

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

**2003 - 346**

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **22.06.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **31.07.2000 31.10.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/222128 2000/144208**

(33) Země priority: **US US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.09.2003**  
(Věstník č. 9/2003)

(86) PCT číslo: **PCT/US01/20032**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO02/011226**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

**H 01 M 8/10**

(71) Přihlašovatel:

NUVANT SYSTEMS, INC., Chicago, IL, US;

(72) Původce:

Smotkin Eugene, Chicago, IL, US;

(74) Zástupce:

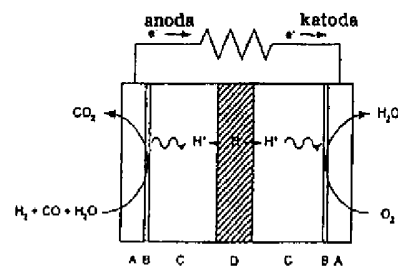
PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1273, Praha 4,  
14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Membrána propustná pro vodík pro použití u  
palivových článků a soustava palivového článku s  
částečným reformátem, mající reformující  
katalyzátory v anodovém prostoru palivového  
článku**

(57) Anotace:

Elektronově izolační protonový vodič (C) je přilepen nebo nanesen jako film na protony propouštějící materiál (D) s hustou fází, v takové tloušťce, aby kombinace C/D měla protonovou vodivost ve výhodném středním rozsahu teplot 175 - 550 °C. Kombinace C/D je začleněna do soustavy membránové elektrody (MEA) s vysokoteplotním elektrolytem, která je začleněna do palivového článku, který může pracovat v tomto středně teplotním rozsahu. Palivový článek je na druhou stranu začleněn do soustavy palivového článku, která má reformátor paliva v průtočném poli směsi paliva, vstupující do palivového článku nebo do soustavy, u které se palivo přivádí do palivového článku z externího reformátoru.



Membrána propustná pro vodík pro použití u palivových článků a soustava palivového článku s částečným reformátem, mající reformující katalyzátory v anodovém prostoru palivového článku

### Příbuzné přihlášky

V této přihlášce se uplatňuje priorita z prozatímní přihlášky č. 60/222 128 podané 31. července 2000 o názvu: "Partial Reformate Fuel Cell" a prozatímní přihlášky č. 60/244 208 podané 31. října 2000 o názvu "A Proton Exchange Membrana, A Partial Reformate Fuel Cell, And A Partial Reformate Fuel Cell System With A Reformer In The Flow Field," na které jsou zde uvedeny odkazy.

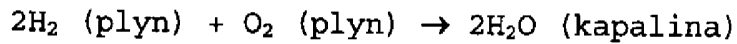
### Oblast techniky

Předložený vynález se týká systému složeného elektrolytu pro použití buď jako samostatného palivového článku se střední teplotou nebo v systémech palivových článků s katalyzátory reformujícími metanol uvnitř anodovém prostoru. Složený elektrolytický systém obsahuje nosnou fólii nebo pletivo z hydridu kovu, které jsou nesené elektronově izolovanými protonovými vodiči na jedné nebo obou stranách nosné fólie.

### Dosavadní stav techniky

Palivové články jsou elektrochemická zařízení, která přeměňují chemickou energii reakce přímo na elektrickou energii. Chemická energie je rozdíl mezi výchozími chemikáliemi a energií vyrobených chemikálií. Reakce je proces, při kterém se chemikálie přeměňují z výchozích chemikálií na chemikálie produktu, přičemž se zachovává stejná celková hmota. V palivových člancích, reakce na anodě je oxidační reakce a reakce na katodě je redukční reakce. Oxidační reakce zahrnuje ztrátu elektronů, zatímco získávání

elektronů je redukční reakce. Palivový článek je galvanický článek. Galvanický článek je zařízení pro získávání energie z reakce jako elektrické práce. Maximální elektrická práce se rovná přeměně ve volnou energii, která nastává v průběhu reakce. Například, standardní volná energie reakce



je změna ve volnou energii, když dva moly čistého vodíku při 1 baru reagují s 1 molem čistého kyslíkového plynu při 1 baru, aby se vyrobila kapalná voda o stejném tlaku. Standardní změna volné energie pro tuto reakci je -474,26 kilojoulů. To je kolik energie je k dispozici pro neexpanzní práci, která zahrnuje elektrickou práci. Kapalina je kondenzovaná fáze. Změna volné energie pro reakci palivového článku jako je vytvoření vody z vodíku a kyslíku je vztažena k potenciálu článku podle následující reakce:

$$\Delta G = nFE$$

kde  $n$  je množství elektronů (v molech) přenesených mezi elektrodami, když nastane stechiometrická reakce.  $F$  je Faradayova konstanta 96500 coulombů na mol a  $E$  je napětí článku. Elektrická práce, která se provede když dráhy náboje z anody na katodu se rovná součinu napětí článku a hnacího proudu násobeného odtaženým proudem.

Baterie je zařízení pro uskladnění energie. Maximální energie, která je k dispozici je dána množstvím chemické reakční složky uskladněné v baterii jako takové. Baterie přestane vyrábět elektrickou energii když jsou chemické reakční složky spotřebovány (tj. vyprázdněny). V sekundární baterii, znovu nabití regeneruje reakční složky, čímž se dodá energie do baterie z externího

zdroje. Palivový článek je na druhé straně zařízení pro přeměnu energie, které teoreticky má schopnost vyrábět elektrickou energii po tak dlouhou dobu, dokud se palivo a oxidační činidlo přivádí na elektrody. Ve skutečnosti, odbourávání, primární koroze, nesprávná činnost součástí omezuje praktickou provozní životnost palivových článků.

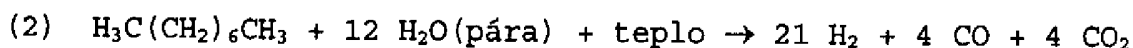
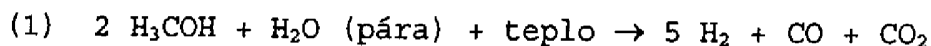
Palivové články vytvářejí energii pro kosmickou dopravu (raketoplány) po pár desetiletí. Avšak palivo používané v palivových člancích užívaných v raketoplánech je čistý, kapalný vodík.

V běžných palivových člancích je elektrolyt katalyzován na obou lícních plochách dvourozměrné membrány. Jedna lícní plocha je anodová strana, kde se palivo oxiduje a opačná lícní plocha je katodová strana, kde se kyslík redukuje. U palivových článků s polymerním elektrolytem se tento třívrstvý systém obvykle označuje jako membránová elektrodová soustava (MEA). Tři vrstvy je polymerní elektrolyt vložený mezi dvě katalytické vrstvy.

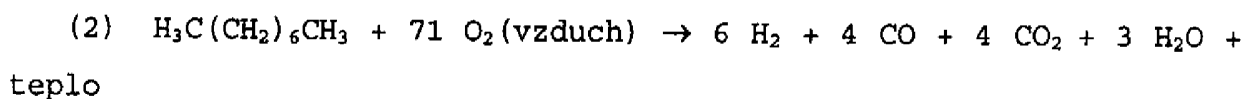
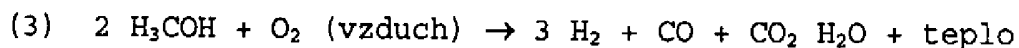
Benzin, nafta, metan a alkoholy nemají přiměřenou elektrochemickou aktivitu, aby mohly být použity přímo u dosud známých palivových článků s polymerním elektrolytem (PEFC) pro vysoko energetická použití. Je potřeba použít katalyticko-chemický palivový procesor pro přeměnu těchto paliv na palivové plyny bohaté na vodík. Palivový procesor pro automobilové motory s palivovým článkem musí být schopen nastartovat velice rychle, potom rychle odebírat energii a pracovat účinně přes široký rozsah konverzních rychlostí. Konverze paliva také potřebuje být v podstatě dokonalá přes celý rozsah zatížení. Hladina kysličníku uhelnatého ve zpracovávaném palivu, vstupujícího do šachty musí být velmi nízká, aby se zabránilo otrávení anodových katalyzátorů.

Chemické reakce, které ovlivňují konstrukci palivového procesoru pro dvě alternativní reakce, použité v prvním kroku pro konverzi metanolu, tj.  $\text{H}_3\text{COH}$  nebo benzinu (např.  $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ ), jsou uvedeny dále:

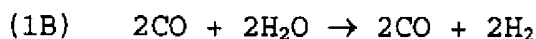
#### Vytvoření páry



#### Částečná oxidace



Reakce parního štěpení (parního reformování) popsané ve shora uvedených rovnicích potřebují katalyzátor. Katalyzátory jsou zahrnuty do katalytického-chemického-palivového procesoru. Pro účely této patentové přihlášky, reformující katalyzátor je každý katalyzátor, který zvyšuje rychlost tvoření vodíku. Ten bude obsahovat katalyzátory pro konverzi vodního plynu, které konvertují CO a vodu na vodík a  $\text{CO}_2$ . Reakci (1) lze považovat za kombinaci krakování metanolu a konverze vodního plynu. Reakci (1) lze rozložit na (1A) a (1B).



Avšak u systémů v praxi, se druhá reakce nedokončí. To je proč není "reformní" palivo kontaminováno CO. Jak (1A) tak (1B) vyžadují katalyzátory. (1A) je krakovací reakce metanolu, zatímco (1B) je konverzní reakce vodního plynu. Proto se pro konverzi

metanolu na vodík, katalyzátory které aktivují krakovací reakci, katalyzátory konverze vodního plynu nebo katalyzátory s dvojitou funkcí, které umožňují obě reakce, všechny označují jako reformující katalyzátory. Tyto katalyzátory mohou být začleněny do samostatného reaktoru mimo palivový článek nebo mohou být začleněny do palivového článku jako takového. Když je katalyzátor začleněn do palivového článku, označujeme to jako interní reformování. Reaktor nebo sada reaktorů, které chemicky přeměňují palivo na vodík se také nazývají Syngas generátor reaktoru. Vždycky vznikají vedlejší produkty včetně  $\text{CO}_2$  a  $\text{CO}$ . Jiné vedlejší produkty mohou být rovněž vyráběny.

Obsah  $\text{H}_2$  v reformovaném metanolu nebo benzínu je asi 0,189 kg nebo 0,430 kg  $\text{H}_2/\text{kg}$  paliva. Reformní proces dává  $\text{H}_2$  zředěný  $\text{CO}_2$  a nízké hladiny  $\text{CO}$ . V rozsahu pracovních teplot ( $T$ ) palivových článků s polymerním elektrolytem, reformát před konverzí vodního plynu (WGS) a přednostní oxidační (PROX) reaktor obsahuje  $\text{CO}$  na úrovni ppm, což je postačující pro zastavení katalyzátoru z Pt slitiny. Výtěžek WGS obsahuje asi 1 %  $\text{CO}$ , což je stále postačující pro zastavení anody. Jednotka PROX se používá pro další redukci obsahu  $\text{CO}$  na toleranční limit asi 10-ppm typického anodového katalyzátoru (PtRu). Vývoj anod které snášejí  $\text{CO}$ , odstraňuje potřebu jednotek PROX a WGS. Dnes neexistují anodové katalyzátory, které by mohly snášet 1% obsah  $\text{CO}$  výstupu z WGS reaktoru při provozní teplotě palivového článku s polymerním elektrolytem. Nejvíce obvykle používaný anodový katalyzátor je uhlík na nosiči PtRu. Byly zkoumány i alternativy jako je PtMo, avšak otázka stability s PtMo vyžaduje výzkum. Proto hledání lepšího katalyzátoru by se mělo rozšířit na výzkum elektrolytických systémů pro vyšší teploty (HTE). Palivové články s kyselinou fosforečnou (PAFC) nevyžadují jednotku PROX, protože pracují při 200 °C. I když  $\text{CO}$  není palivo

při 200 °C, není to jed. Avšak PACF trpí problémy koroze spojenými s elektrolytem z kyseliny fosforečné.

Existují ještě další důvody pro zvyšování FC pracovní teploty i při použití  $H_2$ . Při vysokých účinnostech (vysokonapěťové články), polarizace na anodě by mohla být méně než 30 mV, posud je napětí článku stovky mV z termodynamické hodnoty z důvodů polarizace katody (nebo ztrát na katodě). Redukční kinetiky čtyř elektronového kyslíku by se podstatně zlepšily, kdyby se vyvinuly vysokoteplotní elektrolytické systémy. Proto jsou dva klíčové důvody pro vývoj vysokoteplotních elektrolytických systémů (1) zmírnění otrávení CO a (2) zlepšení kinetiky redukce  $O_2$ . Vysoké teploty systémů elektrolytu by podstatně snížily objem systému palivový procesor/FC (PROX jednotka by mohla být vypuštěna a mohla by se zmenšit velikost reformátoru vodního plynu nebo by mohl být možná i vyloučen). Úspěšný vývoj vysokoteplotních elektrolytů by mohl poskytnout uvolnění požadavků na výkon palivových reformátorů. Použití takových soustav membránových elektrolytů (MEA) i při vyšší teplotě by mělo mimořádný vliv na konstrukci kompaktních systémů pro přenosnou, přepravní a stacionární energii.

Protonové vodiče v pevném stavu jsou kandidáti do snímačů, baterií, palivových článků, elektrolyzérů atd. Stručný přehled typů a principů protonových vodičů v tuhém stavu a teplotních závislostech těchto vodičů je uvedeno v publikaci Norby: Solid-state prototypic conductors: principles, properties, progress and prospects," Solid State Ionics, 125, str. 1 až 11 (1999), která je zde uvedena v odkazech. Norby uvádí v anotaci, že je "velmi potřebné vyvíjet elektrody pro vysoko a středně teplotní protonové vodiče." Shora zmíněné vydání Solid State Ionics je z jednání 9. Mezinárodní konference o protonových vodičích v pevném stavu.

Jednání obsahuje přes 50 článků o protonových vodičích v pevném stavu.

Dosud známé palivové články s polymerním elektrolytem obvykle používají vodivé polymery jako elektrolytickou membránu v MEA. Známé polymery vodící protony jsou nízkoteplotní vodiče, pracující pod 100 °C. Na druhou stranu, střední a vysokoteplotní protonové vodiče pracují v teplotních rozsazích 100 až 650 °C a resp. 650 °C a více.

MEA je jádro palivového článku. Polymery vodící protony se používají jako elektrolyt v PEFC. Nafion™ je příklad polymeru, vodícího protony. I když elektrolyty pro palivové články jsou nutně vodiče protonů, nevodí elektrony (tj. jsou elektronové izolátory). Tento Nafion je příklad elektronově izolačního protonového vodiče. EIPC je materiál, který vede protony nebo vodík, ale nevede elektrony. PEFC obvykle pracují při teplotách pod 100 °C. Horní hranice je dána vlastnostmi polymerního elektrolytu (obvykle perfluorované sulfonované polymery jako je Nafion™), který dehydratuje při teplotě nad 100 °C. Udržování vody (vodní hospodářství) v polymeru je nutné pro vysokou vodivost protonů. Když se teplota zvyšuje nad bod varu vody, polymerní membrána dehydratuje. Dehydratace membrány snižuje vodivost.

U známých PEFC se vodivost snižuje jak se zvyšuje teplota. Zejména se protonová vodivost Nafionu™ snižuje jak se zvyšuje teplota. Obvykle je tloušťka Nafionu, použitá v palivových člancích je mezi 0,0508 mm až 0,1778 mm (2 až 7 mil, kde mil je tisícina palce, tj. 0,0254 mm). Tak silné vrstvy jsou volně stojící filmy. Je možno udržet hydrataci membrány zvyšováním tlaku. Zvyšování tlaku je způsob působení na vodní hospodářství, protože

bod varu vody se zvyšuje se zvyšováním tlaku. Nicméně provoz palivového článku při vyšším tlaku vyžaduje použití parazitní energie pro činnost kompresorů. Udržování vyššího tlaku by snižovalo hustotu energie systému palivového článku.

Připojený obr. 1 je obr. 1 z Norbyho. Znázorňuje vybrané údaje pro protonovou vodivost jako funkci převrácené hodnoty teploty. Norby uvádí, že mnoho tříd protonových vodičů jsou členy, které mají protonové vodivosti až  $10^{-3}$  až  $10^{-2}$  S/cm při určité teplotě. Protonové vodivosti znázorněné na obr. 1 u Nafionu a roztoků HCl a  $H_3PO_4$  jsou v rozsazích, ve kterých jsou tyto materiály použitelné jako protonové vodiče.

Protonové vodiče obsahující Nafion, HCl a  $H_3PO_4$  mají několik nevýhod. Nafion vyžaduje vodu. Palivové články s kyselinou fosforečnou mají matici, např. legovaný polybenzimidazol nasáklý kyselinou fosforečnou. Pracovní teplota těchto kyselin je také omezen jejich těkavostí. Také anion (nebo konjugovaná báze) kyseliny fosforečné (tj. fosforečnan) otravuje platinový katodový katalyzátor.

Norby uvádí, že "při vyšších teplotách se protonické vodivosti snižují, z důvodu (1) reverzibilní nebo nereverzibilní ztráty vehikulární vody (např. v protony vodících polymerech), (2) z důvodu rozkladu nebo tavení hydrátů, hydroxidů nebo solí kyselin, nebo (3) z důvodu reverzibilní ztráty protonů (vody) z oxidů. Proto jsou protonové vodivosti obvykle funkční přes poměrně úzké rozsahy teplot."

Jednotky vodivosti jsou S/cm. kde S je Siemens. Siemens je obrácená hodnota Ohmu (tj.  $1/\Omega$ ). S odkazem na obr. 1, Norby dochází k závěru, že "v současnosti, pevné protonové vodiče nejsou

srovnatelné s nejlepšími vodiči kyslíkových iontů (s vodivostí  $> 1$  S/cm). Avšak protonové vodiče v podstatě pracují při podstatně nižších teplotách a mohou nabídnout nejvyšší vodivosti při středních a nízkých teplotách. Ale neexistují žádné protonové vodiče, pracující uspokojivě v mezeře mezi asi 200 až 500 °C, jak je znázorněno na obr.1.I když se "mezera" může zdát malá v Arrheniově diagramu, překrývá nejdůležitější a nejvíc žádaný rozsah pracovních teplot jak pro chemické procesy tak pro konverzní procesy. Zúžení této mezery je prvořadým zájmem při vývoji protonových vodičů pro praktické použití."

Proto je potřeba vytvořit systém, mající protonovou vodivost v oblasti "mezery" z obr. 1. Zejména pak je potřeba nalézt elektronově izolační protonový vodič neobsahující žádnou kapalnou fázi, jako je voda v Nafionu nebo  $H_3PO_4$  vsáknutý do matrice, mající protonovou vodivost v oblasti "mezery" z obr. 2.

#### Podstata vynálezu

Provedení podle předloženého vynálezu je elektronově izolační protonový vodič, mající vodivost uvnitř mezery z obr. 1.

Jiné provedení je elektronově izolačního protonového vodiče, majícího protonovou vodivost v mezeře z obr. 2, přičemž elektronově izolační protonový vodič neobsahuje žádnou kapalnou fázi.

Další provedení se týká protonově vodivé membrány, obsahující elektronově izolační protonový vodič, mající protonovou vodivost uvnitř mezery z obr. 1 nebo obsahující protonově vodivou membránu, mající protonovou vodivost uvnitř mezery z obr. 2, přičemž

elektronově izolační protonový vodič neobsahuje žádnou kapalnou fázi.

Provedení tohoto vynálezu je palivový článek, obsahující protonově vodivou membránu, obsahující elektronově izolační protonový vodič, mající protonovou vodivost uvnitř mezery z obr. 1 nebo mající protonovou vodivost uvnitř mezery z obr. 2, přičemž elektronově izolační protonový vodič neobsahuje žádnou kapalnou fázi.

Další provedení je systém palivových článků, obsahující palivový reformátor a palivový článek, obsahující protonově vodivou membránu, mající protonovou vodivost uvnitř mezery z obr. 2, přičemž elektronově izolační protonový vodič neobsahuje žádnou kapalnou fázi.

Další výhody tohoto vynálezu budou odborníkům zřejmé z následujícího podrobného popisu, kde jsou popsána a znázorněna pouze nejlepší příkladná provedení předloženého vynálezu. Ale je zřejmé, že vynález je možno realizovat jako ještě další a různá provedení, a jejich detaily je možno měnit z mnoha různých aspektů, aniž by se odchýlilo z rozsahu vynálezu. Proto výkresy a popis je nutno považovat pouze za ilustrující povahu vynálezu a nikoliv za omezující.

#### Přehled obrázků na výkresech

Příkladné provedení předloženého vynálezu je znázorněno na připojených výkresech, kde obr. 1 znázorňuje vybrané údaje protonové vodivosti jako funkce obrácené hodnoty teploty pro některé materiály;

obr. 2 znázorňuje vybrané údaje protonové vodivosti jako funkci obrácené hodnoty teploty pro některé materiály;

obr. 3 znázorňuje příklad elektrodové soustavy s vysokoteplotní elektrolytickou membránou;

obr. 4 znázorňuje tloušťku jako funkci obrácené hodnoty teploty různých materiálů, majících protonovou vodivost, která se rovná vodivosti Nafionu 117 při 80 °C;

obr. 5 znázorňuje příklad palivového článku se soustavou membránové elektrody;

obr. 6 znázorňuje schematicky provedení soustavy palivového článku pro střední teplotu;

obr. 7 znázorňuje schematicky reakce probíhající při přípravě částic kysličníku křemičitého podle jednoho provedení vynálezu;

obr. 8 znázorňuje Pd fólii s pěti vrstvami EIPC na jedné straně, visící na rámovém stojanu po 20 hodinách sušení v atmosféře NH<sub>3</sub>;

obr. 9 znázorňuje změny ASR ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) s tloušťkou EIPC v  $\mu\text{m}$  (mikronech);

obr. 11 znázorňuje systém palivového článku s částečným reformátem;

obr. 12 znázorňuje rozdělení produktu vnitřním reformováním v provedení podle vynálezu.

### Příklady provedení vynálezu

Zde použitý výraz "protonový vodič" znamená každé těleso schopné vésti protony. Těleso může být jeden materiál nebo složený materiál. Složený materiál je soustava materiálů složená ze směsi nebo kombinace dvou nebo více makro složek, lišících se tvarem a/nebo složením materiálu a které v podstatě nejsou vzájemně v sobě rozpustné.

Pro účely tohoto vynálezu. MEA sestává a alespoň jedné vrstvy elektrody, např. anody nebo katody, kde chemická látka se oxiduje nebo resp. redukuje a protějščí elektrody, např. katody nebo anody, kde se oxidační činidlo redukuje nebo resp. se palivo oxiduje. MEA má také EIPC, který vede protony, ale nevede elektrony. EIPC podle tohoto vynálezu by mohl být samostatnou součástí MEA nebo může být začleněn do přechodové vrstvy, která je elektronově izolační, ale přesto protonově vodivá na jedné lícni ploše a je smíšený elektron-protonový vodič na opačné straně. Smíšená vodivá oblast slouží jako katalytická oblast a elektronově izolační oblast slouží jako elektrolyt nebo EIPC. Katalytická vrstva je podepřena na EIPC straně přechodové vrstvy. To by tvořilo 2 vrstvou MEA. Tato dvouvrstvá MEA bude obvykle pracovat při vysoké teplotě tak, že jedna strana protonově vodivé složené membrány MEA nebude potřebovat katalytickou vrstvu, protože reakce na nekatalytické straně je klidná vzhledem k vysoké teplotě. Všeobecná představa MEA je: anoda/EIP/C/katoda. Dvouvrstvá MEA bude ta, u které má jedna z elektrodových oblastí postupně se měnící rozhraní, oddělující oblast EIPC od oblasti elektrody. Tento vynález zahrnuje několik provedení MEA.

U jiného provedení dvou-vrstvé MEA jsou elektroda a protielektroda uspořádané jako sandvič a rozhraní mezi elektrodou a protielektrodou tvoří EIPC. Provedení třívrstvého systému bude mít EIPC s katalytickými vrstvami elektrody a protielektrody na obou stranách EIPC. MEA palivového článku s polymerním elektrolytem používající Nafion s katalytickými vrstvami na obou stranách Nafionu je příkladem třívrstvé MEA.

U jiného provedení 5 vrstvé MEA, je anodová katalytická vrstva nesena na EIPC, který je naopak nesen na fólii z hydridu kovu. Lícni plocha fólie, ležící proti anodě může mít vrstvu EIPC

nanesenou na povrchu, který leží proti katodové katalytické vrstvě. Jiné provedení, 4 vrstvé MEA, bude mít EIPC pouze na jedné straně fólie z hydridu kovu.

Obvykle je MEA součástí palivového článku která obsahuje elektrolytický systém vložený mezi anodovou a katodovou katalytickou vrstvu. Elektrolytický systém může obsahovat matrici, která nese elektrolyt v kapalně fázi, polymerní fázi, anorganickou fázi, která vede kyslík, uhlíčitan nebo protony. Elektrolyt může být vícesložkový systém. Anodový katalyzátor by mohl být smíšený kovový katalyzátor platina/ruthenium (PtRu) s velkou povrchovou plochou a katoda může být katalyzátor z platinových sazí s velkou povrchovou plochou. Zkráceně se MEA, mající PtRu anodu, EIPC a Pt katodu označuje: PtRu/EIPC/Pt.

Různá provedení tohoto vynálezu, jednoduše pomocí ilustrace nejlepšího způsobu provedení tohoto vynálezu, jsou následující.

Elektronově izolační protonový vodič soustavy membránové elektrody, který je schopný přeměnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě 220 °C až 550°C. Elektronově izolační protonový vodič soustavy membránové elektrody, který je schopen přeměnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi 175 °C až asi 550 °C, elektronově izolační protonový vodič obsahující kapalnou fázi neobsahující kyselinu.

Protonově vodivá složená membrána obsahující elektronově izolační protonový vodič soustavy membránové elektrody, která je schopná přeměnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi 220 °C až asi 550 °C. Protonově vodivá složená membrána obsahující elektronově izolační protonový vodič soustavy membránové elektrody, která je schopná přeměnit chemickou energii

reakce na elektrickou energii při teplotě asi 175 °C až asi 550 °C, elektronově izolační protonový vodič, neobsahující žádnou kyselinu, aby se udržela vodivost.

Soustava membránové elektrody, obsahující elektronově izolační protonový vodič a která je schopná přeměnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi 220 °C až 550 °C. Soustava membránové elektrody, obsahující elektronově izolační protonový vodič a která je schopná přeměnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi 175 °C až asi 550 °C, soustava membránové elektrody neobsahuje kyselinu, aby se udržela vodivost. Soustava membránové elektrody může mít měrný odpor plochy v rozsahu asi 0,01 až 100 ohm.cm<sup>2</sup>.

Soustava membránové elektrody může obsahovat podpěru z hydridu kovu a elektronově izolační protonový vodič na podpěře z hydridu kovu. Elektronicky izolační protonový vodič může být katalyzován.

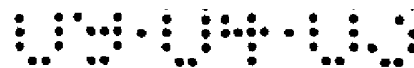
Jiné provedení je palivový článek, obsahující elektronicky izolační protonový vodič, palivový článek je schopen přeměnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi 220 °C až asi 550 °C. Ještě jiné provedení je palivový článek, obsahující elektronicky izolační protonový vodič, palivový článek je schopný přeměnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi 175 °C až asi 550 °C, elektronově izolační protonový vodič, neobsahující žádnou kyselinu, aby se zachovala vodivost. Palivový článek může obsahovat hydrid kovu nebo směsný vodič schopný vést elektrony a protony. Palivový článek může obsahovat reformující katalyzátor.

Jiné provedení je palivový článek, obsahující elektrody a prostředky citlivé na vystavení nejméně jedné chemické látce, pro

přeměnu chemické energie na elektrickou energii při teplotě asi 220 °C až 550 °C. Ještě jiné provedení je palivový článek obsahující elektrody a prostředky citlivé na vystavení alespoň jedné chemické látce, pro přeměnu chemické energie na elektrickou energii při teplotě asi 175 °C až asi 550 °C, elektronově izolační protonový vodič, neobsahující žádnou kyselinu, aby se zachovala vodivost. Palivový článek může obsahovat soustavu membránové elektrody, má měrný odpor plochy materiálu, majícího tloušťku asi 175 mikronů a protonovou vodivost uvnitř mezery z obr. 1 nebo obr. 2.

Jedno provedení je soustava pro vytváření elektřiny, obsahující palivový reformátor a palivový článek, palivový článek je schopen přeměnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi 220 °C až asi 550 °C. Jiné provedení je systém pro vytváření elektřiny, obsahující reformátor paliva a soustavu membránové elektrody, obsahující elektronově izolační protonový vodič, soustava membránové elektrody je schopná přeměnit chemickou energii do elektrickou energii při teplotě asi 175 °C až asi 550 °C, elektronově izolační protonový vodič, neobsahující žádnou kyselinu, aby se zachovala vodivost. V systému může být palivovým reformátorem generátor syntetického plynu. Palivový reformátor může obsahovat reformující katalyzátor v palivovém článku a/nebo externí reformátor. Generátor syntetického plynu je schopen vytvářet vodík. Systém může dále obsahovat reaktor pro konverzi vodního plynu a/nebo oxidační jednotku.

Elektronově izolační protonový vodič se vybere ze skupiny obsahující  $Ba_3Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{8.73} - H_2O$  (BCN 18;  $CsH_2PO_4$  (CDP);  $Sr[Zr_{0.9}Y_{0.1}]O_{3-\delta}$  (SZYO); polyfosfátové sloučeniny obsahující 19,96 %hmot.  $NH_4^+$ , 29,3 %hmot. P, 1,51 %hmot. Si;  $La_{0.9}Sr_{0.1}Sc_{0.9}Mg_{0.1}$



$O_3$  (LSSM); a  $BaCe_{0.9-x}Zr_xM_{0.1}O_{3-\delta}$ , kde M je Gd nebo Wd a  $x = 0$  až  $0,4$  (BCZMO). V protonově vodivé složené membráně se hydridy kovu zvolí ze skupiny obsahující z Pd a Pd slitiny, V/Ni/Ti, V/Ni, V/Ti, PdAg, PdCu, Ti, LaNi<sub>5</sub>, TiFe a CrV<sub>5</sub>. Anoda A/nebo katoda může obsahovat vzácný kov a/nebo nevácný kov. Anoda a/nebo katoda může obsahovat vrstvu, která umožňuje difúzi plynu a vedení elektronů. Vrstva se vybere ze skupiny obsahující uhlíkovou tkaninu a kovovou tkaninu.

Další provedení je způsob přeměny chemické energie reakce na elektrickou energii, obsahující vystavení elektronově izolačního protonového vodiče chemické látky při teplotě asi 220 °C až asi 550 °C a vytvoření elektromotorické síly (emf) přes elektronově izolační protonový vodič. Ještě další provedení je způsob přeměny chemické energie reakce na elektrickou energii, obsahující vystavení elektronově izolačního protonového vodiče chemické látky při teplotě asi 175 °C až asi 550 °C a vytvoření elektromotorické síly (emf) přes elektronově izolační protonový vodič; přičemž elektronově izolační protonový vodič neobsahuje žádnou kyselinu, aby se zachovala vodivost. Tyto způsoby mohou dále obsahovat vystavení elektronově izolačního protonového vodiče oxidačnímu činidlu a/nebo vytvoření chemické látky reformováním jiné chemické látky.

Jiné provedení je způsob výroby soustavy membránové elektrody, obsahující nanesení prekursoru z elektronově izolačního protonového vodiče na smíšený vodič, schopný vést elektrony a protony a ohřátí prekursoru, aby se prekursor přeměnil na elektronově izolační protonový vodič, přičemž soustava membránové elektrody je schopná měnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi 220 °C až asi 550 °C. Ještě další provedení je způsob výroby soustavy membránové elektrody, obsahující

nanesení prekursoru z elektronově izolačního protonového vodiče na smíšený vodič, schopný vést elektrony a protony a ohřátí prekursoru, aby se přeměnil prekursor na elektronově izolační protonový vodič, přičemž soustava membránové elektrody je schopná měnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi 175 °C až asi 550 °C, elektronově izolační protonový vodič neobsahuje žádnou kyselinu, aby se zachovala vodivost. Nanášení prekursoru se provádí natíráním štětkou nebo nanášením s pomocí vzduchu. Smíšený vodič je Pd fólie. Ohřívání prekursoru se provádí v atmosféře  $\text{NH}_3$ . Ohřívání je při teplotě v rozsahu od asi 100 °C do asi 600 °C, s výhodou asi v rozsahu 100 °C až 400 °C.

Způsob výroby MEA může dále obsahovat přípravu elektronově izolačního protonového vodiče, katalyzaci soustavy membránové elektrody, přičemž příprava elektronově izolačního protonového vodiče obsahuje přípravu částic kysličníku křemičitého, přípravu polyfosfátu a smíchání částic kysličníku křemičitého a polyfosfátu, aby se připravil prekursor.

U výrobků a způsobů podle tohoto vynálezu, soustava membránové elektrody je schopná přeměnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi X °C až asi Y °C, kde Y je větší než X a X a Y jsou zvoleny ze skupiny obsahující 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 a 540.

Také u výrobků a způsobů podle tohoto vynálezu, soustava membránové elektrody, která je schopná měnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě X °C až asi Y °C, kde Y je větší než X a X a Y jsou zvoleny ze skupiny obsahující 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 a 540, elektronově izolační protonový vodič neobsahuje žádnou kyselinu obsahující kapalnou fázi.

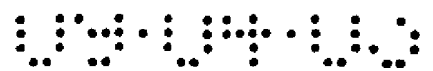
Jak bylo vysvětleno shora, obvyklá MEA používá Nafion jako EIPC. Protonová konduktivita Nafionu se snižuje monotónně jakmile se teplota zvýší nad 100 °C. Vodivost lze udržovat zvyšováním tlaku, čímž se zvyšuje bod varu vody a udržováním hydratace membrány. To je energeticky nákladný návrh.

Zatímco běžné palivové články používají Nafion nebo kyseliny, které vykazují ztrátu protonové vodivosti uvnitř oblasti "mezery" z obr. 1, vysoko teplotní elektrolyt MEA podle tohoto vynálezu má protonovou vodivost uvnitř oblasti "mezery" z obr. 1, která se zvyšuje monotónně při zvyšování teploty nad 100 °C. Podobně, na rozdíl od jiných konkurenčních elektrolytů, polybenzimidazol s příměsí kyseliny fosforečné (PBI), protože i když PBI s příměsí kyseliny je nestabilní nad 250 °C, protonová vodivost vysoko teplotního elektrolytu MEA popsaného v tomto vynálezu pokračuje ve zvyšování teploty až nad 400 °C. Rozdíl mezi soustavou vysokoteplotního elektrolytu MEA popsanou v tomto vynálezu a Nafionem nebo PBI (oba polymerní elektrolyty) je ten, že vysokoteplotní elektrolyt MEA nevyžaduje (a) zvlhčování, kdežto Nafion ano nebo (b) kyselinu fosforečnou nebo jinou volnou kyselinu, kterou PBI potřebuje pro udržování vodivosti.

To co je dlouhodobě potřeba v této oblasti techniky jsou MEA pro vyšší teplotu. MEA, které pracují při nebo nad 150 °C zmírňují otravu CO anodových katalyzátorů. MEA pracující nad 300 °C odstraňuje potřebu WGS reaktorů a preferenční oxidační jednotky.

Tak vznikne mnohem kompaktnější systém a dovoluje zavádět částečně reformovaný metanol do středně teplotního palivového článku. Vysoce teplotní palivové články jsou v tomto kontextu definovány jako palivové články s taveným uhlíkem pracující při 650 °C, zatímco nízko teplotní palivové články jsou definovány jako palivové články pracující pod 100 °C (např. dosud známé palivové články s polymerním elektrolytem). Středně teplotní palivové články jsou podstatou této patentové přihlášky. Pro účely této přihlášky, výhodný středně teplotní režim palivového článku je 150 °C ž 400 °C. Tento teplotní režim obsahuje teploty, při kterých vnitřní reformování metanolu lze vést uvnitř toku polí palivového článku. Výhoda vysoko teplotního elektrolytického systému spočívá v tom, že odstraňuje potřebu objemných reaktorů WGS a PROX.

Problém nemožnosti připravit robustní membrány z EIPC jako ten popsany v odkazech na Norbyho, je vyřešen použitím nosiče, který vede protony. V této patentové přihlášce se na nosič odkazuje jako na součást D. Fólie z hydridu kovu obsahují materiály jako Pd, PdAg, PdCu, Ti, LaNi<sub>5</sub>, TiFe a CrV<sub>2</sub> jsou velmi robustní a mohou sloužit jako separátory paliva a oxidačního činidla i s podstatnými rozdíly tlaku. Tyto materiály naopak absorbují vodík. Vodíkové atomy mohou difundovat z povrchu do objemu a přemístí se do mezilehlých poloh čtyřstěnnů nebo osmistěnnů. Absorpce vodíku do objemu těchto materiálů má za následek vytvoření hydridu. Tyto fólie z hydridy kovu jsou husté fáze, které dovolují, aby atomy vodíku přes ně difundovaly. protože jsou membrány elektronové vodiče, musí být odvráceny s vrstvami EIPC. Avšak protože fólie z hydridu kovu slouží jako nosič a separátor, potřeba "robustních filmů" pro anorganický EIPC odpadá. EIPC vrstvy potřebují zabránit, aby se sběrače proudu palivového článku nedotkly elektronově vodivé kovové fólie (nebo součástí D). Proto není možné použití fólie z hydridu kovu jako nosiče pro vysokoteplotní



EIPC, který nemůže být vyroben do robustních membrán. Volíme protonové vodiče z hydridu kovu z následujícího důvodu. Když jsou protony vypouštěny z katalytického povrchu anody, protony mohou chemisorbovat jako vodík do povrchu kovu. Aby se hydridní systém udržoval neutrální, protony se vystřelují z protilehlé plochy dvourozměrné fólie. Chemisorbovaný vodík může difundovat do objemu kovu a difundovat přes fólii na opačnou stranu. Jak vodík difunduje do objemu, je nahrazen nově chemisorbovaným vodíkem, protože anoda pokračuje ve vytváření více protonů. Protony jsou vytvářeny, když molekulární vodík je rozdělen do dvou elektronů poskytujících dva protony, které proniknou soustavou membránové elektrody a dva elektrony, které se vypustí do vnějšího obvodu. Pd kov má fcc (plošně středovou krychlovou) soustavu s parametrem prostorové mřížky 0,3887 nanometrů. Při absorpci vodíku se mřížka rozpíná izotropicky a zachovává si fcc soustavu. Při nízkém rovnovážném tlaku vodíku, se vodík rozpouští ve zředěnou  $\alpha$  fázi. Když je poměr H/Pd 0,015 při 298 °K, Pd se stává  $\beta$  fází hydridu, když je parametr mřížky o 11 % vyšší než parametr mřížky kovu. Tento zvýšený parametr mřížky způsobí, že difuzivita vodíku se zvýší. Vodík difunduje poměrně rychle do Pd. Tento fenomén je to, co umožňuje použití Pd jako nosiče pro výrobu složených systémů, které mohou sloužit jako soustavy membránových elektrod pro palivové články.

Vlastností vysoce teplotních elektrolytů MEA popsaných v tomto vynálezu je to, že není potřeba přidávat žádnou kapalnou fázi (např. vodu nebo volné kyseliny), aby se zachovala protonová vodivost.

Vlastnosti vysoce teplotního elektrolytu soustavy MEA lze vyčíslit následujícím způsobem:

- (1) Vodivost se zvyšuje při zvyšování teploty nad 100 °C.

(2) Není potřeba přidávat žádné další kapaliny, aby se udržela vodivost.

(1) Soustava vysoce teplotního membránového elektrolytu

Příklad vysoce teplotního elektrolytu MEA je znázorněn na obr. 3, kde je schematicky zobrazen nepolymerní středně teplotní palivový článek. Tento diagram není proveden v měřítku. Použitá Pd fólie pro součást D byla 25  $\mu\text{m}$  tlustá.

V tomto schématu složený systém C/D/C tvoří EIPC. Součásti C a D jsou obě protonové vodiče, také nazvané protonové vodiče. Když je součást D také elektronový vodič, může být potřeba vícevrstvý systém. Součásti C jsou vrstvy EIPC, které jsou sériově rozhraním k D. Kompozice C/D je, především, EIPC kompozice, která vede protony a proto, elektronově izolační protonový vodič.

Na obr. 3 součást A je porézní plyn difundující vrstva a součást B je elektrokatalytická vrstva. Mezi různými provedeními součásti A, které mohou být použity u tohoto vynálezu, jsou karbonové papíry, karbonové látky, kovová síta nebo každý elektronově vodivý porézní materiál. Účelem součásti A je sloužit jak jako sběrač proudu tak jako difúzní vrstva, která dovoluje topnému plynu difundovat katalytickou vrstvou. Mezi několika provedeními součásti B, které je možno použít v tomto vynálezu, jsou vzácné kovy jako je Pt, Pd, Ru, jednoduché fáze a smíšené fáze obsahující shora uvedené vzácné kovy a nikl, chrom, molybden, osmium, rhodium, iridium, rhenium, a jednoduché fáze a smíšené fáze obsahující všechny shora uvedené složky.

Jedno provedení vysokoteplotního elektrolytu je schematicky označeno C/D/C. Když se vysoko teplotní elektrolyt katalyzuje

katalytickými vrstvami (B), soustava je schematicky označena jako B/C/D/C/B a bude se na ní odkazovat jako na provedení MEA.

Jiné provedení je dvouvrstvá elektrolytická soustava, kde D je elektronově vodivý protonový vodič a C je EIPC. Schéma takové soustavy bude (a) C/D nebo (b) D/C, kde u (a) je anodová katalytická vrstva v kontaktu s vrstvou EIPC a u (b) je katodová katalytická vrstva v kontaktu s EIPC. Úplná schémata těchto dvou možností jsou:

(a)  $B_{\text{anoda}}/C/D/B_{\text{katoda}}$

(b)  $B_{\text{anoda}}/D/C/B_{\text{katoda}}$

U shora uvedených dvou případů (a) a (b), kompozice D/C nebo D/C jsou obě EIPC kompozice, protože vrstva C blokuje elektronovou vodivost přes kompozici.

Jeden způsob výroby vysoko teplotního elektrolytu MEA, znázorněného na obr. 3 je následující.

První hustá fáze materiálu propustného pro protony musí být zvolena jako součást "D". Výraz hustá fáze materiálu propustného pro protony je každý materiál, který je propustný pro protony, ale není propustný pro chemické třídy vyšší než atomový vodík. Nosič pro vrstvy EIPC je součástí D. Nosič je propustný pro atomy vodíku. Nosič by neměl být elektronový izolátor a dává se přednost tomu, když není. Nosič je propustný pro vodík a stabilní při teplotách přesahujících 350 °C. Nosič je dvourozměrný stabilní membrána, schopná sloužit jako nosič pro materiály EIPC. Když je nosič elektronově izolační, není potřeba žádný další EIPC. Příklady nosičů obsahují Pd, Pd slitiny a vanadové slitiny.

V jednom provedení tohoto vynálezu, materiál propustný pro protony s hustou fází obsahuje fólii z hydridu kovu. Příklad fólie z hydridu kovu je Pd. Ostatní příklady obsahují slitiny Pd (např. slitiny PdAg) a V/Ni/Ti, V/Ni, V/Ti, kde V je vanad, Ni je nikl a Ti je titan. Tyto materiály tvoří součást D. Tloušťka fólie součásti D by mohla být v rozsahu 5 až 1000  $\mu\text{m}$  a výhodněji v rozsahu 10 až 200  $\mu\text{m}$  a nejlépe v rozsahu 20 až 100  $\mu\text{m}$ . V jednom příkladu byla tloušťka Pd fólie 25  $\mu\text{m}$ .

Za druhé, rozhraní součásti C s jednou nebo oběma plochami součásti D tvoří složený elektrolytický systém. Po volbě součásti D následuje volba materiálu EIPC (součást C). Součást C se pak přilepí nebo nanese na jednu nebo obě plochy součásti D a tvoří dvou vrstvý resp. třívrstvý elektrolyt.

EIPC je každý materiál schopná vést protony, ale který je elektronově izolační. Elektronově izolační znamená, že nevede elektrony. Nízkoteplotní EIPC mohou obsahovat Nafion, kyselinu fosforečnou legovanou PBI a každý protonově vodivý polymer. Vysokoteplotní EIPC jsou obvykle anorganické nebo sloučeniny anorganických materiálů a polymerní (organická) pojiva. Příklady anorganických a složených organicko/anorganických systémů obsahují:

Anorganické systémy s vodou:

1. Mezoporézní fosfát zirkonu pyrofosfát  $\text{Zr}(\text{P}_2\text{O}_7)_{0.81}$
2. Superprotonická voda nestechiometrické fáze  $\text{M}_2\text{H}_y(\text{AO}_4)_{(x+y)} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{8.73} \cdot \text{H}_2\text{O}$
4.  $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$
5. Organický-anorganický hybrid (ICS-PPG), složený z 3.isokyanato propyl-trietoxysilanu (ICS) a poly(propylen glykol)bis-(2-amino-propyleteru) (2-APPG), smíšeným s

peroxopolywolframovými kyselinami (W-PTA), (zkráceně W-PTA/ICS-PPG)

#### 6. Hydráty $\text{SnCl}_2$

Anorganické systémy bez vody

1. Jodid stříbrný čtyřwolframan  $\text{Ag}_{26}\text{I}_{18}\text{W}_4\text{O}_{16}$
2.  $\text{Cs}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Cs}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$  a  $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$
3.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$
4. Tetraamonium dihydrogen triselenát  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$   
 $\text{CsDSO}_4$

Materiály použité pro součást "C" stanovují vysokoteplotní limit činnosti vysokoteplotního elektrolytu MEA. Materiál součásti lze zvolit ze skupiny:  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{8.73}\text{-H}_2\text{O}$  (BCN 18);  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  (CDP);  $\text{Sr}[\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}]\text{O}_{3-\delta}$  (SZYO); polyfosfátová sloučenina obsahující 19,96 % hmot. P, 1,51 % hmot. Si;  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$  (LSSM); a  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  kde Gd nebo Wd a  $x = 0$  až 0,4 (BCZMO). Všechny tyto materiály součásti C jsou schopny pracovat při teplotách v rozsahu uvnitř "mezery" z obr. 2.

Součást C se přilepí nebo nanese jako film na součást D v takové tloušťce, aby EIPC složený z C a D měl protonovou vodivost uvnitř oblasti "mezery" z obr. 2. Jednotky vodivosti jsou S/cm kde S je Siemens. Siemens je obrácená hodnota ohmu (tj.  $1/\Omega$ ). Vodivost materiálu je vnitřní vlastnost materiálu.

Pd fólie má při zvyšování teploty stále vyšší vodivost, protože mřížka se roztahuje a propustnost pro vodík se zvyšuje. Avšak kdykoliv se přidá vrstva v sérii odpor se vždycky zvyšuje. Avšak jakmile má jedna součást podstatně vyšší odpor, potom seriový odpor je v podstatě odpor materiálu, který má vyšší odpor. Součást s nejvyšším odporem budou součásti z EIPC. Když vrstva součásti C

je stykovou plochou k fólii, kompozice C/D bude alespoň tak dobrá jako Nafion. Výpočty se zjistí tloušťka, která bude potřeba k tomu, aby tomu tak bylo. Jiný způsob jak na to pohlížet je následující. Co se stane s odporem, když se přidá Pd k EIPC? Při nejvyšší teplotě, zvýšení odporu bude zanedbatelné. Při nejnižších teplotě, odpor kompozice bude o něco vyšší než odpor filmu EIPC samotného. Avšak EIPC bude limitujícím odporníkem při teplotě uvnitř oblasti "mezery z obr. 1 a 2, když palivo s vysokým parciálním tlakem vodíku se přivede k anodovému proudu palivového článku, obsahujícímu kompozici C/D.

Materiál EIPC, tj. součást C, je ve styku s fólií z hydridu kovu, sloužící jako pojivový materiál. Pojivový materiál může být anorganický nebo organický. Polybenzimidazol (PBI) je stabilní nad 300 °C, pokud není nasáklý kyselinou fosforečnou. Rozpuštěný PBI polymer může být obsažen v EIPC disperzi. Tato disperze se označuje jako EIPC inkoust. Inkoust se nanáší na fólii z hydridu kovu a kompozice se tepelně zpracuje. Příprava inkoustu může být optimalizována pro každý zvolený EIPC a pro každou zvolenou součást D. Jindy může být vrstva EIPC pára nanesená na povrch součásti D. Použité způsoby nanášení páry obsahují způsoby vakuového nanášení, stejně tak jako způsoby nanášení při atmosférickém tlaku.

Elektrolytický systém se pak katalyzuje na obou lícních plochách elektrolytického systému. Když se připraví dvou vrstvý nebo třívrstvý složený systém, vnější plochy jsou katalyzovány anodovým katalyzátorem ze strany paliva a katodovým katalyzátorem ze strany oxidačního činidla. Anodové materiály mohou obsahovat vzácné kovy, slitiny vzácných kovů a smíšené fáze smíšených kovových katalyzátorů. Katodová strana může obsahovat vzácné kovy,

smíšené kovové katalyzátory, přechodové kovové katalyzátory, ruthenany, pyrochlory a jiné katalytické materiály.

Výsledkem je soustava MEA, jehož použití a provedení bude dále popsáno s použitím soustavy MEA v palivovém článku s částečným reformátem, znázorněným na obr. 5.

## (2) Palivový článek s částečným reformátem

Shora zmíněná MEA může být přímo začleněna do palivového článku. Použití vysokoteplotních součástí C dává soustavu vysokoteplotní membránové elektrody popsané v této přihlášce, jako vysokoteplotního systému elektrolytu MEA. Součást D z hydridu kovu není omezující faktor vzhledem k teplotě, protože tento materiál může odolávat vyšším teplotám než součást C (např. vyšším než 1000 °C).

Základní fyzická konstrukce nebo stavební blok palivového článku obsahuje vrstvu elektrolytu ve styku s porézní anodou nebo katodou na protilehlých plochách elektrolytické soustavy. Schematické znázornění palivového článku s reakčním činidlem/plynem produktu a směry toku vedení iontů článkem jsou zobrazeny na obr. 5. U typického palivového článku, plynová paliva jsou vedena plynule do anodového (záporná elektroda) prostoru a oxidační činidlo (tj. kyslík ze vzduchu) se plynule přivádí do katodového (kladná elektroda) prostoru; elektrochemická reakce nastává na elektrodách, aby se vyrobil elektrický proud.

MEA je začleněna do technického vybavení palivového článku. Technické vybavení může obsahovat bipolární desky s palivovým plénem na anodové straně a vzduchové plénum na katodové straně. Tyto desky jsou elektronově vodivé desky, které mají drážky (tj.

průtoková pole), která slouží pro směrování paliva a oxidačního činidla na anodu a resp. katodu. Dále, tyto desky vedou elektřinu k dalšímu článku v sérii ve stohu. Oblasti průtokových polí (také známé jako zevnější nebo nejvyšší plochy průtokového pole) se dotýkají plyn difundující vrstvy (např. součásti A z obr. 3. Součást A je potom ve styku s katalytickými vrstvami (vrstvy B)). Katalytické vrstvy se dotýkají přímo buď vrstvy C nebo vrstvy D. Další podrobnosti technického vybavení palivového článku lze získat z "Fuel Cell Handbook", 4, vydání, vydané U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, Federal Energy Technology Center, Morgantown, WV/Pittsburgh, PA k dispozici na [www.fetc.doe.gov](http://www.fetc.doe.gov), což je zde zahrnuto v odkazech.

Typy, u kterých lze vysokoteplotní elektrolyt MEA použít obsahuje následující typy:

(1) V samostatně stojícím palivovém článku nebo svazku palivových článků.

(2) V palivovém článku s reformačními katalyzátory v průtokových polích bipolárních desek.

(3) V palivovém článku tepelně integrovaném s externím reformátorem, majícím reformátor, preferenční oxidační jednotku a reaktor pro konverzi vodního plynu.

(4) V palivovém článku tepelně integrovaném pouze s reformátorem.

(5) V palivovém článku s reformačním katalyzátorem v průtokových polích v kombinaci s externím palivovým procesorem, kde palivový procesor obsahuje reformátor, konvertor vodního plynu a preferenční oxidační jednotku.

(6) Regenerační palivové články.

(7) Elektrochemické organické chemické transformační reaktory.

Palivové články používající vysokoteplotní elektrolyt budou mnohem lepší než známé palivové články s polymerním elektrolytem, protože provozní teplota je vyšší. Vysokoteplotní provoz zlepší výkon katodové strany, protože se katodová kinetika (redukce kyslíku) zlepšuje se zvyšující se teplotou. To je vlastnost Arrheniovy kinetiky. Také výkon anody bude zvýšen, protože otrava anodového katalyzátoru CO je zmírněna tím, že se operace provádí při vysoké teplotě. Použijí-li se součásti C, které jsou stabilní při teplotě nad 250 °C, lze metanol reformovat přímo v palivovém článku stejně tak jako v externím reformátoru. Protože palivový článek pracuje při vyšší teplotě, usnadní se tepelná integrace palivového článku s palivovým procesorem (např. reformátor metanolu). Když palivový článek pracuje při 150 °C, zmírní se otrávení CO, ale nelze volit vnitřní reformaci.

Palivový článek podle jednoho provedení tohoto vynálezu je znázorněn na obr. 6.

Příprava součástí palivového článku a jednoho provedení palivového článku podle tohoto vynálezu bude popsáno dále.

#### (A) Příprava EIPC

Složky EIPC jsou polyfosforečnan amonný a kysličník křemičitý. Polyfosforečnan amonný a kysličník křemičitý jsou připraveny samostatně a potom se smíchají, aby se vytvořil směsný materiál EIPC jako bude popsáno dále.

##### (i) Příprava kysličníku křemičitého

Příprava částic kysličníku křemičitého je založena na chemické reakci tetraesterů kyseliny křemičité (tetraalkylsilikát) v roztocích obsahujících metanol nebo etanol nebo jiné alkoholy.

Vytvoření částic kysličníku křemičitého reakcí tetraethylsilikátu v roztoku vody za přítomnosti určitých zásad je popsán v publikaci Kolbe, G., "Das komplexchemische Verhalten der Kiesselsaure," disertace, Jena (1956). Způsob použitý u tohoto provedení je způsob Stober-Fink.Bohn, popsaná v článku Werner Stober, Arthur Fink a Ernst Bohn, "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range", Journal of Colloid a Interface Science 26, 62-69 (1968).

Reakční činidla potřebná pro vytvoření kysličníku křemičitého podle jednoho provedení tohoto vynálezu jsou následující:

Metanol, etanol, n-propanol a n-butanol, které mají kvalitu analytického reakčního činidla a jsou použita jako rozpouštědla;

tetraestery kyseliny křemičité (tetraalkyl silikáty) technické třídy (např. tetrametyl silikát, tetraetyl silikát, atd);

bezvodý čpavek (99,9% čistota); a

hydroxid amonný, 26 °Be (Baumé (měřítko hustoty)) třídy USP (United States Pharmacopeia grade).

Čistý alkohol nebo směs alkoholů, nasycený roztok čpavku v alkoholu, hydroxid amonný a voda byly smíchány v Erlenmeyrově baňce (reakční nádoba) se zabroušenou zátkou nebo gumou těsně vstříkovací baňce v požadované koncentraci čpavku a vody. 1 mol ~ 10 molů čpavku bylo použito jako katalyzátor, aby se vytvořily sférické částice kysličníku křemičitého. Bylo přidáno do směsi alkoholu přidáním nasycených alkoholických roztoků čpavku do reakční nádoby. Když byly požadovány v alkoholických směsích vysoké koncentrace čpavku, byl použit nasycený roztok hydroxidu amonného. Koncentrace čpavku ve směsi alkoholů byla měřena odtahem malých vzorků a titrováním s 1N kyselině chlorovodíkové. Celkový obsah vody se spočítal sečtením frakčních množství vody, přivedené všemi složkami do reakční nádoby.

Potom se přidal alkyl silikát do reakční nádoby, upevněné buď na šejkru nebo v ultrazvukové vodní lázni. Po počáteční fázi, kdy nastane neviditelná hydrolytická reakce, vytvářející kyselinu křemičitou, byla zjištěna druhá fáze, kondenzace přesycené kyseliny křemičité, zvýšením opalescence směsi, která začínala 1 minutu až 5 minut po přidání tetraalkyl silikátu. Schémata procesu, ilustrující první a druhou fázi reakce jsou znázorněna na obr. 7. Bílá suspenze kysličníku křemičitého se pak roztoku odfiltruje.

#### (ii) Příprava polyfosforečnanu amonného

Pentaoxid fosforitý 98% čistoty, třídy ACS (American Chemical Society), se přidal ke kyselině fosforečné (85 %hmot., třídy ACS), 10 gramů pentaoxidu fosforitého ( $P_2O_5$ ) a 4,64 ml kyseliny fosforečné bylo smícháno v 250 ml kádince při pokojové teplotě. 4,64 ml kyseliny fosforečné bylo založeno na následujících výpočtech:

Počet molů 98% čistého  $P_2O_5$  =  $(10 \cdot 0,98) / 142 = 0,069$  molů.

Počet molů kyseliny fosforečné = 0,069 molů;

Zásaditost kyseliny fosforečné = 3

Je známo, že normální koncentrace kyseliny fosforečné je 44,6 N

Molarita kyseliny fosforečné =  $44,6 / 3 = 14,866$  M = 14,866 mol/litr

Objem kyseliny fosforečné =  $0,069 / 14,866 = 4,64$  ml

Magnetická míchací tyč byla vložena do kádinky. Olejová lázeň (DirectTorr Gold vakuové olejové čerpadlo - Welch, tlak par @ 25 °C je  $5 \cdot 10^{-7}$  Torr) byla připravena na varné plotýnce a udržována při 200 °C. Kádinka s  $P_2O_5$  a kyselinou fosforečnou byla umístěna do lázně a nepřetržitě míchána dokud se všechen  $P_2O_5$  úplně nerozpustil, aby se vytvořila kyselina fosforečná ( $HPO_3$ ). Teplota

lázně se snížila na 150 °C a přebytečné množství močoviny 99%+ čistoty, třídy ACS, v molárním poměru 2:1 a kyselina fosforečná, se pomalu přidávaly do kádinky při neustálém míchání. Přidávání močoviny se provádělo pomalu po dobu asi 45 minut tak, aby se nevytvořila pěna následkem uvolňování CO<sub>2</sub>. V kádince se vytvořil surový polyfosforečnan.

Surový polyfosforečnan byl vyčištěn následujícím způsobem. Surový polyfosforečnan se rozpustil v horké vodě, která se pak ochladila na pokojovou teplotu. Přidalo se stejné množství metanolu, aby se srazil polyfosforečnan. Bílé krystaly polyfosforečnanu se oddělily za asi 1 hodinu a odfiltrovaly se s použitím filtračního čerpadla Millipore (Micron Separations Inc. Magna Nylon, Supported Plain, filtrační papíry 0,45 mikronů). Bílý prášek se sušil ve vakuu při asi 120 °C po asi 2 hodiny a potom vypalován v trubkové peci (Thremolyne, Model # 21100) v atmosféře čpavku při 300 °C po 20 hodin, aby se dokončila reakce všech zbytkových polykyselin na fosforečnan amonný. Ohybový obrazec X paprsky konečného produktu potvrdil, že je to fosforečnan amonný.

#### (B) Příprava EIPC

EIPC podle jednoho provedení vynálezu je sloučenina získaná roztavením směsi polyfosforečnanu a kysličníku křemičitého v nanoměřítku (490 nm) při 400 °C po 20 hodin v atmosféře čpavku.

#### (C) příprava MEA

V jednom provedení, MEA obsahuje elektrochemicky zpracovanou Pd fólii, na jejíž katodovou stranu je nanesen EIPC. Obr. 8 znázorňuje Pd fólii s pěti vrstvami EIPC na jedné straně, pověšenou na rámovém stojanu po 20 hodinách vypalování v atmosféře

$\text{NH}_3$ . Toto provedení je označeno jako Pd/EIPC. Pd/EIPC je pak vložen mezi dvě katalyzované plyn difundující vrstvy, jak je znázorněno na obr. 6.

(i) Příprava Pd fólie

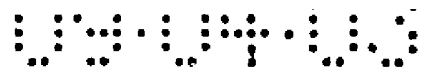
Fólie z paládia o tloušťce 0,0254 mm (0,001 palce), získaná od Johnson Matthey, byla nařezána na čtvercové kusy o velikosti 3,5 x 3,5 cm<sup>2</sup>. Potom byla ožehuta plamenem s použitím vodíkového hořáku a nalisována mezi dva plechy z nerezové ocele s použitím lisu Carver s tlakem 810 kg (1800 lb), aby byla fólie měkká a plochá. V rozích byly vyraženy 4 malé otvory.

Byl připraven roztok  $\text{PdCl}_2$  50 g/l,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  30 g/l a byla přidán  $\text{HCl}$ , aby se vytvořil roztok o pH 0,1 až 0,5 jak je uvedeno v publikaci "PALLADIUM AND PALLADIUM-ALLOY PLATING", Ronald J. Morrissey, vydavatel Michael Murphy, *METAL FINISHING 2000 Guidebook and Directory Issue*, Leden 2000, díl 98, číslo 1, str. 289 až 290.

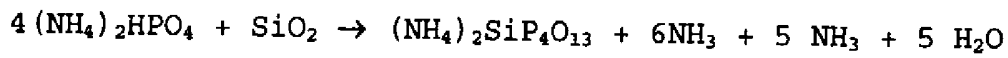
Pd Fólie byla zavěšena na hák vyrobený z Pd drátu, který také sloužil jako pracovní elektrodové přívodní vedení a ponořen do Pd roztoku. Další Pd drát byl použit jako proti elektroda. Pokovovací proud o 0,1 A působil po 20 sekund na obou stranách Pd Fólie s použitím potenciostatu (VersaStat™ od G&G Princetown Applied Research).

Fólie s naneseným palladiem byla opláchnuta a zavěšena na doma vyrobený rám ve čtyřech rozích tenkým měděným drátem, aby se zabránilo zvlnění fólie během ohřívání.

(ii) Nanesení EIPC na katodovou stranu fólie



EIPC a gel kysličníku křemičitého se smíchaly v molárním poměru 4:1. Poměr 4:1 byl založen na stechiometrickém poměru reakce:



Přidal se metanol a suspenze se stále míchala, aby se zabránilo usazení EIPC a kysličníku křemičitého. Suspenze byla nanášena pomocí vzduchu s použitím Aztek, model A320, vzduchového nanášecího zařízení, na jednu stranu Pd fólie pod infračervenou lampou, takže se metanol mohl odpařovat rychle a EIPC a gel kysličníku křemičitého mohl být dispergován stejnoměrně přes Pd fólii.

Jakmile byla dispergována jedna vrstva, Pd fólie se vypalovala v peci pod atmosférou  $\text{NH}_3$  při  $400\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu dvou hodin a potom ochlazená na pokojovou teplotu. Potom se nastříkala vzduchem druhá vrstva na první vrstvu a potom byla spékána ve čpavku při  $400\text{ }^\circ\text{C}$  po 2 hodiny. Tento proces byl opakován dokud nebyly nastříkány 4 vrstvy. Po nanesení páté vrstvy, Pd fólie byla podrobena vypalování v atmosféře  $\text{NH}_3$  při  $400\text{ }^\circ\text{C}$  po 20 hodin. Pak byla snížena na  $300\text{ }^\circ\text{C}$  za jednu hodinu,  $200\text{ }^\circ\text{C}$  za jednu hodinu,  $100\text{ }^\circ\text{C}$  za jednu hodinu a nakonec na pokojovou teplotu.

#### (iii) Katalyzace EIPC nanesenému na Pd fólii

Pd fólie byla vložena mezi dvě vysokoteplotní plochá těsnění, získaná od Dewal industry, RI. Platinový inkoust (Pt ink), vyrobený smícháním Pt sazí, získaných od Johnson Matthey, třídy palivových článků a 10 %mot. EIPC prášku s isopropanolem, byl nastříkán na Pd fólii na stranu s EIPC vrstvou. Pt saze jsou vysoce dispergované platinové částice bez nosiče s typickou povrchovou plochou  $65\text{ m}^2$  na gram platiny.

#### (iv) Katalyzace plyn difundujících vrstev

Elat je obchodní název značky karbonové tkaniny. Oboustranný Elat (E-Tek, Inc.) se rozřezal na čtverce o straně 2 cm. Celková plocha čtverců je 4 cm<sup>2</sup>. Oboustranná Elat je komerčně dostupná plyn difundující elektroda. Sestává z tkané karbonové textilie 116 g/cm<sup>2</sup> (3,4 oz/yd<sup>2</sup>). Tloušťka této tkaniny byla 0,36 mm. Strana GDL, která je obrácená ke straně plynu, je odolná proti vlhkosti díky hydrofobní fluorokarbon/karbonové vrstvě. Komerčně dostupná tkanina Elat byl modifikován následujícím způsobem. Pt inkoust potom nanesen na jednu stranu dvou oboustranných tkanin Elat (E-Tek, Inc.), z nichž každá měla velikost 4 cm<sup>2</sup>. Obě oboustranné Elat se usušily v peci při teplotě 120 °C po dobu 1 hodiny, aby se vyrobila katalyzovaná plyn difundující vrstva (GDL).

#### (C) Zkouška palivového článku

##### (i) Soustava palivového článku

Dvě katalyzované GDL se umístily do okna plochého těsnění s katalyzovanou stranou ve styku s Pd/EIPC. Pd/EIPC se vloží mezi dvě katalyzované GDL, čímž se dostane struktura označená jako GDL/Pd/EIPC/GDL. Tato složená soustava se pak vloží mezi PTFE těsnění s oknem z PTFE plochých těsnění vystaveným oblastem GDL, jak je znázorněno na obr. 6. Soustava obsahující PTFE/GDL/Pd/EIPC/GDL/PTFE je potom vložena mezi dva grafitové bloky s průtočnými poli, vyříznutými do ploch (viz koncové bloky z obr. 6), aby se vytvořila soustava palivového článku. Každý grafitový blok je označován jako průtočné pole (FF). Palivový článek je označen jako FF/PTFE/GDL/Pd/EIPC/GDL/PTFE/FF. Grafitové bloky průtočného pole grafitového článku jsou připevněny do

příslušné polohy s použitím dvou válečků jako vyrovnávacích čepů. EIPC byl umístěn na katodové straně.

(ii) Činnost palivového článku

Soustava palivového článku byla umístěna do vytápěného lisu (Carver Inc. Model C), s vytápěnými tlačnými deskami a byla slisována tak, aby bloky palivového článku se přesně dotýkaly horkých desek. Dva fólie z Kaptonu (obchodní název pro polyimid) byly použity, aby elektricky izolovaly grafitové průtočné kanály od horkých desek lisu.

Proudy vodíku a kyslíku obsahující 100 standardních kubických centimetrů za minutu (sccm) vodíku a 180-sccm kyslíku byly použity jako proud paliva. Proud paliva byl navlhčen při teplotě kropítka, před tím než se se přivede do soustavy palivového článku, průchodem proudu paliva zásobníky s vodou. Tyto zásobníky byly nazvány kropítka. Kropítka je zásobník, který je naplněn vodou. Plyn se zavádí do vody fritou. Účelem frity je dispergovat plyn do vody vytvořením malých bublinek. Plyn pak vystupuje z kropítka a potom se přivádí do reaktoru. Účelem kropítka je nasytit plyn vodou. Anodové a katodové kropítka byla předehřátá na 70 °C a rychlost proudu vzduchu kropítka byla 50 standardních kubických centimetrů za minut (sccm).

Činnost palivového článku pro Test (1) a (2), popsaný dále, byl následující. Dusík nejprve procházel jak k anodovému tak katodovému průtokovému poli přes kropítka. Předehříváč vzduchu byl také použit mezi kropítky a palivovým článkem, který byl předehřát na 100 °C. Horké desky na anodové a katodové straně palivového článku byly ohřáté na 100 °C a potom na 200 °C a síla 22,5 kg (50

liber) působila na vnější plochy bloky průtočných polí palivového článku.

Test (1): Předehříváč kyslíku byl udržován na 250 °C. Jakmile se dosáhl ustálený stav teploty grafitových desek anodového průtočného pole na 200 °C, palivo a oxidační proud vodíku a kyslíku byly přivedeny na anodu a resp. katodu palivového článku s použitím regulátorů průtoku hmoty Unit Instrument Series 700 a digitální ovládací jednotky DX-5. Regulátor průtoku hmoty Unit Instruments a digitální ovládací jednotka DX-5 byly zakoupeny u Unit Instruments, Inc. Yorba Linda, CA.

Test (2): Předehříváč kyslíku byl udržován na teplotě 250 °C. Jakmile se dosáhl ustálený stav teploty grafitových bloků průtočných polí na 250 °C dosáhla se provozní údaje jako u testu (1), s výjimkou, že teplota článku byla 250 °C.

Zkoušky polarizace palivového článku byly provedeny jak pro Test (1) tak (2) s Autolabem (EchpChemie B.V.) PGSTAT poteciostat. Křivky proudu versus napětí byly zaznamenány při teplotě 200 °C (test 1) a 250 °C (test 2) použitím různých potenciálů mezi 0,7 V a 0,1 V po dobu 60 s při každém potenciálu. Následující obrázek znázorňuje I-V polarizační křivku při 200 °C a 250 °C. Vodík ztrácí elektrony na katalytické ploše anody. Každá dvojjatomová molekula vodíku ztrácí dva elektrony a získává dva protony. Dva elektrony jsou předány do vnějšího obvodu. Protony procházejí Pd fólií a potom vrstvou EIPC na straně katody. Elektrony procházejí vnějším obvodem, kde se dá provádět práce a potom na katalytickou plochu katody. Na katalytické katodové ploše, protony přicházející z MEA, elektrony z vnějšího obvodu a kyslík z plynové fáze všechny se



protonovou vodivost stejnou jako Nafion při 80 °C, byla provedena následovně:

$$\text{Vodivost } \sigma \text{ (v S/cm)} = L/(RA)$$

kde L je tloušťka v cm, R je odpor v  $\Omega$  a A je plocha v  $\text{cm}^2$ .

$$\text{Specifický odpor plochy (ASR) v } \Omega \cdot \text{cm}^2 = RA = L/\sigma$$

U Nafionu 117 při 80 °C, je v instrukce uveden odpor elektrolytu 30 m $\Omega$  na 5  $\text{cm}^2$  palivového článku.

Proto ASR u Nafionu při 80 °C při normálním provozu palivového článku = 0,150  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ .

Pro EIPC byla tloušťka L stanovena tak, aby vyhovovala ASR pro Nafion 117 při normálních provozních podmínkách podle vzorce:

$$L = (\text{ASR}) \cdot \sigma$$

Obrázek 10 znázorňuje jiný ASR ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) s tloušťkou EIPC v  $\mu\text{m}$  (mikronech) pro membránu z Nafionu 117 @ 80 °C a MEA z Testu 2, která byla testována při 250 °C. Z křivky I-V MEA z Testu 2 (obr. 9), odpor k protonové vodivosti byl vypočítán ze sklonu ohmického odporu při 19 ohmech. Bylo vypočítáno, že ASR pro tuto 76  $\mu\text{m}$  EIPC membránu je 75  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Aby se vyhovělo kritériu, aby ASR byl podobný odporu Nafionu 117 při 80 °C, musí být ASR asi 0,150  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  (jako Nafion na obr. 10). Zmenšováním tloušťky EIPC membrány MEA z Testu 2 ze 76  $\mu\text{m}$  (Příklad 1 z obr. 10) na asi 0,15  $\mu\text{m}$  (Příklad 13 z obr. 10), tomuto kritériu pro ASR bylo vyhověno jak je znázorněno na obr. 10, kde "ITE membrána" označuje MEA z Testu 2.

Tloušťka EIPC MEA z Testu 2 a odpovídající specifický odpor plochy pro Příklady 1 až 13, které jsou vyhodnoceny na obr. 10, jsou uvedeny dále:

- Příklad 1: Tloušťka= 76,2  $\mu\text{m}$ ; Specifický odpor plochy=75,97 $\Omega\cdot\text{cm}^2$   
 Příklad 2: Tloušťka= 50,8  $\mu\text{m}$ ; Specifický odpor plochy=50,64 $\Omega\cdot\text{cm}^2$   
 Příklad 3: Tloušťka= 25,4  $\mu\text{m}$ ; Specifický odpor plochy=25,32 $\Omega\cdot\text{cm}^2$   
 Příklad 4: Tloušťka= 2,54  $\mu\text{m}$ ; Specifický odpor plochy=0,253 $\Omega\cdot\text{cm}^2$   
 Příklad 5: Tloušťka= 0,23  $\mu\text{m}$ ; Specifický odpor plochy=0,23 $\Omega\cdot\text{cm}^2$   
 Příklad 6: Tloušťka= 0,203 $\mu\text{m}$ ; Specifický odpor plochy=0,202 $\Omega\cdot\text{cm}^2$   
 Příklad 7: Tloušťka= 0,178 $\mu\text{m}$ ; Specifický odpor plochy=0,177 $\Omega\cdot\text{cm}^2$   
 Příklad 8: Tloušťka= 0,152 $\mu\text{m}$ ; Specifický odpor plochy=0,152 $\Omega\cdot\text{cm}^2$   
 Příklad 9: Tloušťka= 0,127 $\mu\text{m}$ ; Specifický odpor plochy=0,126 $\Omega\cdot\text{cm}^2$   
 Příklad 10: Tloušťka= 0,102  $\mu\text{m}$ ; Specifický odpor plochy=0,101 $\Omega\cdot\text{cm}^2$   
 Příklad 11: Tloušťka= 0,076 $\mu\text{m}$ ; Specifický odpor plochy=0,076 $\Omega\cdot\text{cm}^2$   
 Příklad 12: Tloušťka= 0,051 $\mu\text{m}$ ; Specifický odpor plochy=0,051 $\Omega\cdot\text{cm}^2$   
 a  
 Příklad 13: Tloušťka= 0,025 $\mu\text{m}$ ; Specifický odpor plochy=0,025 $\Omega\cdot\text{cm}^2$

### (3) Soustava palivového článku s částečným reformátem

Obr. 11 je schematické znázornění soustavy částečného reformátu, kde palivovým procesor je mimo palivový článek. Obr. 11 znázorňuje středně teplotní palivový článek, který dodává teplo reformátu. upozorňujeme na nepřítomnost WGS a jednotky PROX. Základem shora uvedené soustavy je struktura vysokoteplotní membránové elektrody, která může pracovat při teplotě 250 až 400 °C. To dovoluje, že se vysokokvalitní teplo předává z palivového článku na reformátor. Reformátor vyžaduje přívod tepla, protože reformní reakce je endotermická. Je dobře známo, že zvyšování pracovní teploty (150 až 350 °C) palivového článku snižuje požadavky na katalýzu. Lze

použít nikl jako katalyzátor anody. Výhoda této koncepce je, že středně teplotní palivový článek může být tepelně integrován s reformátorem. Při dostatečně vysokých teplotách, metanol, CO a vodík jsou všechno paliva. Reformátor potřebuje pouze vytvářet dostatečně vysoký parciální tlak vodíku, aby se zatížila fólie. Proto tato soustava odstraňuje potřebu měnič a PROX jednotku. Dále, exotermický palivový článek může vysílat teplo do reformátoru.

Palivový článek s částečným reformátem může být vyroben standardními technologiemi zahrnujícími palivové procesory. Protože palivový článek pracuje při zvýšených teplotách, reaktory WGS a jednotky PROX lze odstranit. Palivový článek s částečným reformátem podle tohoto vynálezu má vysokoteplotní elektrolytický systém, který umožňuje, aby soustava s částečným reformátem pracovala při zvýšených teplotách palivového článku.

Palivový článek s částečným reformátem podle obr. 10 se použije následovně. Metanol a voda se přivede do reformátoru. Endotermický reformátor se ohřeje spalováním nepoužitého paliva z anodového zbytkového plynu a teplem vysílaným z palivového článku do reformátoru. Vodík, CO a některý nereformovaný metanol opouští reformátor a přivádí se na anodové plénum palivového článku. Vodík se oxiduje na anodě. CO neotráví anodu, protože teplota je příliš vysoká. Neoxidovaný metanol a CO odchází ze zbytkového plynu a slouží jako spalovací palivo, spolu s vodíkem, který nezreagoval, aby se přivedlo teplo do reformátoru. Neexistuje žádný předchozí případ tohoto při nárokové pracovní teplotě v rozsahu 250 °C a 400 °C, protože MEA pracující v rozsahu této teploty byl již dříve popsána.

### Vnitřní reformování

Metanol se reformuje při teplotě mezi 250 °C a 350 °C. Protože palivový článek podle tohoto vynálezu může pracovat při těchto teplotách, katalyzátor pro reformování metanolu může být zahrnut přímo do průtočných polí anodového pléna. Proto může být vodní metanol přiváděn na anodové průtočné pole a může být přeměněn na vodík přímo v průtočném poli. Když je potom vodík oxidován na anodě rovnováha pro reformní reakci se přesune na stranu produktu (tj. více vodíku se vytváří když je vodík spotřebováván na anodě. Koncepce vkládání katalyzátoru reformujícího metanol do průtočného pole není nový. Tato strategie se používá v průmyslu palivových článků s roztaveným uhličitánem. V tomto průmyslu jsou katalyzátory reformující metan začleněn do anodových průtočných polí. Metan se reformuje vnitřně a je oxidován na anodě. Prováděly se pokusy reformovat metanol vnitřně v palivových člancích s polymerním elektrolytem. Výsledky byly velmi špatné, protože pracovní teplota byla příliš nízká. Horní mez pracovní teploty byla vždy dána horní mezí polymerního elektrolytu. Protože koncepce tohoto vynálezu dovoluje operaci soustavy membránové elektrody při vyšší teplotě, kinetika reformního procesu se značně zlepší. Proto koncepce vynálezu umožňuje technologii vnitřní reformace u palivových článků uvnitř mezery teplot mezi palivovým článkem s roztaveným uhličitánem a palivovým článkem s kyselinou fosforečnou. Údaje o reformním procesu jsou obsaženy na obr. 12, který ukazuje, že vnitřní reformní výkon je skoro stejný od 200 °C do 300 °C při dvou různých průtočných rychlostech přívodu vodního metanolu. Téměř všechno z výkonu lze spočítat podle vodíku a  $\text{CO}_2$ .

Shora uvedený popis je uveden proto, aby odborníci v oblasti techniky mohli vyrobit a použít vynález a je poskytnut v kontextu určitého uplatnění a jeho požadavků. Odborníkům bude také zřejmé,

že je možno provést různé úpravy výhodných provedení a zde uvedené všeobecné principy lze uplatnit u jiných provedení a použití, aniž by došlo k odchýlení od ducha a rozsahu vynálezu. Proto tento vynález není určen k omezení na popsaná provedení, ale musí se shodovat s nejširším rozsahem, který souhlasí se zde popsanými principy a znaky.

V této přihlášce jsou uvedeny některá omezení číselných rozsahů. Odborníkům je jasné, že v uvedených číselných rozsazích jsou zahrnuty všechny rozsahy spadající do uvedených číselných rozsahů, i když přesné rozsahové omezení není výslovně uvedeno v popisu tohoto vynálezu, protože předložený vynález může být provozován v celých uvedených číselných rozsazích. Držet se opaku by "nechalo formu triumfovat nad podstatou" a dovolilo by, aby požadavek písemného popisu vyčlenil nároky, které mohou být jednoduše zúženy během řízení, protože je přihlašovatelé v této přihlášce široce popsaly, ale mohou pak své nároky zúžit během řízení. Konečně, všechny v této přihlášce uvedené patenty a publikace jsou zde zahrnuty v odkazech.

## P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Elektronově izolační protonový vodič soustavy membránové elektrody, v y z n a č e n ý t í m, že je schopen měnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi 220 °C až asi 550 °C.
2. Elektronově izolační protonový vodič soustavy membránové elektrody, v y z n a č e n ý t í m, že je schopen měnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi 175 °C až asi 550 °C, přičemž elektronově izolační protonový vodič neobsahuje žádnou kapalnou fázi obsahující kyselinu.
3. Protonově vodivá složená membrána, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje elektronově izolační protonový vodič soustavy membránové elektrody, která je schopná měnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi 220 °C až asi 550 °C.
4. Protonově vodivá složená membrána, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje elektronově izolační protonový vodič soustavy membránové elektrody, která je schopná měnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi 175 °C až asi 550 °C, přičemž elektronově izolační protonový vodič neobsahuje žádnou kyselinu, aby se udržela vodivost.
5. Soustava membránové elektrody, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje elektronově izolační protonový vodič a schopná měnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi 220 °C až asi 550 °C.

6. Soustava membránové elektrody, v y z n a č e n á t í m, že obsahující elektronově izolační protonový vodič a schopná měnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi 175 °C až asi 550 °C, přičemž soustava membránové elektrody neobsahuje žádnou kyselinu, aby se udržela vodivost.
7. Soustava membránové elektrody, v y z n a č e n á t í m, že obsahující nosič z hydridu kovu a elektronově izolační protonový vodič na tomto nosiči z hydridu kovu.
8. Soustava membránové elektrody podle nároku 7, v y z n a č e n á t í m, že elektronově izolační protonový vodič je katylyzován.
9. Palivový článek, v y z n a č e n ý t í m, že obsahuje elektronově izolační protonový vodič a je schopný měnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi 220 °C až asi 550 °C.
10. Palivový článek podle nároku 9, v y z n a č e n ý t í m, že dále obsahuje hydrid kovu.
11. Palivový článek podle nároku 9, v y z n a č e n ý t í m, že dále obsahuje smíšený vodič schopný vést elektrony a protony.
12. Palivový článek podle nároku 9, v y z n a č e n ý t í m, že je schopný reformovat chemickou látku na jinou chemickou látku.
13. Palivový článek podle nároku 9, v y z n a č e n ý t í m, že obsahuje reformní katalyzátor.

14. Palivový článek, obsahující elektronicky izolační protonový vodič, v y z n a č e n ý t í m, že je schopen měnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi 175 °C až asi 550 °C, elektronově izolační protonový vodič neobsahuje žádnou kyselinu, aby se udržela vodivost.
15. Palivový článek podle nároku 14, v y z n a č e n ý t í m, že dále obsahuje hydrid kovu.
16. Palivový článek podle nároku 14, v y z n a č e n ý t í m, že dále obsahuje smíšený vodič schopný vést elektrony a protony.
17. Palivový článek podle nároku 14, v y z n a č e n ý t í m, že je schopný reformovat chemickou látku na jinou chemickou látku.
18. Palivový článek, v y z n a č e n ý t í m, že obsahuje elektrody a prostředky, citlivé na vystavení účinku alespoň chemické látky pro přeměnu chemické energie reakce na elektrickou energii při teplotě asi 220 °C až asi 550 °C.
19. Palivový článek, v y z n a č e n ý t í m, že obsahuje elektrody a prostředky, citlivé na vystavení účinku alespoň chemické látky pro přeměnu chemické energie reakce na elektrickou energii při teplotě asi 175 °C až asi 550 °C, přičemž elektronově izolační protonový vodič neobsahuje žádnou kyselinu, aby se udržela vodivost.
20. Soustava pro vytváření elektřiny, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje reformátor paliva a palivový článek, kde palivový článek je schopen přeměnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi 220 °C až asi 550 °C.

21. Soustava podle nároku 20, v y z n a č e n á t í m, že reformátor paliva je generátor syntetického plynu.
22. Soustava podle nároku 20, v y z n a č e n á t í m, že reformátor paliva obsahuje reformní katalyzátor v palivovém článku a/nebo externím reformátoru.
23. Soustava podle nároku 20, v y z n a č e n á t í m, že dále obsahuje reaktor na konverzi vodního plynu.
24. Soustava podle nároku 23, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje oxidační jednotku.
25. Soustava pro vytváření elektřiny, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje reformátor paliva a soustavu membránové elektrody, obsahující elektronově izolační protonový vodič, kde soustava membránové elektrody je schopna měnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi 175 °C až asi 550 °C, přičemž elektronově izolační protonový vodič neobsahuje žádnou kyselinu, aby se zachovala vodivost.
26. Soustava podle nároku 25, v y z n a č e n á t í m, že reformátor paliva je generátor syntetického plynu.
27. Soustava podle nároku 25, v y z n a č e n á t í m, že reformátor paliva obsahuje reformní katalyzátor v palivovém článku a/nebo externím reformátoru.
28. Soustava podle nároku 25, v y z n a č e n á t í m, že generátor syntetického plynu je schopen vytvářet vodík.

29. Soustava podle nároku 25, v y z n a č e n á t í m, že dále obsahuje reaktor pro konverzi vodního plynu.
30. Soustava podle nároku 29, v y z n a č e n á t í m, že dále obsahuje oxidační jednotku.
31. Elektronově izolační protonový vodič podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m, že je vybrán ze skupiny obsahující  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{8.73} - \text{H}_2\text{O}$  (BCN 18);  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  (CDP);  $\text{Sr}[\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}]\text{O}_{3-\delta}$  (SZYO); polyfosfátovou sloučeninu obsahující 19,96 %hmot.  $\text{NH}_4^+$ , 29,3 %hmot. P, 1,51 %hmot. Si;  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$  (LSSM); a  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , kde M je Gd nebo Wd a  $x = 0$  až  $0,4$  (BCZMO).
32. Protonově vodivá složená membrána podle nároku 3 nebo 4, v y z n a č e n á t í m, že dále obsahuje substrát hydridu kovu.
33. Protonově vodivá složená membrána podle nároku 32, v y z n a č e n á t í m, že hydrid kovu je vybrán ze skupiny obsahující Pd, Pd slitina, V/Ni/Ti, V/Ni, V/Ti, PdAg, PdCu, Ti,  $\text{LaNi}_5$ , TiFe a  $\text{CrV}_2$ .
34. Soustava membránové elektrody podle nároku 5, 6 nebo 7, v y z n a č e n á t í m, že dále obsahuje anodu a katodu.
35. Soustava membránové elektrody podle nároku 34, v y z n a č e n á t í m, že anoda a/nebo katoda obsahuje vzácný kov a/nebo ne vzácný kov.
36. Soustava membránové elektrody podle nároku 34, v y z n a č e n á t í m, že anoda a/nebo katoda obsahuje vrstvu schopnou difundovat plyn a vést elektrony.

37. Soustava membránové elektrody podle nároku 36, v y z n a č e n á t í m, že vrstva je zvolena ze skupiny obsahující karbonovou tkaninu a kovovou tkaninu.
38. Způsob přeměny chemické energie reakce na elektrickou energii v y z n a č e n ý t í m, že obsahuje vystavení elektronově izolačního protonového vodiče chemické látky při teplotě asi 220 °C až asi 550 °C a vytváření elektromotorické síly (emf) přes elektronově izolační protonový vodič.
39. Způsob podle nároku 38, v y z n a č e n ý t í m, že dále obsahuje vystavení elektronově izolačního protonového vodiče oxidačnímu činidlu.
40. Způsob podle nároku 38, v y z n a č e n ý t í m, že dále obsahuje vytvoření chemické látky reformováním jiné chemické látky.
41. Způsob přeměny chemické energie reakce na elektrickou energii, obsahující vystavení elektronově izolačního protonového vodiče chemické látky při teplotě asi 175 °C až asi 550 °C a vytvoření elektromotorické síly (emf) přes elektronově izolační protonový vodič, v y z n a č e n ý t í m, že elektronově izolační protonový vodič neobsahuje žádnou kyselinu, aby se zachovala vodivost.
42. Způsob podle nároku 41, v y z n a č e n ý t í m, že dále obsahuje vystavení elektronově izolačního protonového vodiče oxidačnímu činidlu.

43. Způsob podle nároku 41, v y z n a č e n ý t í m, že dále obsahuje vytvoření chemické látky reformováním jiné chemické látky.

44. Elektronově izolační protonový vodič soustavy membránové elektrody, v y z n a č e n ý t í m, že je schopný přeměnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi X °C až asi Y °C, kde Y je větší než X, přičemž X a Y jsou zvoleny ze skupiny obsahující 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530 a 540.

45. Elektronově izolační protonový vodič soustavy membránové elektrody, v y z n a č e n ý t í m, že je schopný přeměnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi X °C až asi Y °C, kde Y je větší než X, a X a Y jsou zvoleny ze skupiny obsahující 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 a 540, přičemž elektronově izolační protonový vodič neobsahuje kapalnou fázi obsahující kyselinu.

46. Protonově vodivá složená membrána v y z n a č e n á t í m, že obsahuje elektronově izolační protonový vodič soustavy membránové elektrody, který je schopen přeměnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi X °C až asi Y °C, kde Y je větší než X, přičemž X a Y jsou zvoleny ze skupiny obsahující 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530 a 540.

47. Protonově vodivá složená membrána v y z n a č e n á t í m, že obsahuje elektronově izolační protonový vodič soustavy

membránové elektrody, která je schopna přeměnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi  $X$  °C až asi  $Y$  °C, kde  $Y$  je větší než  $X$ , přičemž  $X$  a  $Y$  jsou zvoleny ze skupiny obsahující 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 a 540, přičemž elektronově izolační protonový vodič neobsahuje žádnou kyselinu, aby se zachovala vodivost.

48. Soustava membránové elektrody v y z n a č e n á t í m, že obsahuje elektronově izolační protonový vodič a která je schopná přeměnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi  $X$  °C až asi  $Y$  °C, kde  $Y$  je větší než  $X$ , přičemž  $X$  a  $Y$  jsou zvoleny ze skupiny obsahující 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530 a 540.

49. Soustava membránové elektrody, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje elektronově izolační protonový vodič a která je schopná přeměnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi  $X$  °C až asi  $Y$  °C, kde  $Y$  je větší než  $X$ , přičemž  $X$  a  $Y$  jsou zvoleny ze skupiny obsahující 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 a 540, přičemž elektronově izolační protonový vodič neobsahuje žádnou kyselinu, aby se zachovala vodivost.

50. Palivový článek, v y z n a č e n ý t í m, že obsahuje elektronově izolační protonový vodič, přičemž palivový článek je schopný přeměnit chemickou energii reakce na elektrickou energii

při teplotě asi  $X$  °C až asi  $Y$  °C, kde  $Y$  je větší než  $X$ , přičemž  $X$  a  $Y$  jsou zvoleny ze skupiny obsahující 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 a 540.

51. Palivový článek, v y z n a č e n ý t í m, že obsahuje elektronově izolační protonový vodič, přičemž palivový článek je schopný přeměnit chemickou energii na elektrickou energii při teplotě asi  $X$  °C až asi  $Y$  °C, kde  $Y$  je větší než  $X$ , přičemž  $X$  a  $Y$  jsou zvoleny ze skupiny obsahující 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 a 540, přičemž elektronově izolační protonový vodič neobsahuje žádnou kyselinu, aby se zachovala vodivost.

52. Palivový článek, v y z n a č e n ý t í m, že obsahuje elektrody a prostředky citlivé na vystavení alespoň jedné chemické látky, pro přeměnu chemické energie reakce na elektrickou energii při teplotě asi  $X$  °C až asi  $Y$  °C, kde  $Y$  je větší než  $X$ , přičemž  $X$  a  $Y$  jsou zvoleny ze skupiny obsahující 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 a 540.

53. Palivový článek, v y z n a č e n ý t í m, že obsahuje elektrody a prostředky citlivé na vystavení alespoň jedné chemické látky, pro přeměnu chemické energie reakce na elektrickou energii při teplotě asi  $X$  °C až asi  $Y$  °C, kde  $Y$  je větší než  $X$ , přičemž  $X$  a  $Y$  jsou zvoleny ze skupiny obsahující 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 a 540, přičemž elektronově izolační protonový vodič neobsahuje žádnou kyselinu, aby se zachovala vodivost.

54. Systém pro vytváření elektřiny, v y z n a č e n ý t í m, že obsahuje reformátor paliva a palivový článek, kde palivový článek je schopen přeměnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi  $X$  °C až asi  $Y$  °C, kde  $Y$  je větší než  $X$ , přičemž  $X$  a  $Y$  jsou zvoleny ze skupiny obsahující 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530 a 540.

55. Systém pro vytváření elektřiny, v y z n a č e n ý t í m, že obsahuje reformátor paliva a palivový článek, kde palivový článek je schopen přeměnit chemickou energii reakce na elektrickou energii při teplotě asi  $X$  °C až asi  $Y$  °C, kde  $Y$  je větší než  $X$ , přičemž  $X$  a  $Y$  jsou zvoleny ze skupiny obsahující 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 a 540, přičemž elektronově izolační protonový vodič neobsahuje žádnou kyselinu, aby se zachovala vodivost.

56. Způsob pro přeměnu chemické energie reakce na elektrickou energii, v y z n a č e n ý t í m, že obsahuje vystavení elektronově izolačního protonového vodiče chemické látky při teplotě asi  $X$  °C až asi  $Y$  °C, kde  $Y$  je větší než  $X$ , přičemž  $X$  a  $Y$  jsou zvoleny ze skupiny obsahující 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400,

410, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530 a 540.

57. Způsob pro přeměnu chemické energie reakce na elektrickou energii, v y z n a č e n ý t í m, že obsahuje vystavení elektronově izolačního protonového vodiče chemické látky při teplotě asi  $X$  °C až asi  $Y$  °C, kde  $Y$  je větší než  $X$ , přičemž  $X$  a  $Y$  jsou zvoleny ze skupiny obsahující 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 a 540, přičemž elektronově izolační protonový vodič neobsahuje žádnou kyselinu, aby se zachovala vodivost.

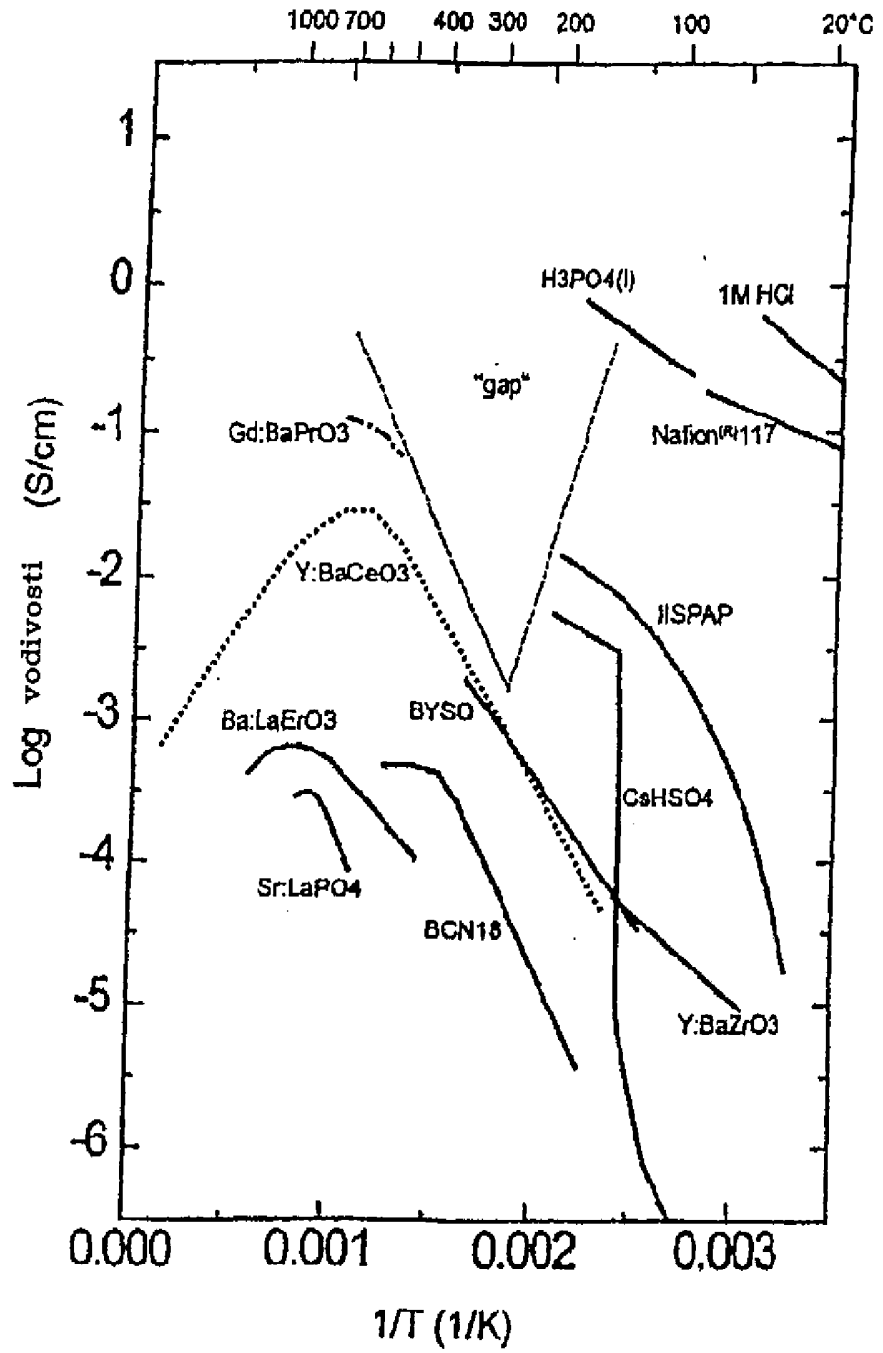
58. Soustava membránové elektrody podle nároku 5, 6 nebo 7, v y z n a č e n á t í m, že má specifický odpor plochy v rozsahu asi 0,01 až asi 100 ohm.cm<sup>2</sup>.

59. Palivový článek podle nároku 9 nebo 14, v y z n a č e n ý t í m, že soustava membránové elektrody má specifický odpor plochy v rozsahu asi 0,01 až 100 ohm.cm<sup>2</sup>.

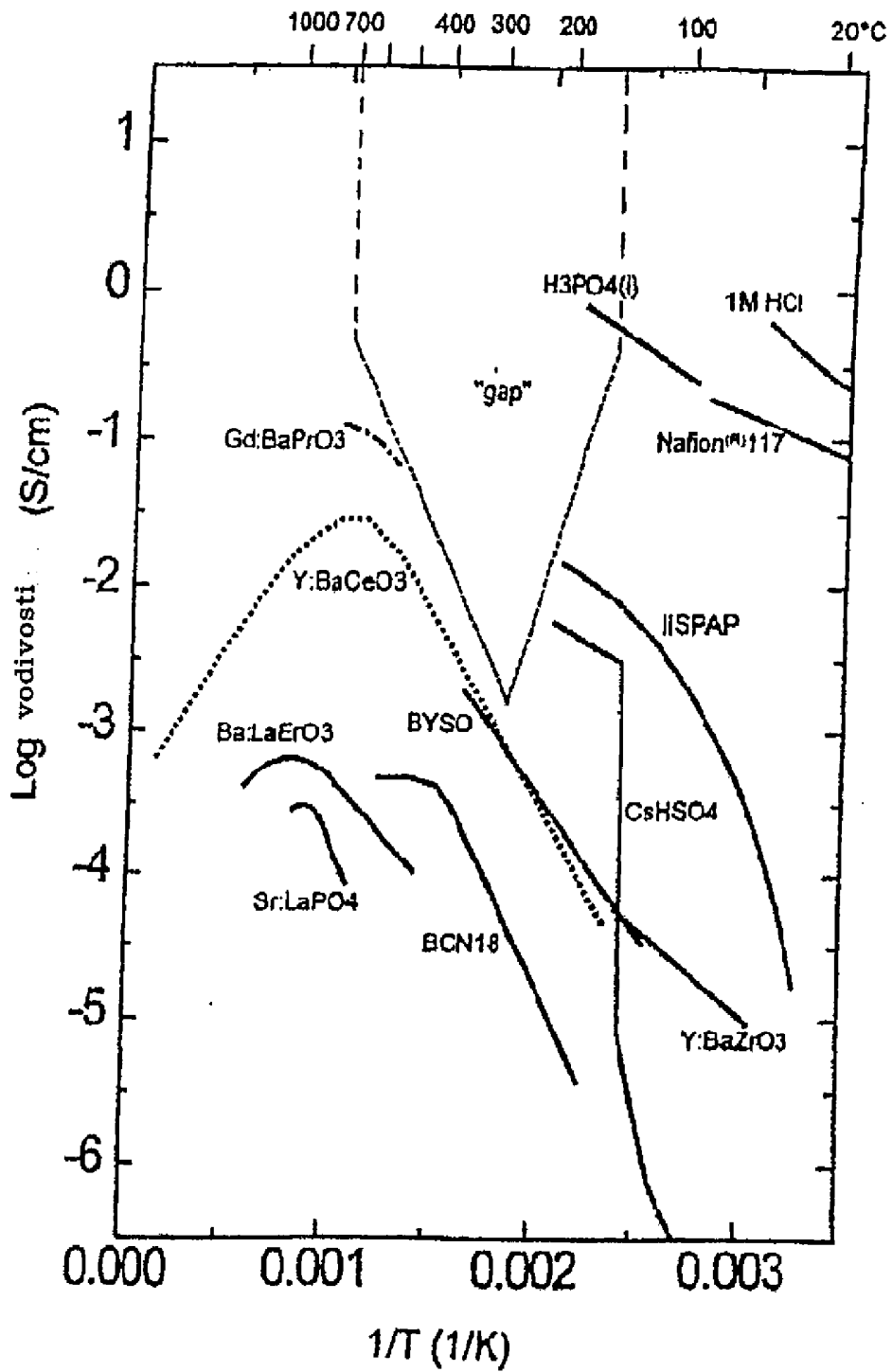
60. Palivový článek podle nároku 9, v y z n a č e n ý t í m, že soustava membránové elektrody má specifický odpor materiálu, který má tloušťku asi 175 mikronů a protonovou vodivost uvnitř mezery z obr. 1.

61. Palivový článek podle nároku 14, v y z n a č e n ý t í m, že soustava membránové elektrody má specifický odpor materiálu, který má tloušťku asi 175 mikronů a protonovou vodivost uvnitř mezery z obr. 2.

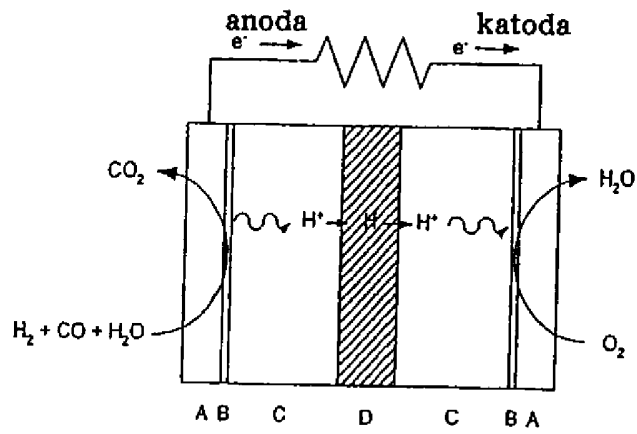
62. Soustava podle nároku 20, v y z n a ě n á t í m, že generátor syntetického plynu je schopen vytvářet vodík.



Obr. 1

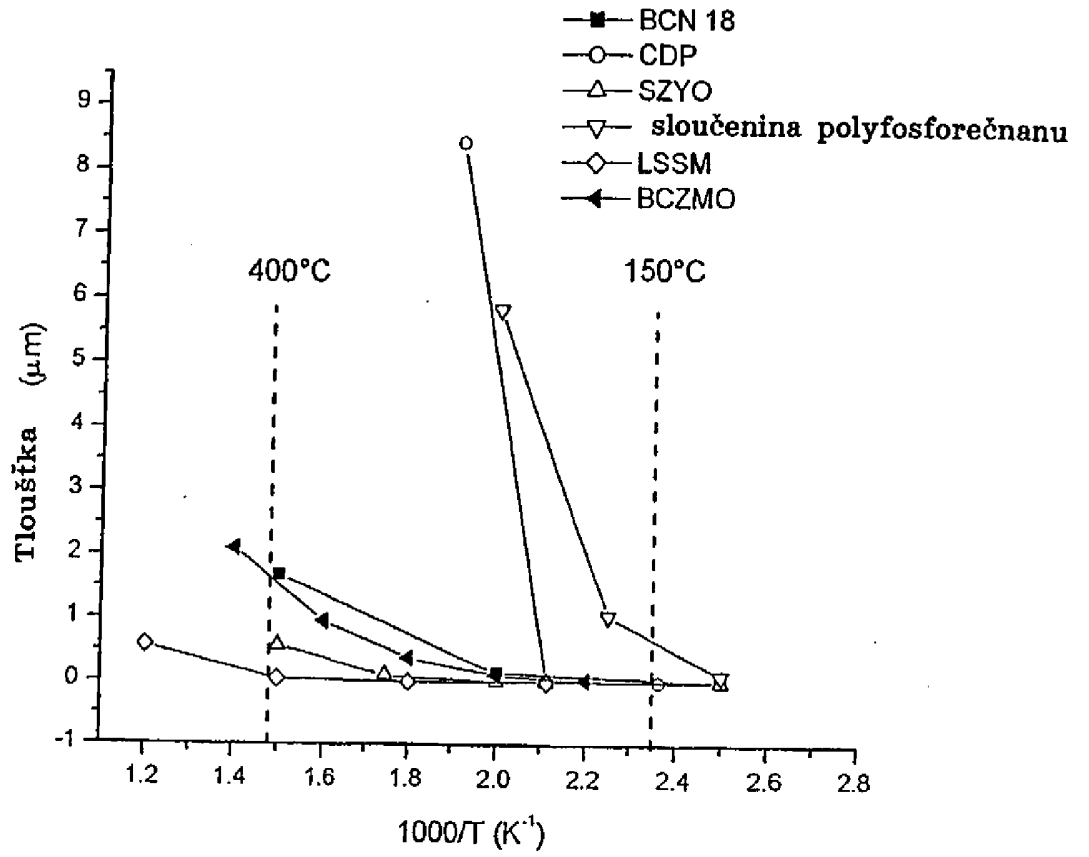


Obr. 2



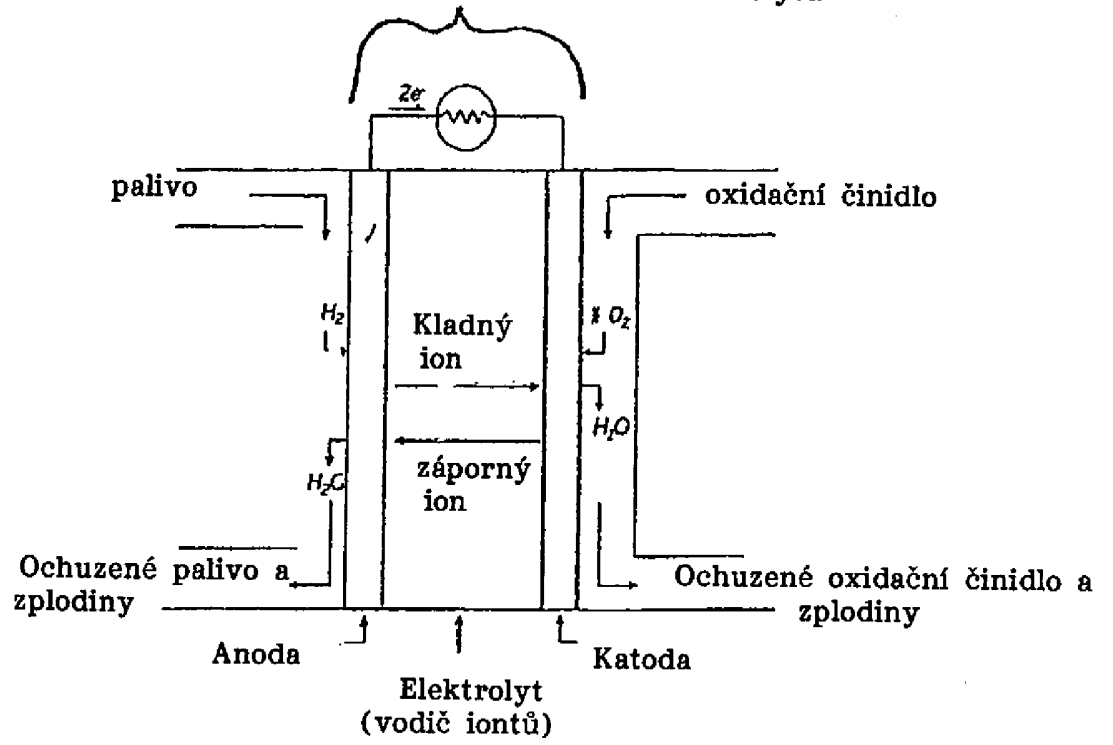
- A: Porézní plyn difundující elektroda  
B: Elektrokatalyzační vrstva  
C: Elektronově izolační vrstva propustná pro protony  
D: Palladiová membrána

Obr. 3

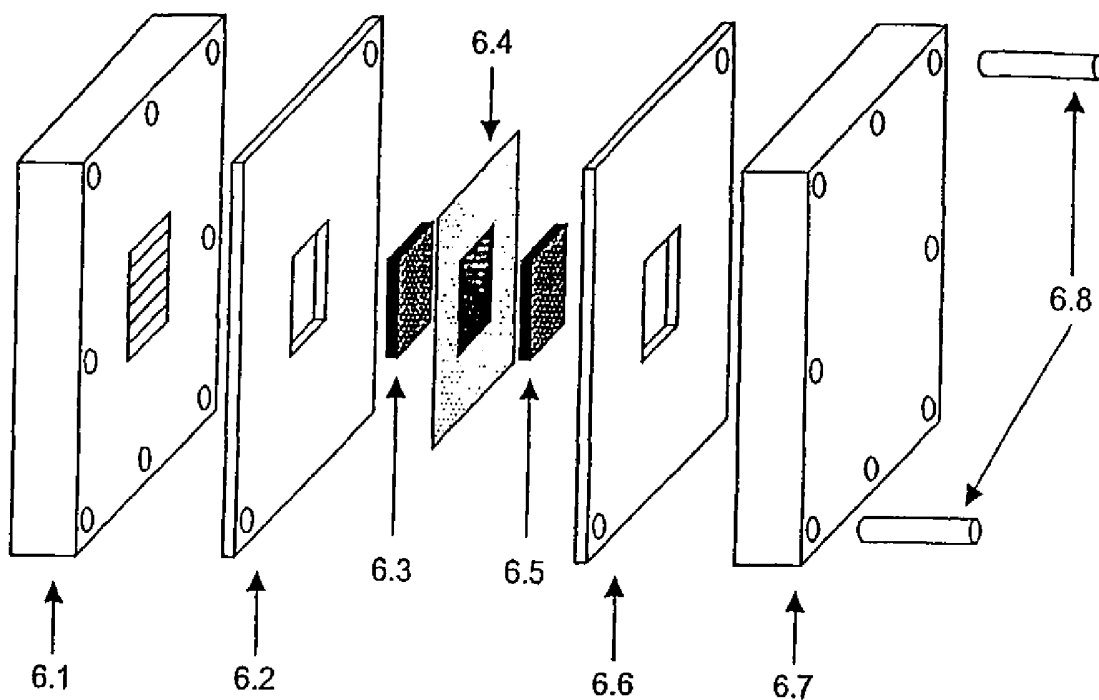


Obr. 4

Soustava membránového elektrolytu

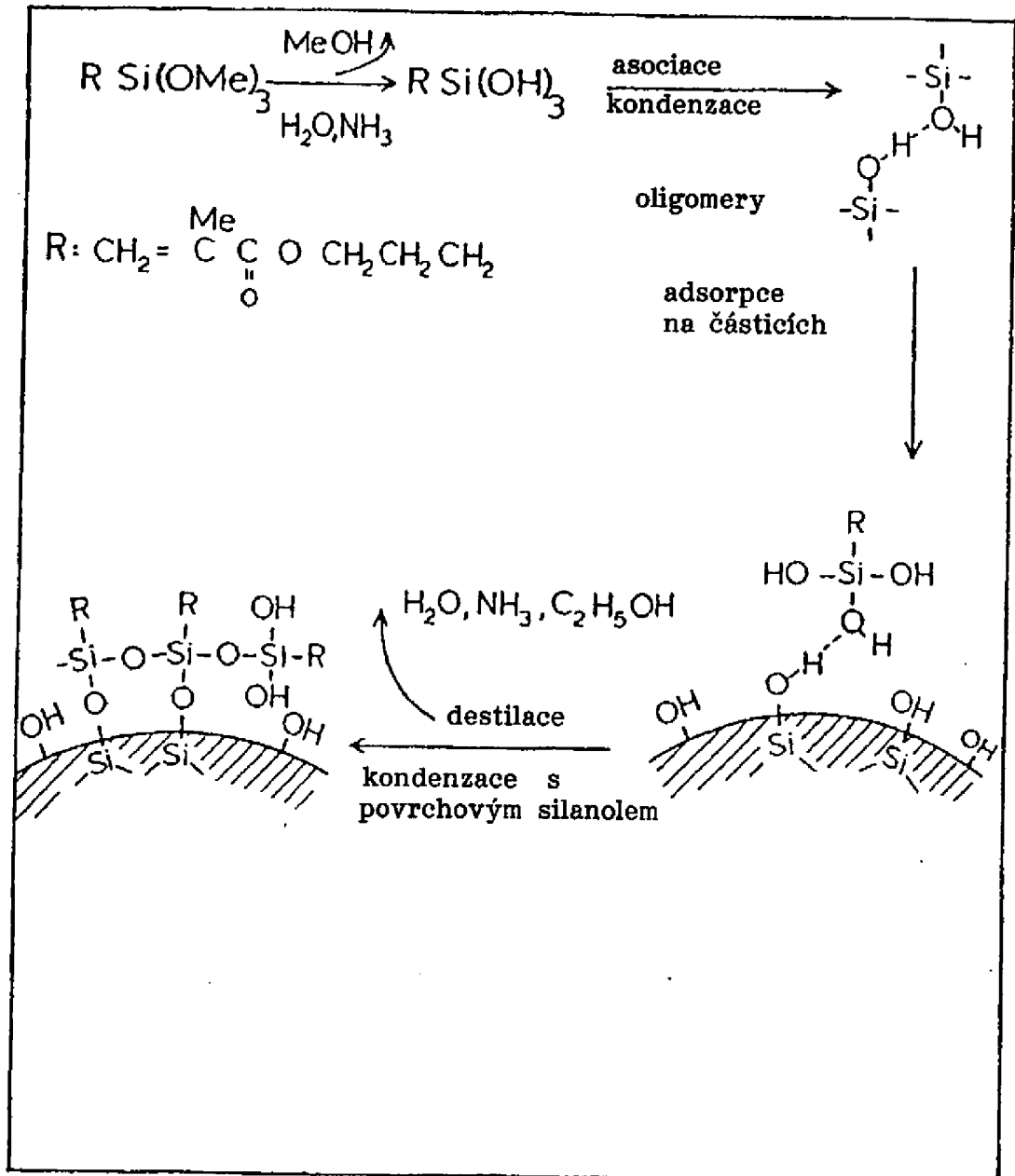


Obr. 5

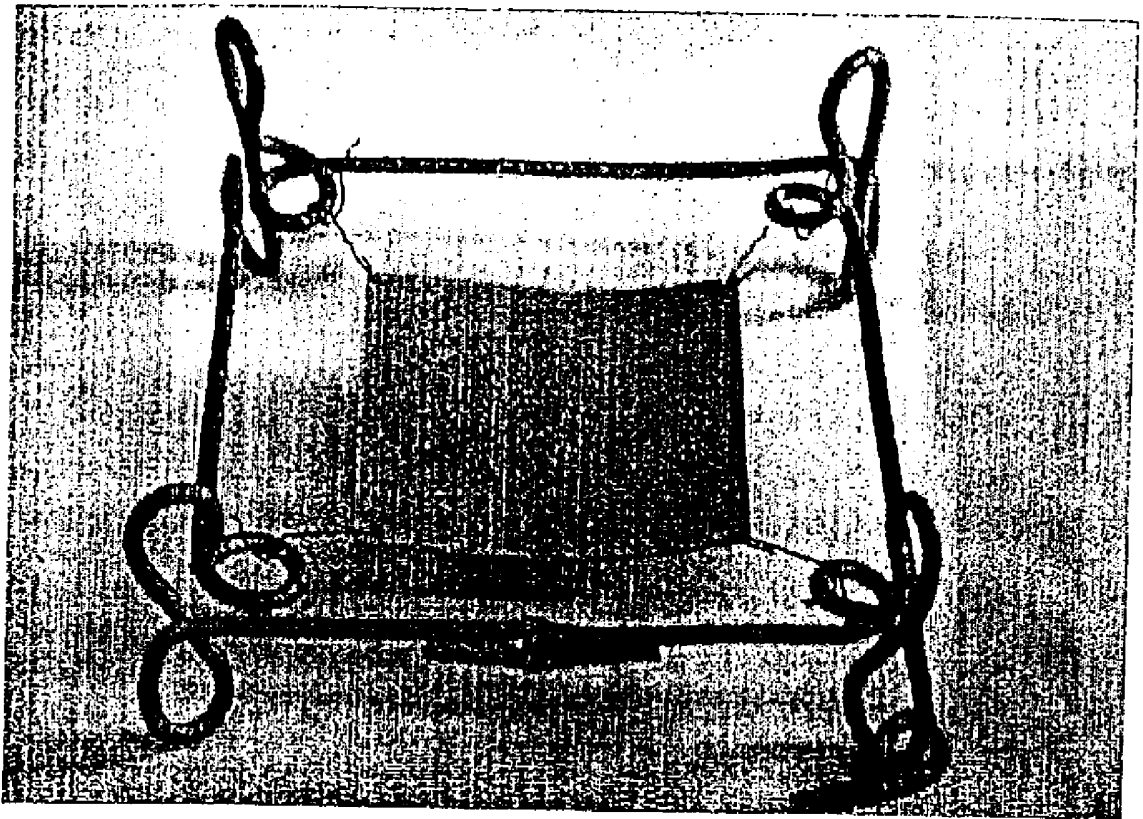


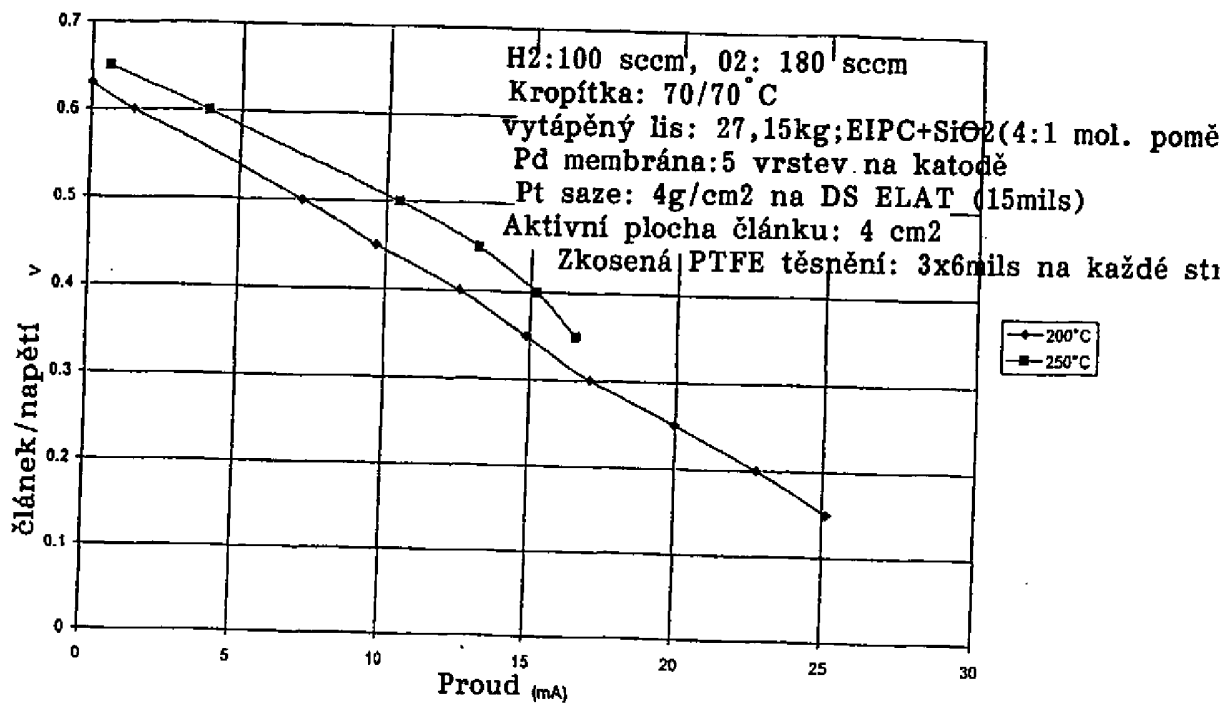
- 6.1 Grafitový blok s anodovým průtočným polem
- 6.2 Těsnění PTFE
- 6.3 Anoda: katalytická plyn difundující vrstva (karbonová tkanina)
- 6.4 Protonově vodivá složená membrána obsahující elektronově izolační protonový vodič (čárkovaně vystínovaná) na nosiči z hydridu kovu, tj. Pd fólie (tečkovaná část)
- 6.5 katoda: katalyzovaná plyn difundující vrstva (karbonová tkanina)
- 6.6 Těsnění PTFE
- 6.7 Grafitový blok s katodovým průtočným polem
- 6.8 Vyrovnávací čepy

Obr. 6

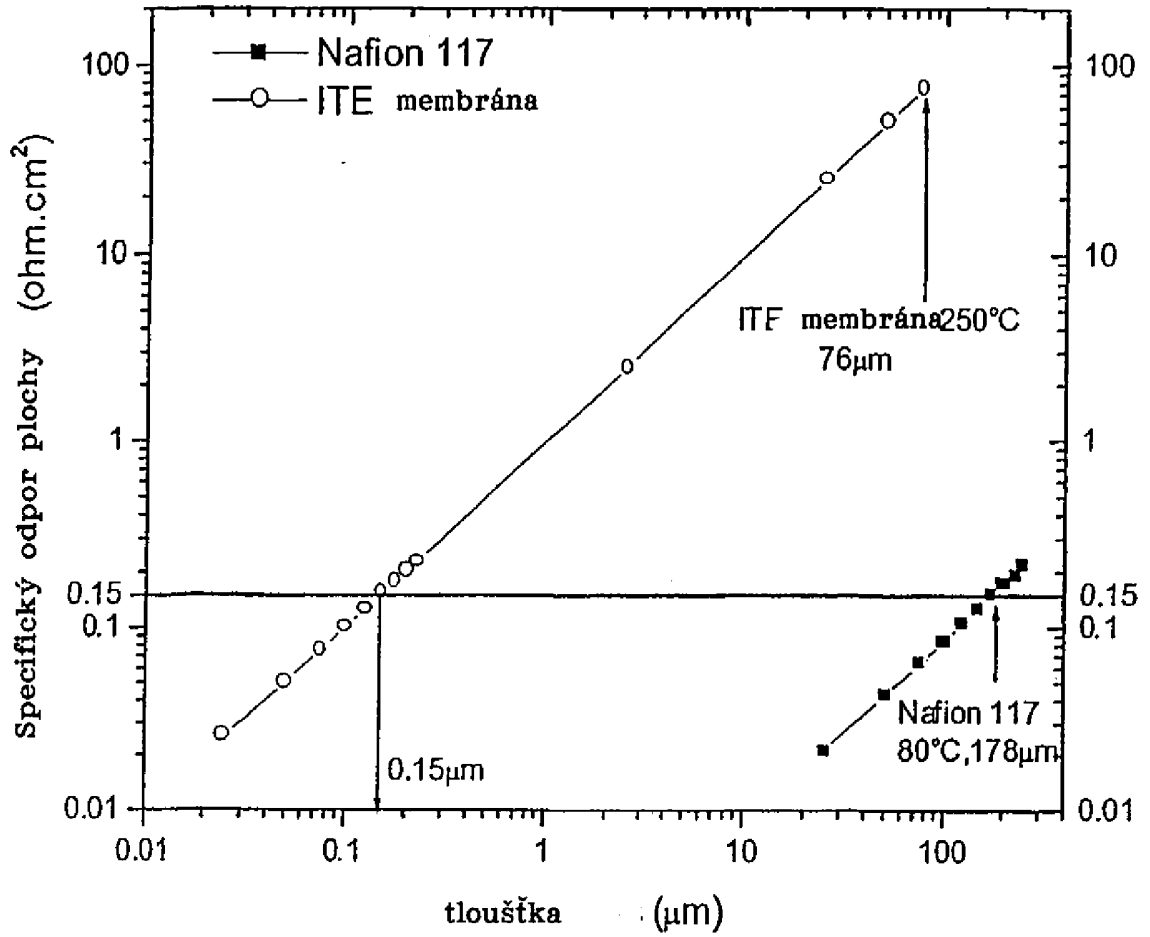


Obr. 7



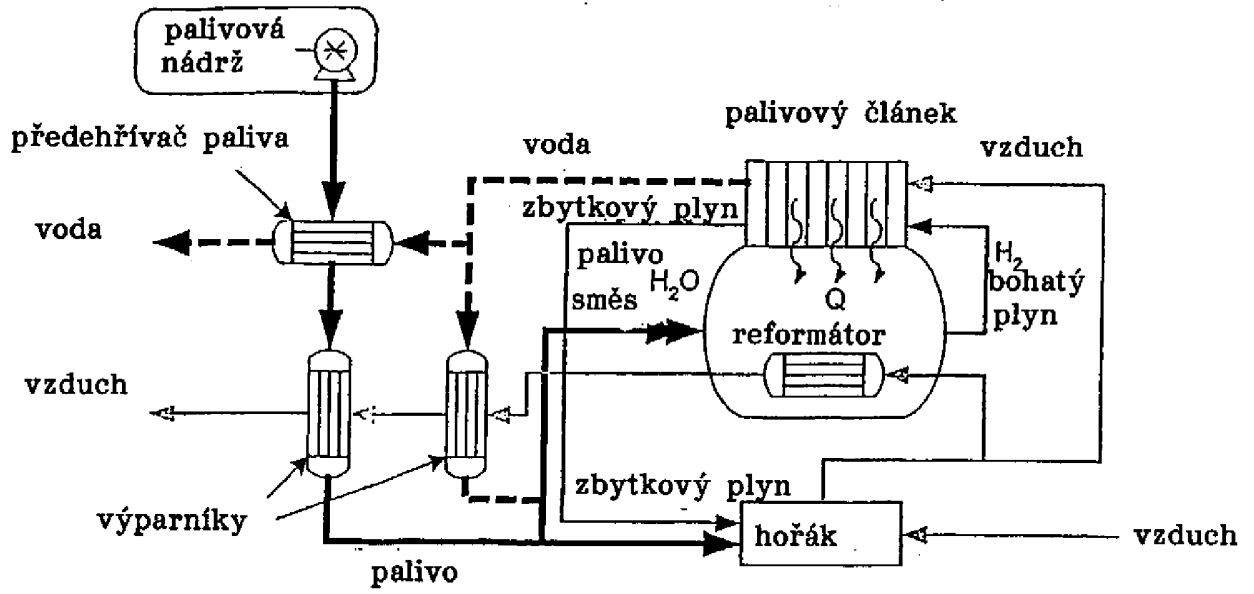


Obr. 9

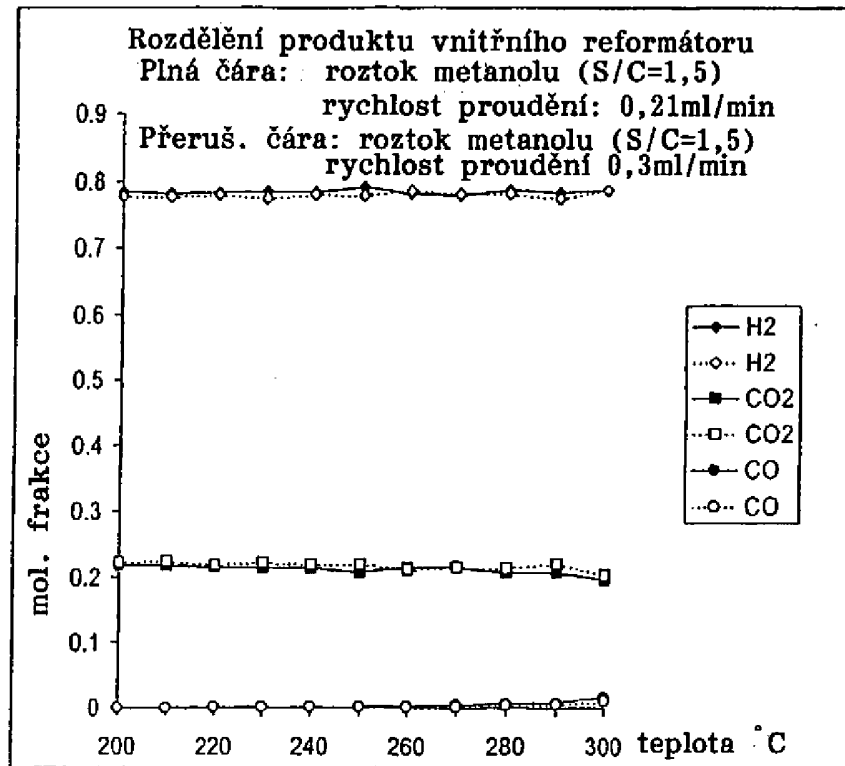


obr. 10

Soustava palivového článku s částečným reformátorem (PRFC)



Obr. 11



Obr. 12