágtunk. A négyzetek területe 4 cm^2. A kétoldalas Elat kereskedelemben kapható gázdiffúziós elektród. Vászonkötésű, 116 g/cm^2-es vászonkötésű szénszövetet tartalmaz. A szövet vastagsága 0,36 mm volt. A gázdiffúziós rétegnek az az oldala, amelyik a gáz felé néz, hidrofób fluorozott szénhidrogén/szén réteggel van vízállóvá téve. A kereskedelemben kapható Elatot ezután a következőképpen módosítottuk. Pt-tintát festettünk a kétoldalas, mindkét oldalán 4 cm^2-es Elat (E-Tek, Inc.) egyik oldalára. Mindegyik kétoldalas Elatot kemencében szárítottuk 120 °C-on 1 órán át, hogy katalizált gázdiffúziós réteget (gas diffusion layer, GDL) állítsunk elő.

C) Az üzemanyagcella vizsgálata

i) Az üzemanyagcella összeállítása

Két GDL-t helyeztünk az alátét ablakába úgy, hogy a katalizált oldal érintkezzen a Pd/EIPC-vel. A Pd/EIPC két katalizált GDL közé van tehát zárva, vagyis GDL/Pd/EIPC/GDL szerkezet keletkezett. Ezt a szendvicsszerkezetet két PTFE-alátét közé helyezzük úgy, hogy a PTFE-alátétek ablaka kerüljön a GDL-tartományokra, amint a 6. ábra mutatja.

A PTFE/GDL/Pd/EIPC/GDL/PTFE együttest ezután két olyan grafitblokk közé helyezzük, amelyeknek áramlási tér van vágva a felü-

letükbe (lásd a 6. ábra szélső blokkjait), hogy üzemanyagcella egységet készítsünk. A grafitblokkokat áramlási térnek (flow field, FF) nevezzük. Az üzemanyagcella szerkezete: FF/PTFE/GDL/Pd/EIPC/GDL/PTFE/FF. Az üzemanyagcella áramlási térrel ellátott grafitblokkjait két, pozicionáló csapként szolgáló hengerrel megfelelő helyzetben rögzítjük. Az EIPC-t a katódoldalon helyeztük el.

ii) Az üzemanyagcella működése

Az üzemanyagcella-együttest meleg présbe (Carver Inc, Model C) tettük, amelynek fűtött lapjai voltak, és annyira préseltük össze, hogy az üzemanyagcella-blokkok éppen érintsék a meleg lapokat. Két Kapton-lappal (poliimid márkanév) elektromosan szigeteltük a grafit áramlási csatornákat a meleg préslapoktól.

Üzemanyag-áramként 100 standard köbcentiméter (sccm) hidrogént és 180 sccm oxigént használtunk. Az üzemanyag-áramot a permetezők hőmérsékletén nedvesítettük. Mielőtt a üzemanyag-áram belépett volna az üzemanyagcella-együttesbe, víztartályokon haladt át. Ezeket a tartályokat nevezzük permetezőknek. A permetező vízzel töltött tartály. A gázt a vízbe fritten keresztül vezettük be. A frittnek az a célja, hogy a gázt kis buborékok képzésével oszlassa szét a vízben. A gáz ezután kilép a permetezőből és a reaktorba távozik. A permetezőnek az a célja, hogy a gázt vízzel telítse. Az anód és a katód permetezőit 70 °C-ra melegítettük, a gázok áramlási sebessége a permetezőkben 50 standard köbcentiméter per perc (sccm) volt.

Az 1. és 2. vizsgálatban (lásd alább) az üzemanyagcella működése a következő volt. Először nitrogént bocsátottunk át a

permetezőkön keresztül mind az anód, mind a katód áramlási terébe. Levegő-előmelegítőt is használtunk a permetezők között, és az üzemanyagcellát először 100 °C-ra, melegítettük fel. Az üzemanyagcella anód- és katód-oldalán a fűtött lapokat 100 °C-ra, majd 200 °C-ra melegítettük fel és 222 newton erőt alkalmaztunk az üzemanyagcella áramlási térrel ellátott blokkjainak külső felületére.

1. vizsgálat. Az oxigén-előmelegítőt 250 °C-on tartottuk. Ha a stacionárius állapot hőmérséklete az anódhoz és a katódhoz tartozó, grafit-, áramlási térrel ellátott lapokon elérte a 200 °C-ot, a hidrogén és az oxigén üzemanyag- és oxidáns-áramát az üzemanyagcella anódjához, illetve katódjához vezettük a Unit Instruments Series 7000 áramlásszabályozókkal és egy DX-5 digitális szabályozóegységgel. A Unit Instruments áramlásszabályozó és a DX-5 digitális szabályozóegység gyártója: Unit Instruments, Inc, Yorba Linda, CA.

2. vizsgálat. Az oxigén-előmelegítőt 250 °C-on tartottuk. Ha a stacionárius állapot hőmérséklete az anódhoz és a katódhoz tartozó, grafit-, áramlási térrel ellátott lapokon elérte a 250 °C-ot, ugyanazokat az üzemanyagcella-paramétereket állítottuk be, mint az 1. vizsgálatban, azzal a kivétellel, hogy a cella hőmérséklete 250 °C volt.

Az üzemanyagcella-polarizációs kísérleteket az 1. és 2. vizsgálathoz Autolab (EchoChemie B.V.) PGSTAT20 potenciosztáttal végeztük. Az áram-feszültség görbéket 200 °C-os (1. kísérlet) és 250 °C-os (2. kísérlet) cellahőmérsékleten vettük fel úgy, hogy 0,7-0,1 V közötti különböző potenciálértékeket alkalmaztunk min-

den potenciálnál 60 másodpercig. A 9. ábra mutatja az I-V polarizációs görbét 200 és 250 °C-on. A hidrogén elektronokat veszít az anódkatalizátor felületén. Minden kétatomos hidrogénmolekula két elektront veszít és két protonná alakul át. A két elektron a külső áramkörbe kerül. A protonok áthaladnak a Pd-fólián, majd az EIPC-rétegen a katód-oldalon. Az elektronok áthaladnak a külső áramkörön, ahol munkát lehet végezni, majd a katódkatalizátor felületére kerülnek. A katódkatalizátor felületén a MEA-n átjutott protonok, a külső áramkörből érkező elektronok a gázfázisból származó oxigénnel együtt vizet képeznek. A fenti kémiai reakció a következőképpen írható le:

Anódreakció: $H_2 \rightarrow 2\ H^+ + 2\ e^-$

Katódreakció: $\frac{1}{2}\ O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2O$

Teljes reakció: $H_2 + \frac{1}{2}\ O_2 \rightarrow H_2O$

A fenti reakciók hajtóereje a metanol és az oxigén - spontán - égési reakciójának szabadenergiája. A reakciósebességet az áram írja le a potenciál függvényében. Az 1. és 2. vizsgálat megfelelő működési görbéi a 9. ábrán láthatók.

D) Az üzemanyagcella működési adatai

A 9. ábrán üzemanyagcella működési görbéi láthatók. Az adatok azt mutatják, hogy a jelen találmánnyal magasabb hőmérsékleten kaphatunk üzemanyagcella működési görbéket, mint a foszforsavas üzemanyagcellákkal és a lúgos üzemanyagcellákkal, de alacsonyabb hőmérsékleten, mint az olvadt karbonátos üzemanyagcellákkal. A fenti adatok azt is mutatják, hogy a MEA teljesítőképessége javul a hőmérséklet növekedésével. A jelen találmány

előtt hozta létre 250 °C körül működési görbét.

Annak az EIPC-nek a vezetőképessége, amelynek az üzemanyagcella működési görbéit a 9. ábra mutatja, $1,0 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Az EIPC vezetőképességének ismeretében kiszámítottuk, milyen vastag film rendelkezne adott fajlagos felületi ellenállással (area specific resistance, ASR). Azt a kritériumot alkalmaztuk, hogy a MEA fajlagos felületi ellenállásának hasonlónak kell lennie a Nafion fajlagos felületi ellenállásához 80 °C-on; a Nafion protonvezető-képessége hasonló annak az anyagnak a protonvezetőképességéhez, amely az 1. és 2. ábra sávjában lenne. Az EIPC-nek azt a filmvastagságát, amelynél a MEA megfelelő protonvezetőképességgel rendelkezik, és ez azonos a Nafionéval 80 °C-on, a következőképpen határoztuk meg.

Vezetőképesség, σ (S/cm) = L/(RA),

ahol L a vastagság cm-ben, R az ellenállás Ω-ban és A a terület cm^2-ben.

A fajlagos felületi ellenállás (ASR) Ωcm^2-ben = RA = L/σ.

A Nafion 117 esetében 80 °C-on, az elektrolit-ellenállás 30 mΩ nagyságrendű egy 5 cm^2-es üzemanyagcellán.

Tehát az ASR a Nafion 117 esetében 80 °C-on, szokásos üzemanyagcella-működés esetén = 0,150 Ωcm^2.

Az EIPC esetében az L vastagságot úgy határoztuk meg, hogy megfeleljen a Nafion 117 ASR-értékének szokásos üzemanyagcella-működés esetén, a következő képlet alapján:

$L = (ASR) \cdot \sigma$.

A 10. ábra az ASR (Ωcm^2) változását mutatja az EIPC vastagságának (μm, mikron) függvényében Nafion 117 membrán esetén 80

°C-on és a 2. vizsgálatban a MEA esetében 250 °C-on. A 2. vizsgálatban a MEA I-V görbéje alapján (9. ábra) kiszámítottuk a protonvezetéssel szembeni ellenállást az ohmos tartomány meredekségéből, és az érték 19 ohmnak adódott. Az számítások szerint ennek a 76 μm-es EIPC-membránnak az ASR-értéke 75 Ωcm^2 volt. Ahhoz, hogy az ASR hasonló legyen a 80 °C-os Nafionéhoz, az ASR-nek kb. 0,150 Ωcm^2-nek kell lennie (mint a Nafion 117-nek a 10. ábrán). A 2. vizsgálatban szereplő MEA EIPC-membránvastagságát 76 μm-ról (10. ábra 1. példája) kb. 0,15 μm-re csökkentettük (10. ábra 13. példája), így az ASR-kritériumot teljesítettük, amint a 10. ábra mutatja, ahol az „ITE-membrán" a 2. vizsgálatban szereplő MEA-ra utal.

A 2. vizsgálatban szereplő MEA EIPC-jének vastagsága és az 1-13. példában a megfelelő fajlagos felületi ellenállás, amelyet a 10. ábrán tüntettünk fel, a következő:

1. példa:	vastagság = 76,2 μm	ASR = 75,97 Ωcm^2,
2. példa:	vastagság = 50,8 μm	ASR = 50,64 Ωcm^2,
3. példa:	vastagság = 25,4 μm	ASR = 25,32 Ωcm^2,
4. példa:	vastagság = 2,54 μm	ASR = 0,253 Ωcm^2,
5. példa:	vastagság = 0,23 μm	ASR = 0,23 Ωcm^2,
6. példa:	vastagság = 0,203 μm	ASR = 0,202 Ωcm^2,
7. példa:	vastagság = 0,178 μm	ASR = 0,177 Ωcm^2,
8. példa:	vastagság = 0,152 μm	ASR = 0,152 Ωcm^2,
9. példa:	vastagság = 0,127 μm	ASR = 0,126 Ωcm^2,
10. példa:	vastagság = 0,102 μm	ASR = 0,101 Ωcm^2,
11. példa:	vastagság = 0,076 μm	ASR = 0,076 Ωcm^2,
12. példa:	vastagság = 0,051 μm	ASR = 0,051 Ωcm^2 és

13. példa: vastagság = 0,025 μm ASR = 0,025 Ωcm^2.

3) Részleges reformálású üzemanyagcella-rendszer

A 11. ábra részleges reformálású üzemanyagcella-rendszer vázlata, ahol az üzemanyag-feldolgozó az üzemanyagcellán kívül helyezkedik el. A 11. ábra közepes hőmérsékletű üzemanyagcellát mutat, amely hőt továbbít a reformálóhoz. Figyeljük meg, hogy hiányzik a WGS- és a PROX-egység. A rendszert egy magas hőmérsékletű membrán-elektród szerkezet teszi lehetővé, amely 250-400 °C-on képes működni. Ez lehetővé teszi a jó minőségű hő átadását az üzemanyagcellából a reformálóba. A reformálóba azért kell hőt betáplálni, mert a reformáló reakció endoterm. Jól ismert, hogy az üzemanyagcella működési hőmérsékletének (150-350 °C) emelése csökkenti a katalízis iránti igényt. Nikkelt használhatunk anód-katalizátorként. Ennek az elgondolásnak az előnye az, hogy a közepes hőmérsékletű üzemanyagcellát termikusan integrálhatjuk egy reformálóval. Elegendően magas hőmérsékleten a metanol, a CO és a hidrogén mind üzemanyag. A reformálónak csak elegendően nagy parciális nyomású hidrogént kell előállítania, ami a fóliára kerül. Tehát rendszer kiküszöböli a vízgőzös szén-monoxid konvertáló reaktort és a PROX-egységet. Továbbá, az exoterm üzemanyagcella hő adhat vissza a reformálónak.

Részleges reformálású üzemanyagcellát üzemanyag-feldolgozókat alkalmazó szokásos eljárásokkal készíthetünk. Mivel az üzemanyagcella magas hőmérsékleten működik, a WGS-reaktorokat és a PROX-egységet kihagyjuk. A jelen találmány szerinti részleges reformálású üzemanyagcellának magas hőmérsékletű elektrolit-

rendszere van, hogy a részleges reformálású rendszer magas üzemanyagcella-hőmérsékleten működhessen.

A 10. ábra szerinti részleges reformálású üzemanyagcellát a következőképpen alkalmazzuk. Metanolt és vizet szállítunk a reformálóhoz. Az endoterm reformálót az anódos maradékgázból származó, felhasználatlan üzemanyag elégetésével és az üzemanyagcellából a reformálóhoz visszajuttatott hővel melegítjük. A reformálóból hidrogén, CO és valamennyi reformálatlan metanol lép ki és jut az üzemanyagcella anód gázterébe. A hidrogén az anódnál oxidálódik. Az CO nem mérgezi az anódot, mert a hőmérséklet túl magas. Az oxidálatlan metanol és a CO elhagyja a maradékgázt és üzemanyagként szolgál az égéshez a reagálatlan hidrogénnel együtt, hogy hőt szolgáltasson a reformálónak. A szabadalmi igénypontokban megjelölt 250-400 °C-os hőmérséklet-tartományban nincs erre eddig példa, mert nem készítettek eddig még olyan MEA-t, amely ebben a hőmérséklet-tartományban működött volna.

Belső reformálás

A metanolt 250-350 °C-on reformáljuk. Mivel a jelen találmány szerinti üzemanyagcella ezen a hőmérsékleten működhet, a metanol reformáláshoz szükséges katalizátort közvetlenül bevihetjük az anód gázterének áramlási terébe. Tehát a vizes metanolt bejuttathatjuk az anód áramlási terébe és hidrogénné alakíthatjuk át közvetlenül az áramlási térben. Ahogy a hidrogén oxidálódik az anódnál, a reformáló reakció egyensúlya eltolódik a termék irányába (vagyis több hidrogén termelődik, ha a hidrogén fogy az anódnál). Az az elgondolás, hogy a metanol-reformáló

katalizátort az áramlási térbe visszük be, nem új. Ezt a stratégiát alkalmazzák az olvadt karbonátos üzemanyagcella-iparban. Ilyenkor a metán-reformáló katalizátort az anód áramlási terébe viszik be. A metán belül reformálódik és az anódnál oxidálódik. Kísérletek történtek arra, hogy a metanolt a polimer elektrolit üzemanyagcellákon belül reformálják. Az eredmény nagyon gyenge volt a túl alacsony működési hőmérséklet miatt. A működési hőmérséklet felső határát mindig a polimer elektrolit felső határa határozta meg. Mivel a jelen találmány elve lehetővé teszi, hogy a membrán-elektród együttes még magasabb hőmérsékleten működjön, a reformáló folyamat kinetikája sokat javult. Így a jelen találmány elve lehetővé teszi belső reformálású üzemanyagcellák létrehozását az olvadt karbonátos üzemanyagcellák és a foszforsavas üzemanyagcellák közötti hőmérsékleti sávban. A reformáló folyamatról a 12. ábra közöl adatokat. Ezek szerint a belső reformálással kapott termékek körülbelül megegyeznek 200-300 °C-on, a betáplált vizes metanol két különböző áramlási sebessége mellett. Szinte az összes termék hidrogén és szén-dioxid.

A fenti leírás arra szolgál, hogy egy szakember előállíthassa és alkalmazhassa a találmányt. A leírás egy adott alkalmazást és annak követelményeit ismerteti. A szakemberek számára azonban nyilvánvalók az előnyös megoldások különböző módosításai. Az itt lefektetett általános elveket más megvalósításokra és alkalmazásokra is alkalmazhatjuk anélkül, hogy a találmány szellemétől és tárgykörétől eltérnénk. Tehát a találmányt nem korlátozzák a bemutatott megvalósítások, és a leírásban ismertetett elveknek és sajátságoknak a legtágabb értelemben megfelelő módon kiterjeszt-

7611

hető.

A jelen leírás számos numerikus tartomány-határt közöl. A szakemberek számára nyilvánvaló, hogy a megadott tartományok minden olyan tartományt tartalmaznak, amely a megadott numerikus határok közé esik, akkor is, ha a pontos tartomány-határ nem szerepel szó szerint a leírásban, mert a találmány a megadott teljes numerikus tartományokban gyakorolható. Ennek ellenkezője „az anyag feletti diadalmaskodást" jelentené, és lehetővé tenné, hogy a leírt követelmények „kizsigereljék" az igénypontokat, amelyek egyszerűen azért lennének szűkíthetők, mert az alkalmazást tág értelemben írnánk le, de az igénypontokat szűkítenénk. Végül a leírásban hivatkozott szabadalmak és publikációk teljes leírását referenciaként kezeljük.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Membrán-elektród együttes elektronszigetelő protonvezetője, amely egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. 220-550 °C hőmérsékleten.

2. Membrán-elektród együttes elektronszigetelő protonvezetője, amely egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. 175-550 °C hőmérsékleten, és az elektronszigetelő protonvezető savat nem tartalmazó folyékony fázist tartalmaz.

3. Protonvezető kompozit membrán, amely egy membrán-elektród együttes elektronszigetelő protonvezetőjét tartalmazza, amely egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. 220-550 °C hőmérsékleten.

4. Protonvezető kompozit membrán, amely egy membrán-elektród együttes elektronszigetelő protonvezetőjét tartalmazza, amely egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. 175-550 °C hőmérsékleten, és az elektronszigetelő protonvezető nem tartalmaz savat a vezetőképesség fenntartása érdekében.

5. Membrán-elektród együttes, amely elektronszigetelő protonvezetőt tartalmaz, és egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. 220-550 °C hőmérsékleten.

6. Membrán-elektród együttes, amely elektronszigetelő protonvezetőt tartalmaz, és egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. 175-550 °C hőmérsékleten, és a membrán-elektród együttes nem tartalmaz savat a vezetőké-

pesség fenntartása érdekében.

7. Membrán-elektród együttes, amely tartalmaz egy fém-hidrid hordozót és egy elektronszigetelő protonvezetőt a fém-hidrid hordozón.

8. A 7. igénypont szerinti membrán-elektród együttes, *azzal jellemezve, hogy* az elektronszigetelő protonvezető katalizálva van.

9. Elektronszigetelő protonvezetőt tartalmazó üzemanyagcella, amely egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. 220-550 °C hőmérsékleten.

10. A 9. igénypont szerinti üzemanyagcella, amely továbbá fém-hidridet tartalmaz.

11. A 9. igénypont szerinti üzemanyagcella, amely továbbá vegyes vezetőt tartalmaz, amely elektronok és protonok vezetésére képes.

12. A 9. igénypont szerinti üzemanyagcella, *azzal jellemezve, hogy* az üzemanyagcella egy kémiai komponenst képes másik kémiai komponenssé reformálni.

13. A 9. igénypont szerinti üzemanyagcella, *azzal jellemezve, hogy* az üzemanyagcella reformáló katalizátort tartalmaz.

14. Elektronszigetelő protonvezetőt tartalmazó üzemanyagcella, amely egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. 175-550 °C hőmérsékleten, és az elektronszigetelő protonvezető nem tartalmaz savat a vezetőképesség fenntartása érdekében.

15. A 14. igénypont szerinti üzemanyagcella, amely továbbá fém-hidridet tartalmaz.

16. A 14. igénypont szerinti üzemanyagcella, amely továbbá vegyes vezetőt tartalmaz, amely elektronok és protonok vezetésére képes.

17. A 14. igénypont szerinti üzemanyagcella, *azzal jellemezve, hogy* az üzemanyagcella egy kémiai komponenst képes másik kémiai komponenssé reformálni.

18. Üzemanyagcella, amely elektródokat és olyan eszközt tartalmaz, amely legalább egy kémiai komponens jelenlétére érzékeny, egy reakció kémiai energiájának elektromos energiává való átalakítására kb. 220-550 °C hőmérsékleten.

19. Üzemanyagcella, amely elektródokat és olyan eszközt tartalmaz, amelyek legalább egy kémiai komponens jelenlétére érzékeny, egy reakció kémiai energiájának elektromos energiává való átalakítására kb. 175-550 °C hőmérsékleten, és az elektronszigetelő protonvezető nem tartalmaz savat a vezetőképesség fenntartása érdekében.

20. Elektromos energia előállítására szolgáló rendszer, amely üzemanyag reformálót és üzemanyagcellát tartalmaz, és az üzemanyagcella egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. 220-550 °C hőmérsékleten.

21. A 20. igénypont szerinti rendszer, *azzal jellemezve, hogy* az üzemanyag reformáló szintézisgáz generátor.

22. A 20. igénypont szerinti rendszer, *azzal jellemezve, hogy* az üzemanyag reformáló reformáló katalizátort tartalmaz az üzemanyagcellában és/vagy külső reformálót tartalmaz.

23. A 20. igénypont szerinti rendszer, amely továbbá vízgőzös szén-monoxid konvertáló reaktort tartalmaz.

24. A 23. igénypont szerinti rendszer, amely továbbá oxidációs egységet tartalmaz.

25. Elektromos energia előállítására szolgáló rendszer, amely üzemanyag reformálót és membrán-elektród együttest tartalmaz, a membrán-elektród együttes elektronszigetelő protonvezetőt tartalmaz, és a membrán-elektród együttes egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. 175-550 °C hőmérsékleten, és az elektronszigetelő protonvezető nem tartalmaz savat a vezetőképesség fenntartása érdekében.

26. A 25. igénypont szerinti rendszer, *azzal jellemezve, hogy* az üzemanyag reformáló szintézisgáz generátor.

27. A 25. igénypont szerinti rendszer, *azzal jellemezve, hogy* az üzemanyag reformáló reformáló katalizátort tartalmaz az üzemanyagcellában és/vagy külső reformálót tartalmaz.

28. A 25. igénypont szerinti rendszer, *azzal jellemezve, hogy* a szintézisgáz generátor hidrogén előállítására képes.

29. A 25. igénypont szerinti rendszer, amely továbbá vízgőzös szén-monoxid konvertáló reaktort tartalmaz.

30. A 29. igénypont szerinti rendszer, amely továbbá oxidációs egységet tartalmaz.

31. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti elektronszigetelő protonvezető, *azzal jellemezve, hogy* az elektronszigetelő protonvezető lehet $Ba_3Ca_{1,18}Nb_{1,82}O_{8,73}$-$H_2O$ (BCN 18); CsH_2PO_4 (CDP); $Sr[Zr_{0,9}Y_{0,1}]O_{3-\delta}$ (SZYO); polifoszfátos kompozit, amely tartalmaz 19,96 tömeg% NH_4^+-t 29,3 tömeg% P-t, 1,51 tömeg% Si-t; $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{0,9}Mg_{0,1}O_3$ (LSSM) vagy $BaCe_{0,9-x}Zr_xM_{0,1}O_{3-\delta}$, ahol M jelentése Gd vagy Wd és x=0-0,4 (BCZMO).

32. A 3. vagy 4. igénypont szerinti protonvezető kompozit membrán, amely továbbá fém-hidrid hordozót tartalmaz.

33. A 32. igénypont szerinti protonvezető kompozit membrán, *azzal jellemezve, hogy* a fém-hidrid lehet Pd, Pd-ötvözet, V/Ni/Ti, V/Ni, V/Ti, PdAg, PdCu, Ti, $LaNi_5$, TiFe vagy CrV_2.

34. Az 5., 6. vagy 7. igénypont szerinti membrán-elektród együttes, amely továbbá anódot és katódot tartalmaz.

35. A 34. igénypont szerinti membrán-elektród együttes, *azzal jellemezve, hogy* az anód és/vagy a katód nemesfémet és/vagy nem nemes fémet tartalmaz.

36. A 34. igénypont szerinti membrán-elektród együttes, *azzal jellemezve, hogy* az anód és/vagy a katód tartalmaz egy réteget, amely lehetővé teszi egy gáz diffúzióját és az elektronvezetést.

37. A 36. igénypont szerinti membrán-elektród együttes, *azzal jellemezve, hogy* a réteg lehet szénszövet vagy fémszövet.

38. Eljárás egy reakció kémiai energiájának elektromos energiává való átalakítására, *azzal jellemezve, hogy* elektronszigetelő protonvezetőt kémiai komponenssel hozunk érintkezésbe kb. 220-550 °C hőmérsékleten, és elektromotoros erőt (eme) hozunk létre az elektronszigetelő protonvezetőn.

39. A 38. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve, hogy* továbbá az elektronszigetelő protonvezetőt oxidánssal hozzuk érintkezésbe.

40. A 38. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve, hogy* továbbá a kémiai komponenst egy másik kémiai komponens reformálásával állítjuk elő.

41. Eljárás egy reakció kémiai energiájának elektromos energiává való átalakítására, *azzal jellemezve, hogy* elektronszigetelő protonvezetőt kémiai komponenssel hozunk érintkezésbe kb. 175-550 °C hőmérsékleten, és elektromotoros erőt (eme) hozunk létre az elektronszigetelő protonvezetőn, valamint az elektronszigetelő protonvezető nem tartalmaz savat a vezetőképesség fenntartása érdekében.

42. A 41. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve, hogy* továbbá az elektronszigetelő protonvezetőt oxidánssal hozzuk érintkezésbe.

43. A 41. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve, hogy* továbbá a kémiai komponenst egy másik kémiai komponens reformálásával állítjuk elő.

44. Membrán-elektród együttes elektronszigetelő protonvezetője, amely egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. X-Y °C hőmérsékleten, ahol Y nagyobb, mint X, és X és Y lehet 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530 vagy 540.

45. Membrán-elektród együttes elektronszigetelő protonvezetője, amely egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. X-Y °C hőmérsékleten, ahol Y nagyobb, mint X, és X és Y lehet 175, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530 vagy 540, és az elektronszigetelő protonvezető savat nem tartalmazó folyékony fázist tartalmaz.

46. Protonvezető kompozit membrán, amely egy membrán-elektród együttes elektronszigetelő protonvezetőjét tartalmazza, amely egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. X-Y °C hőmérsékleten, ahol Y nagyobb, mint X, és X és Y lehet 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530 vagy 540.

47. Protonvezető kompozit membrán, amely egy membrán-elektród együttes elektronszigetelő protonvezetőjét tartalmazza, amely egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. X-Y °C hőmérsékleten, ahol Y nagyobb, mint X, és X és Y lehet 175, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530 vagy 540, és az elektronszigetelő protonvezető nem tartalmaz savat a vezetőképesség fenntartása érdekében.

48. Membrán-elektród együttes, amely elektronszigetelő protonvezetőt tartalmaz, és egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. X-Y °C hőmérsékleten, ahol Y nagyobb, mint X, és X és Y lehet 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530 vagy 540.

49. Membrán-elektród együttes, amely elektronszigetelő protonvezetőt tartalmaz, és egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. X-Y °C hőmérsékleten, ahol Y nagyobb, mint X, és X és Y lehet 175, 180, 190, 200, 210, 220,

230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530 vagy 540, és a membrán-elektród együttes nem tartalmaz savat a vezetőképesség fenntartása érdekében.

50. Elektronszigetelő protonvezetőt tartalmazó üzemanyagcella, amely egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. X-Y °C hőmérsékleten, ahol Y nagyobb, mint X, és X és Y lehet 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530 vagy 540.

51. Elektronszigetelő protonvezetőt tartalmazó üzemanyagcella, amely egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. X-Y °C hőmérsékleten, ahol Y nagyobb, mint X, és X és Y lehet 175, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530 vagy 540, és az elektronszigetelő protonvezető nem tartalmaz savat a vezetőképesség fenntartása érdekében.

52. Üzemanyagcella, amely elektródokat és olyan eszközt tartalmaz, amely legalább egy kémiai komponens jelenlétére érzékeny, egy reakció kémiai energiájának elektromos energiává való átalakítására kb. X-Y °C hőmérsékleten, ahol Y nagyobb, mint X, és X és Y lehet 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530 vagy 540.

53. Üzemanyagcella, amely elektródokat és olyan eszközt tartalmaz, amely legalább egy kémiai komponens jelenlétére érzé-

keny, egy reakció kémiai energiájának elektromos energiává való átalakítására kb. X-Y °C hőmérsékleten, ahol Y nagyobb, mint X, és X és Y lehet 175, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530 vagy 540, és az elektronszigetelő protonvezető nem tartalmaz savat a vezetőképesség fenntartása érdekében.

54. Elektromos energia előállítására szolgáló rendszer, amely üzemanyag reformálót és üzemanyagcellát tartalmaz, az üzemanyagcella egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. X-Y °C hőmérsékleten, ahol Y nagyobb, mint X, és X és Y lehet 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530 vagy 540.

55. Elektromos energia előállítására szolgáló rendszer, amely üzemanyag reformálót és membrán-elektród együttest tartalmaz, a membrán-elektród együttes elektronszigetelő protonvezetőt tartalmaz, és a membrán-elektród együttes egy reakció kémiai energiáját képes elektromos energiává átalakítani kb. X-Y °C hőmérsékleten, ahol Y nagyobb, mint X, és X és Y lehet 175, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530 vagy 540, és az elektronszigetelő protonvezető nem tartalmaz savat a vezetőképesség fenntartása érdekében.

56. Eljárás egy reakció kémiai energiájának elektromos energiává való átalakítására, *azzal jellemezve, hogy* elektronszige-

telő protonvezetőt kémiai komponenssel hozunk érintkezésbe kb. X-Y °C hőmérsékleten, ahol Y nagyobb, mint X, és X és Y lehet 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530 vagy 540.

57. Eljárás egy reakció kémiai energiájának elektromos energiává való átalakítására, *azzal jellemezve, hogy* elektronszigetelő protonvezetőt kémiai komponenssel hozunk érintkezésbe kb. X-Y °C hőmérsékleten, ahol Y nagyobb, mint X, és X és Y lehet 175, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530 vagy 540, és az elektronszigetelő protonvezető nem tartalmaz savat a vezetőképesség fenntartása érdekében.

58. Az 5., 6. vagy 7. igénypont szerinti membrán-elektród együttes, *azzal jellemezve, hogy* a membrán-elektród együttes fajlagos felületi ellenállása a kb. 0,01-100 ohm·cm^2 tartományba esik.

59. A 9. vagy 14. igénypont szerinti üzemanyagcella, *azzal jellemezve, hogy* a membrán-elektród együttes fajlagos felületi ellenállása kb. 0,01-100 ohm·cm^2 tartományba esik.

60. A 9. igénypont szerinti üzemanyagcella, *azzal jellemezve, hogy* a membrán-elektród együttes kb. 175 mikron vastag anyag fajlagos felületi ellenállásával rendelkezik, és protonvezetőképessége az 1. ábra sávjába esik.

61. A 14. igénypont szerinti üzemanyagcella, *azzal jellemezve, hogy* a membrán-elektród együttes kb. 175 mikron vastag anyag

fajlagos felületi ellenállásával rendelkezik és protonvezető-képessége a 2. ábra sávjába esik.

62. A 20. igénypont szerinti rendszer, *azzal jellemezve, hogy* a szintézisgáz generátor hidrogén előállítására képes.

2005. 06. 30.

A meghatalmazott:

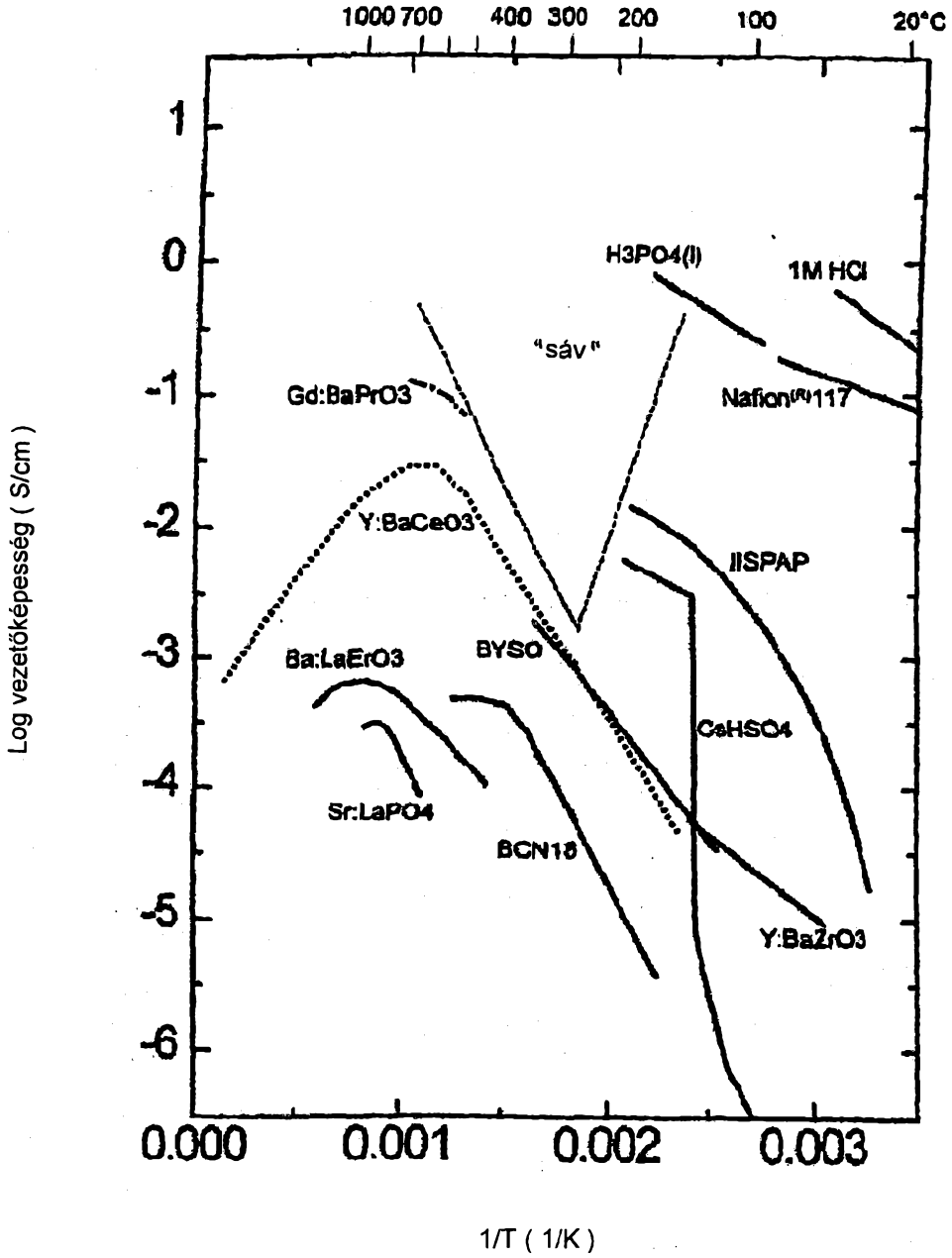
Derzsi Katalin
szabadalmi ügyvivő
az S.B.G. & K. Szabadalmi Ügyvivői Iroda
tagja
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.
Telefon: 461-1000 Fax: 461-1099

P0300771

A2

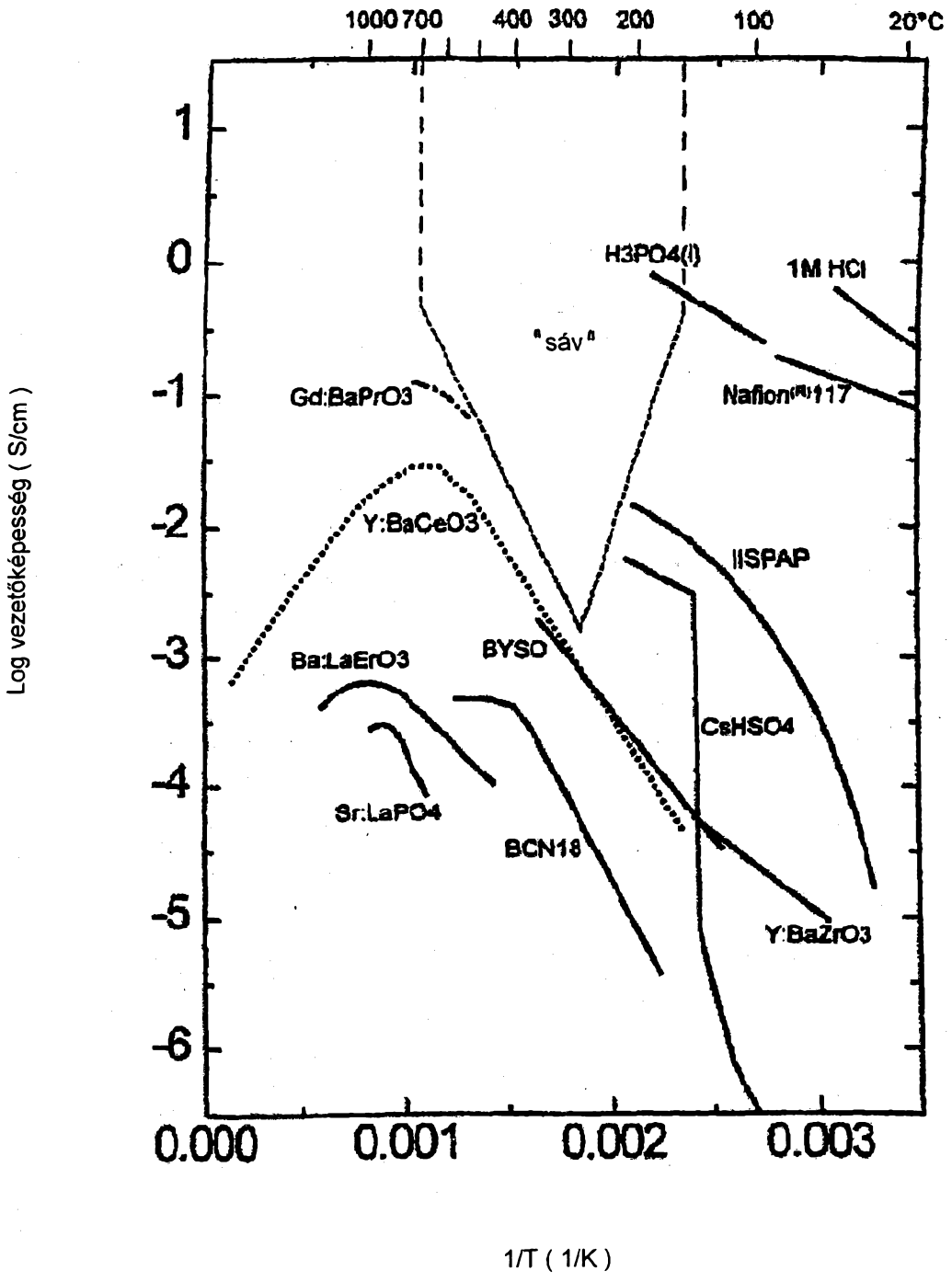
KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

1. Ábra

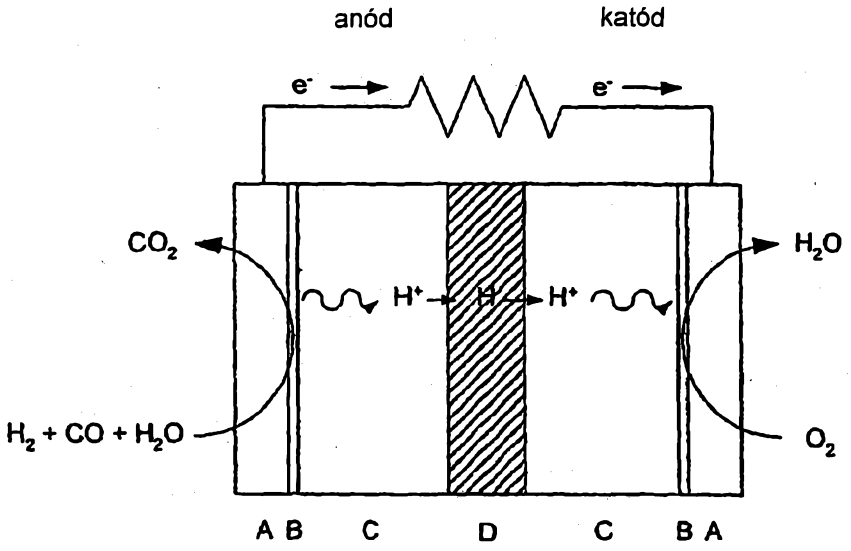


2005. 06. 30.

2. Ábra

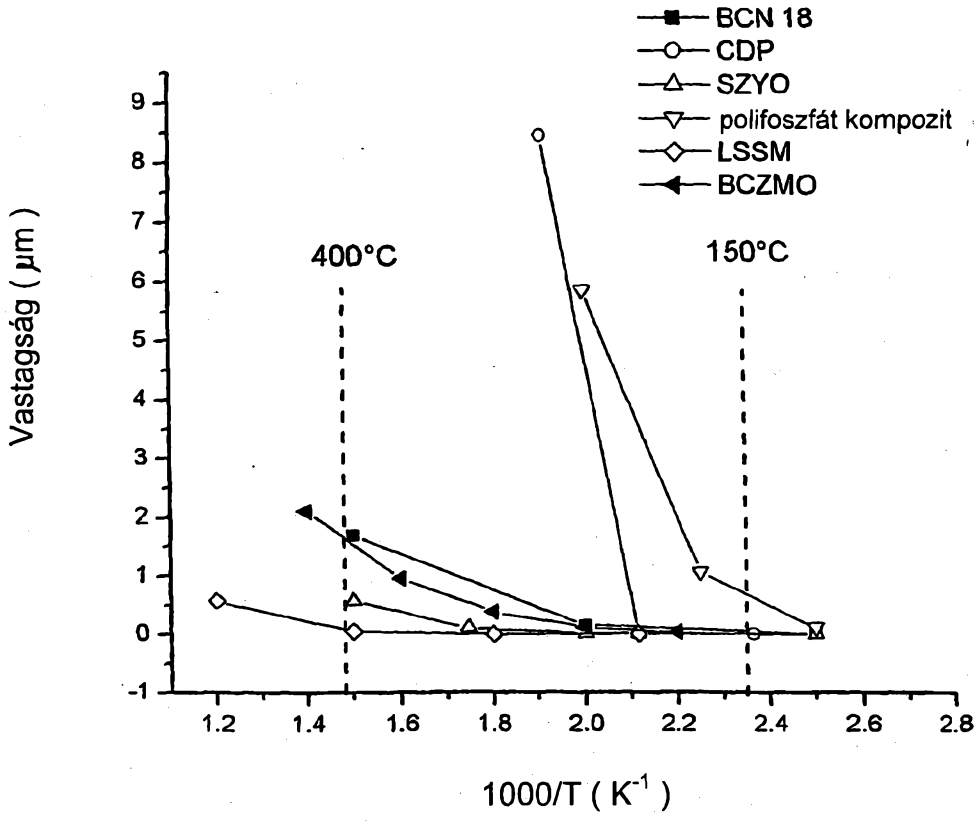

1000 700 400 300 200 100 20°C
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
0.000
0.001
0.002
0.003
H3PO4(l)
1M HCl
"sáv"
Gd:BaPrO3
Nafion(R)117
Y:BaCeO3
IISPAP
Ba:LaErO3
BYSO
CsHSO4
Sr:LaPO4
BCN18
Y:BaZrO3
Log vezetőképesség (S/cm)
1/T (1/K)

3. Ábra

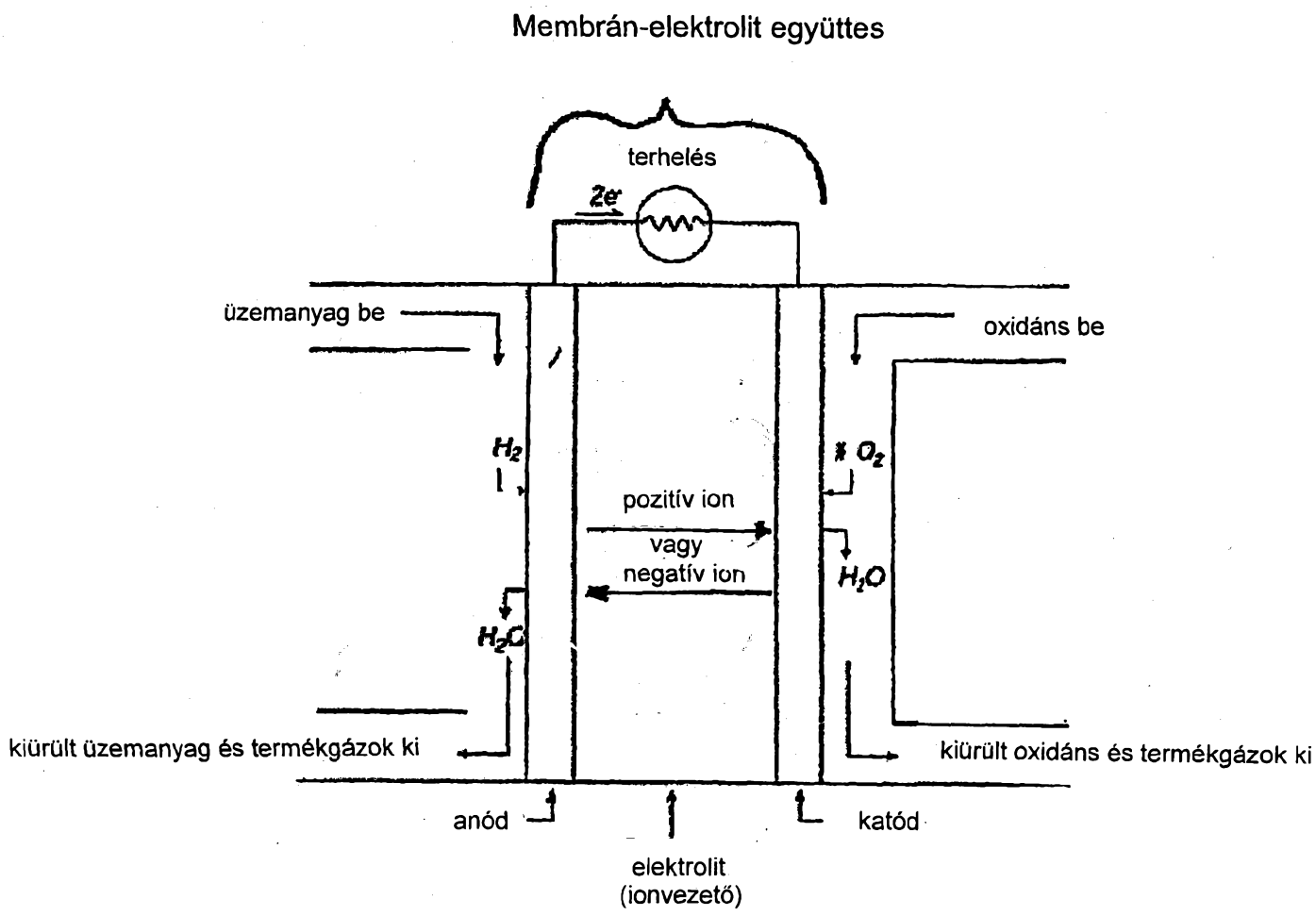


A: porózus gázdiffúziós elektród
B: elektrokatalizátor réteg
C: protonáteresztő, elektronszigetelő réteg
D: palládiummembrán

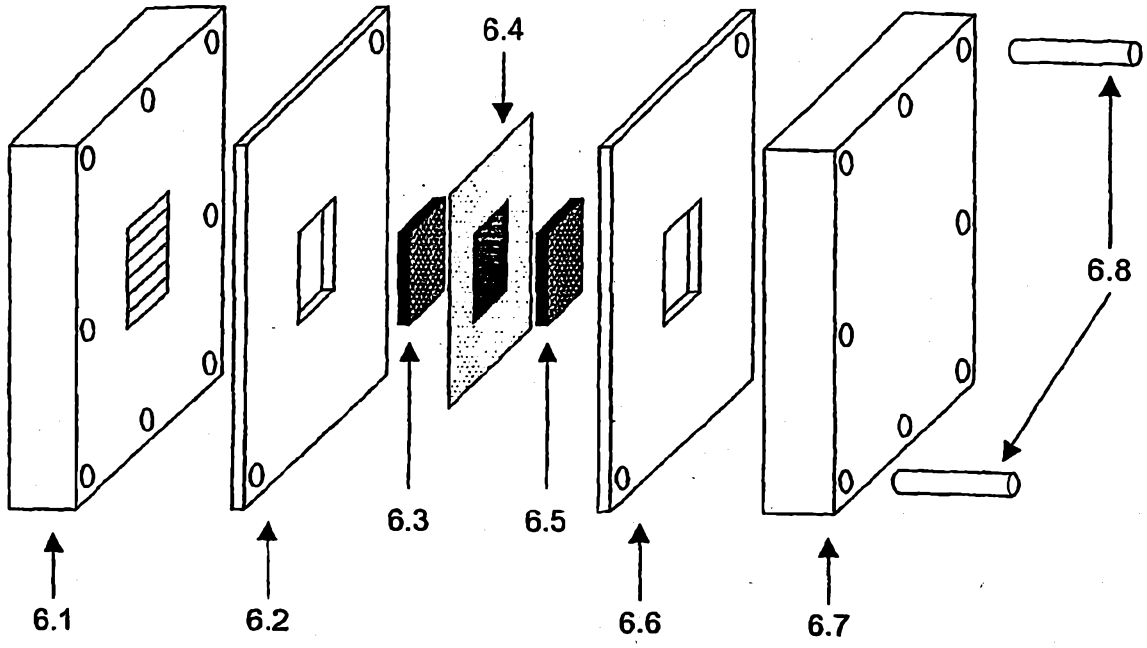
4. Ábra


BCN 18
CDP
SZYO
polifoszfát kompozit
LSSM
BCZMO
400°C
150°C
Vastagság (µm)
1000/T (K-1)
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0
2.2
2.4
2.6
2.8

5.Ábra

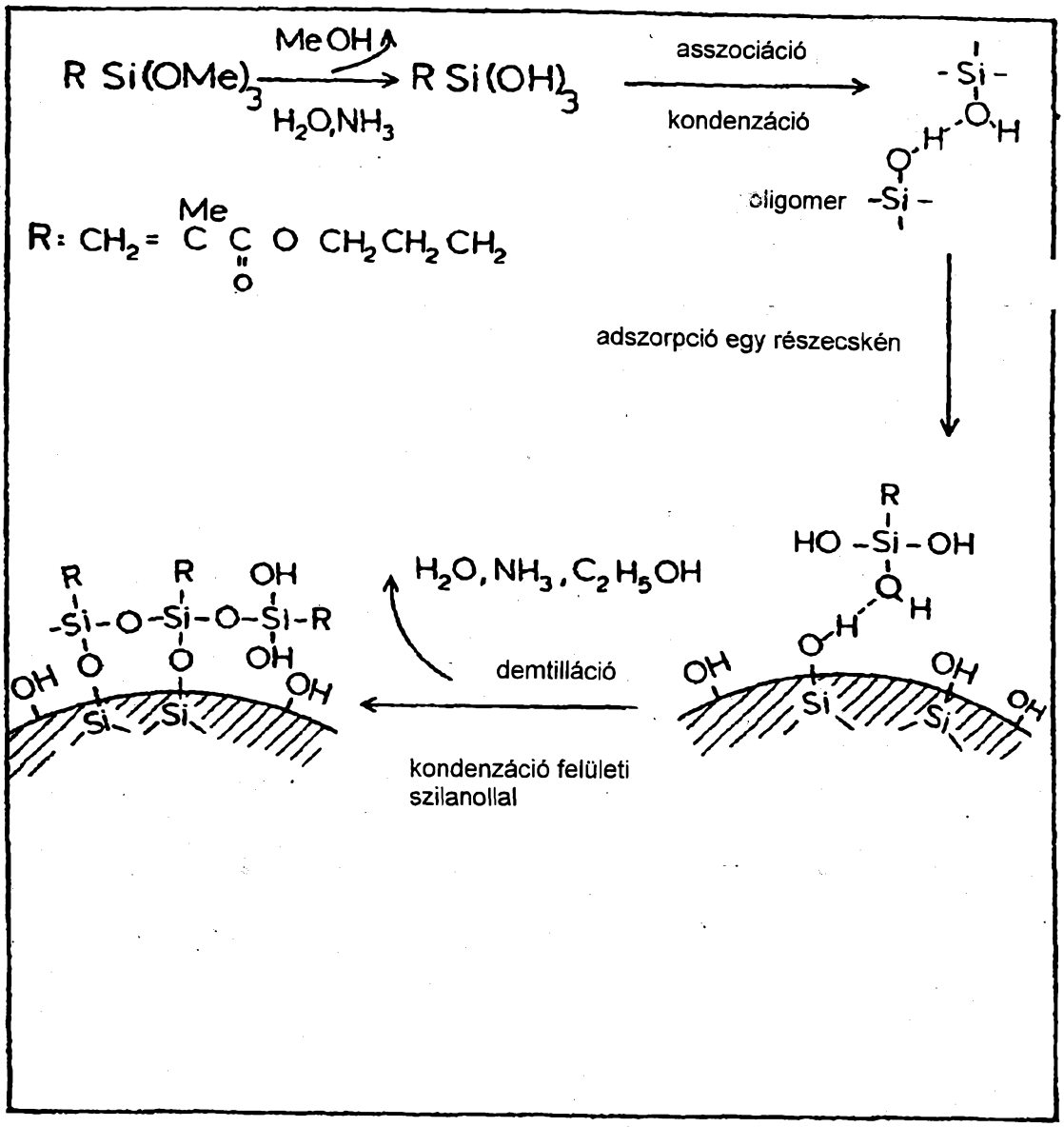

Membrán-elektrolit együttes
terhelés
2e⁻
üzemanyag be
oxidáns be
H₂
½ O₂
pozitív ion
vagy
negatív ion
H₂O
H₂O
kiürült üzemanyag és termékgázok ki
kiürült oxidáns és termékgázok ki
anód
katód
elektrolit
(ionvezető)

6.Ábra

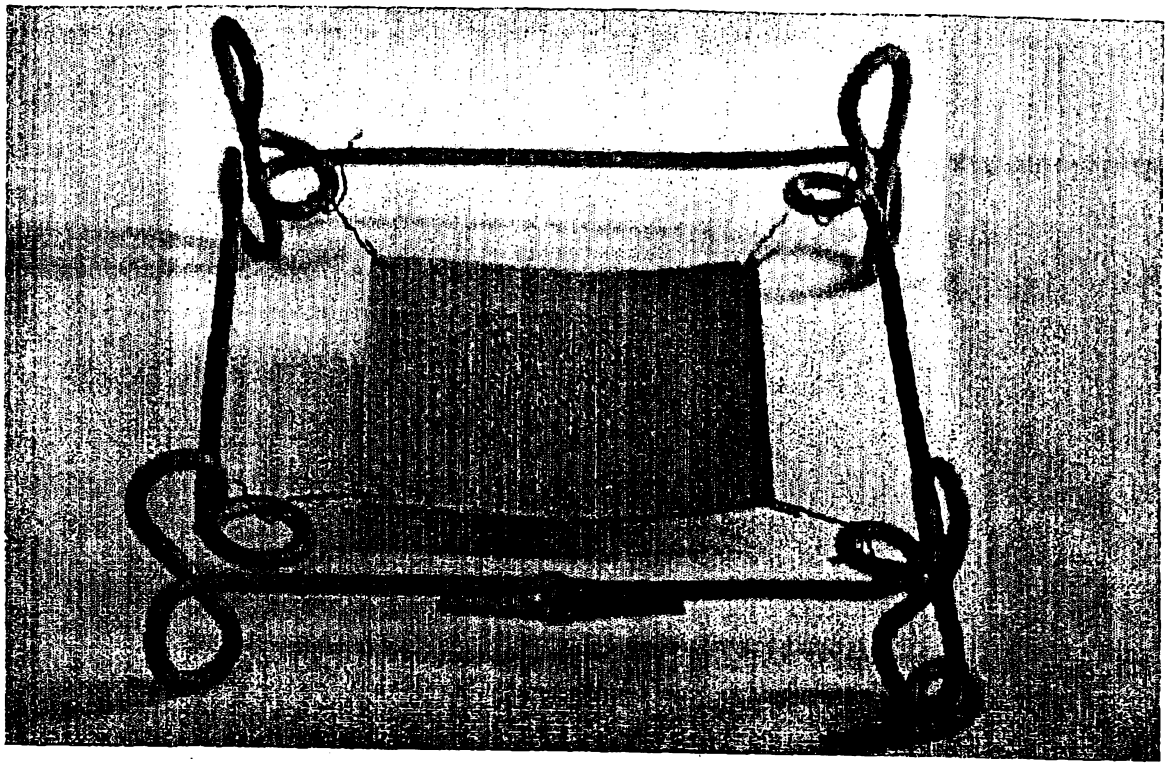


6.1 Grafitblokk anódos áramlási térrel
6.2 PTFE- alátét
6.3 Anód: katalizált gázdiffúziós réteg (szénszövet)
6.4 Protonvezető kompozit membrán, amely elektronszigetelő protonvezetőt tartalmaz (vonalkázott rész), melyet fém-hibrid, vagyis Pd-fólia hordoz (pontozott rész)
6.5 Katód: katalizált gázdiffúziós réteg (szénszövet)
6.6 PTFE-alátét
6.7 Grafitblokk katódos áramlási térrel
6.8 Pozicionáló csapok

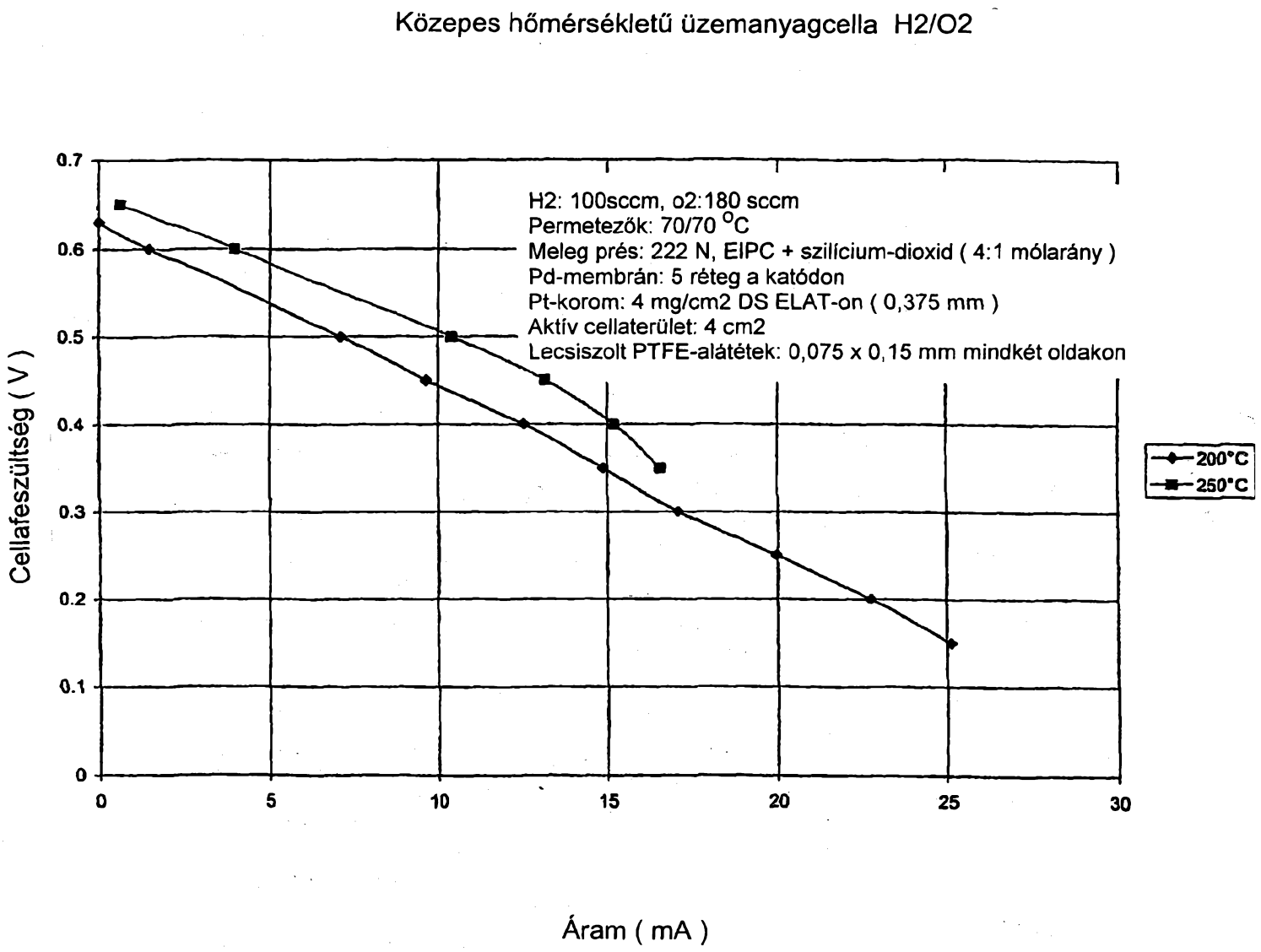
7. Ábra


R Si(OMe)3
MeOH
H2O,NH3
R Si(OH)3
asszociáció
kondenzáció
oligomer
R: CH2 = C(Me) C(=O) O CH2CH2CH2
adszorpció egy részecskén
H2O, NH3, C2H5OH
demtilláció
kondenzáció felületi szilanollal

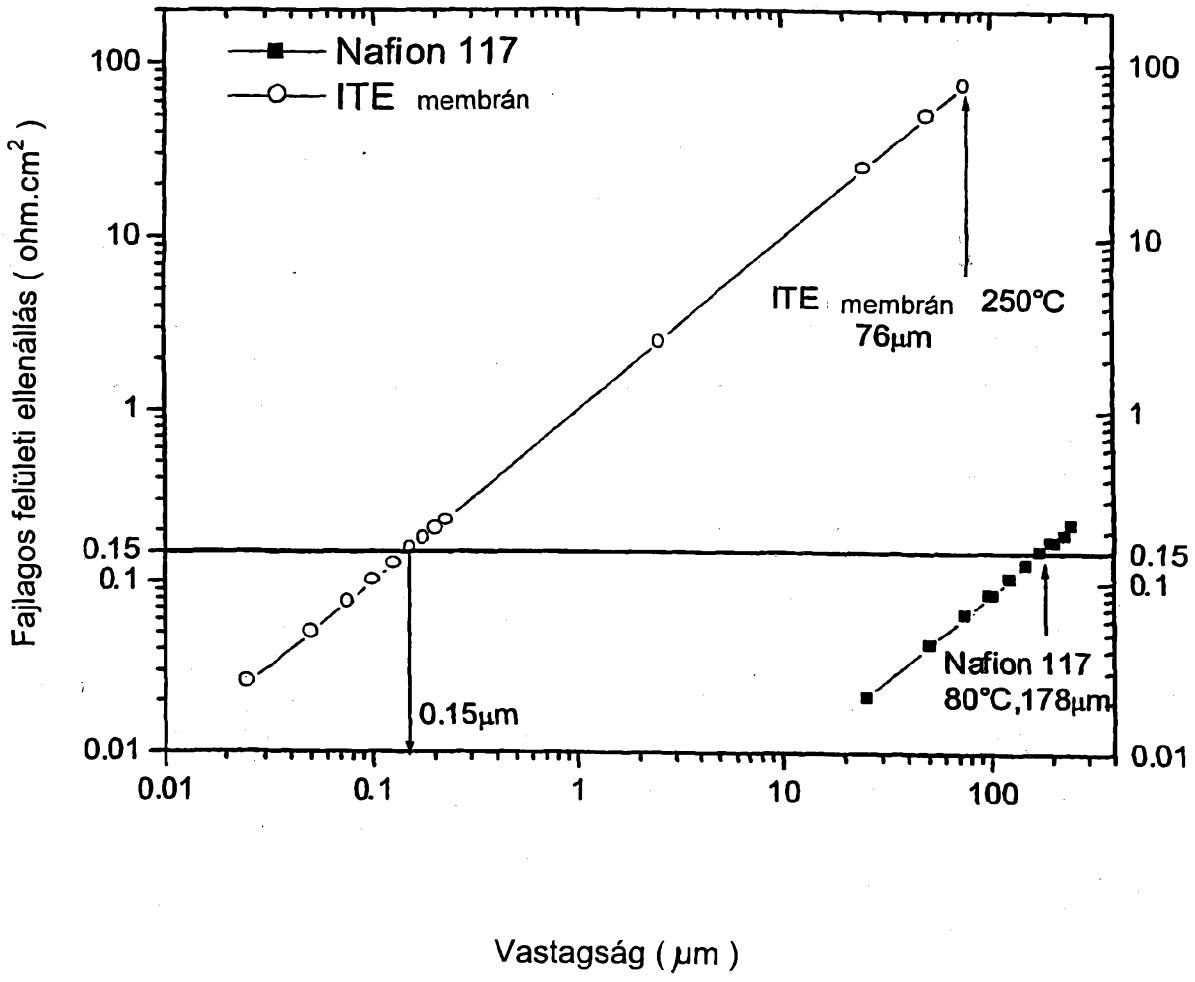
8. Ábra



9. Ábra

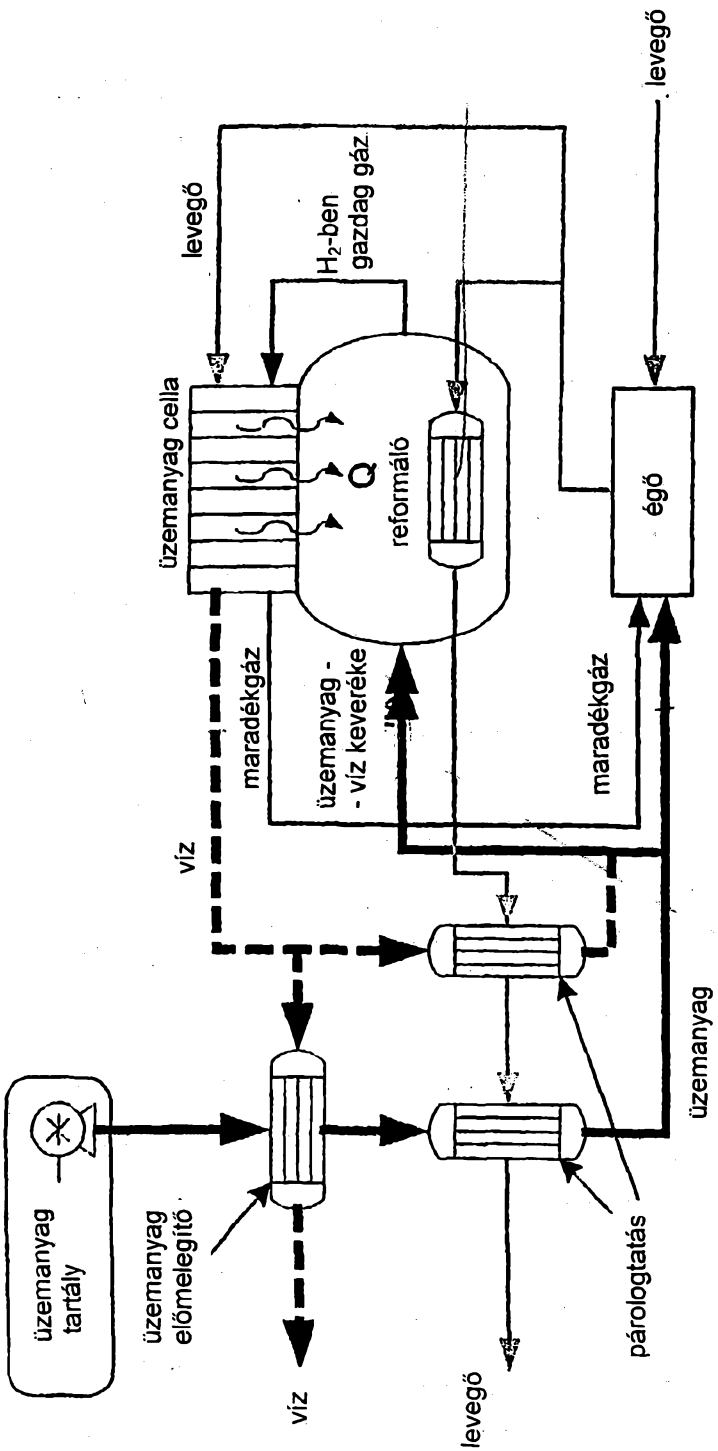

Közepes hőmérsékletű üzemanyagcella H2/O2
H2: 100sccm, o2:180 sccm
Permetezők: 70/70 °C
Meleg prés: 222 N, EIPC + szilícium-dioxid (4:1 mólarány)
Pd-membrán: 5 réteg a katódon
Pt-korom: 4 mg/cm2 DS ELAT-on (0,375 mm)
Aktív cellaterület: 4 cm2
Lecsiszolt PTFE-alátétek: 0,075 x 0,15 mm mindkét oldakon
Cellafeszültség (V)
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0
5
10
15
20
25
30
200°C
250°C
Áram (mA)

10. Ábra

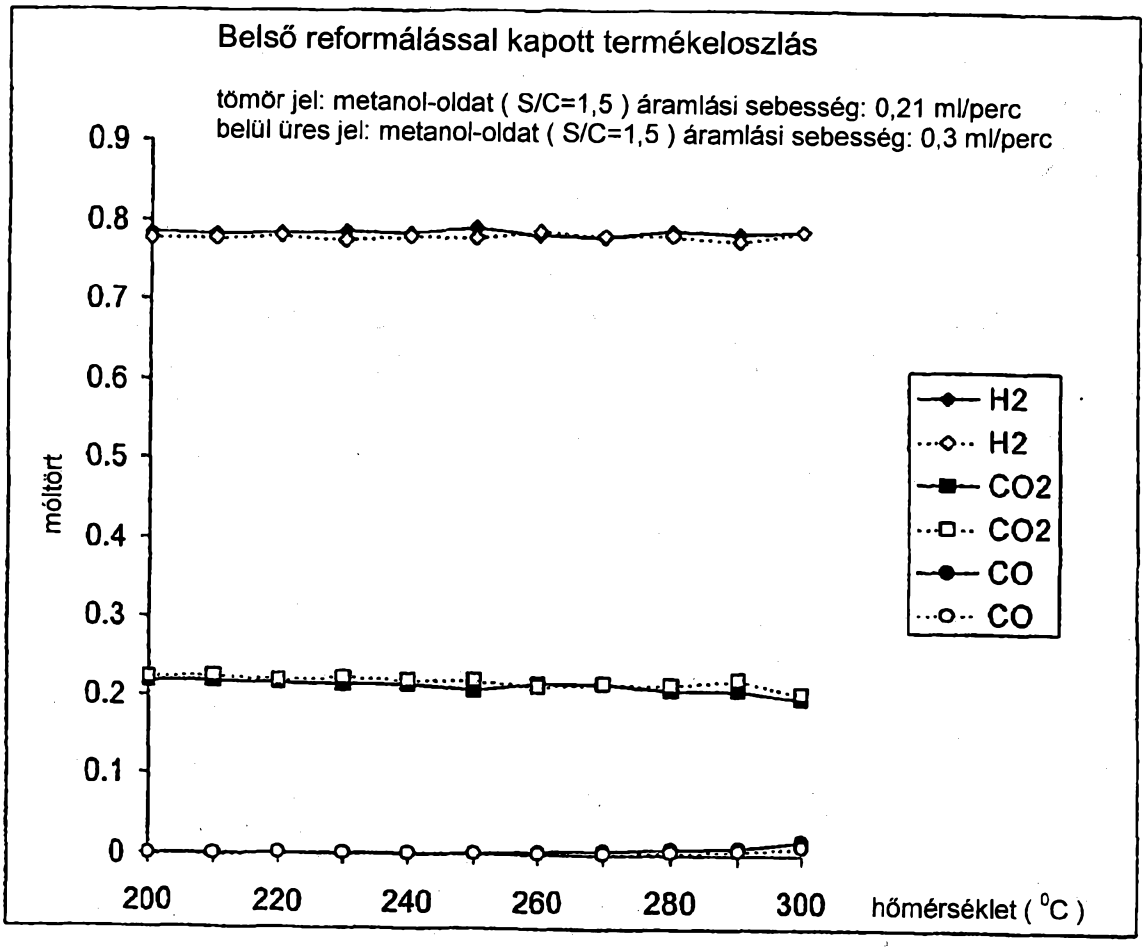

Nafion 117
ITE membrán
ITE membrán 250°C
76µm
0.15µm
Nafion 117
80°C,178µm
Fajlagos felületi ellenállás (ohm.cm^2)
Vastagság (µm)
100
10
1
0.15
0.1
0.01
0.01
0.1
1
10
100

11.Ábra

Részleges reformálású üzemanyagcella-rendszer



12.Ábra


Belső reformálással kapott termékeloszlás
tömör jel: metanol-oldat (S/C=1,5) áramlási sebesség: 0,21 ml/perc
belül üres jel: metanol-oldat (S/C=1,5) áramlási sebesség: 0,3 ml/perc
móltört
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
200
220
240
260
280
300
hőmérséklet (°C)
H2
H2
CO2
CO2
CO
CO