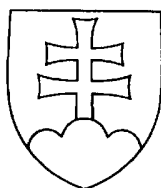


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA

- (22) Dátum podania prihlášky: **22. 6. 2001**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **60/222 128**
60/144 208
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **31. 7. 2000**
31. 10. 2000
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **US, US**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **8. 9. 2005**
Vestník ÚPV SR č.: **9/2005**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/US01/20032**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO02/11226**

(11), (21) Číslo dokumentu:

190-2003

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷ :

H01M 8/10

- (71) Prihlasovateľ: **NUVANT SYSTEMS, INC., Chicago, IL, US;**
(72) Pôvodca: **Smotkin Eugene, Chicago, IL, US;**
(74) Zástupca: **PATENTSERVIS BRATISLAVA, a. s., Bratislava, SK;**

- (54) Názov: **Membrána priepustná pre vodík na použitie v palivových článkoch a sústava palivového článku s čiastočným reformátom, majúca reformujúce katalyzátory v anódovom priestore palivového článku**

- (57) Anotácia:
Elektrónovo izolačný protónový vodič (C) je prilepený alebo nanosený ako film na protóny prepúšťajúci materiál (D) s hustou fázou, v takej hrúbke, aby kombinácia C/D mala protónovú vodivosť vo výhodnom strednom rozsahu teplôt 175 až 550 °C. Kombinácia C/D je začlenená do sústavy membránovej elektródy (MEA) s vysokoteplotným elektrolytom, ktorá je začlenená do palivového článku, ktorý môže pracovať v tomto stredne teplotnom rozsahu. Palivový článok je na druhej strane začlenený do sústavy palivového článku, ktorá má reformátor paliva v prietochnom poli zmesi paliva, vstupujúci do palivového článku alebo do sústavy, v ktorej sa palivo privádza do palivového článku z externého reformátora.

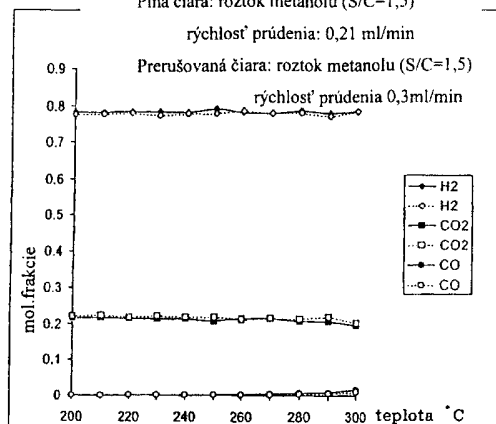
Rozdelenie produktu vnútorného reformátora

Plná čiara: roztok metanolu (S/C=1,5)

rýchlosť prúdenia: 0,21 ml/min

Prerušovaná čiara: roztok metanolu (S/C=1,5)

rýchlosť prúdenia 0,3 ml/min



15892

Membrána priepustná pre vodík na použitie v palivových článkoch a sústava palivového článku s čiastočným reformátom, majúcim reformujúce katalyzátory v anódovom palivovom článku

Oblasť techniky

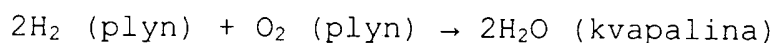
Predložený vynález sa týka systému zloženého elektrolytu na použitie buď ako samotného palivového článku so strednou teplotou alebo v systémoch palivových článkov s katalyzátormi reformujúcimi metanol vnútri anódového priestoru. Zložený elektrolytický systém obsahuje nosnú fóliu alebo pletivo z hydridu kovu, ktoré sú nesené elektrónovo izolovanými protónovými vodičmi na jednej alebo oboch stranách nosnej fólie.

Doterajší stav techniky

V tejto prihláške sa uplatňuje priorita z doterajšej prihlášky č.60/222 128 podanej 31.júla 2000 s názvom : „Partial Reformate Fuel Cell“ a doterajšej prihlášky č.60/244 208 podanej 31.októbra 2000 s názvom „A Proton Exchange Membrana, A Partial Reformate Fuel Cell. And A Partial Reformate Fuel Cell System With A Reformer In The Flow Field“, na ktoré sú tu uvedené odkazy.

Palivové články sú elektrochemické zariadenia, ktoré premieňajú chemickú energiu reakcie priamo na elektrickú energiu. Chemická energia je rozdiel medzi východzími chemikáliami a energiou vyrobených chemikálií. Reakcia je proces, pri ktorom sa chemikálie premieňajú z východzieh chemikálií na chemikálie produktu, pričom sa zachováva rovnaká

celková hmota. V palivových článkoch je reakcia na anóde oxidačná reakcia a reakcia na katóde je redukčná reakcia. Oxidačná reakcia zahŕňa stratu elektrónov, zatiaľ čo získavanie elektrónov je redukčná reakcia. Palivový článok je galvanický článok. Galvanický článok je zariadenie na získavanie energie z reakcie ako elektrická práca. Maximálna elektrická práca sa rovná premene na voľnú energiu, ktorá nastáva v priebehu reakcie. Napríklad štandardná voľná energia reakcie



je zmena na voľnú energiu, keď dva moly čistého vodíka pri 1 bare reagujú s 1 molom čistého kyslíkového plynu pri 1 bare, aby sa vyrobila kvapalná voda s rovnakým tlakom. Štandardná zmena voľnej energie pre túto reakciu je $-474,26 \text{ kJ}$. To znamená koľko energie je k dispozícii pre neexpanznú prácu, ktorá zahŕňa elektrickú prácu. Kvapalina je kondenzovaná fáza. Zmena voľnej energie pre reakciu palivového článku, ako je vytvorenie vody z vodíka a kyslíka, je vzťahnutá k potenciálu článku podľa nasledujúcej reakcie:

$$\Delta G = nFE$$

kde n je množstvo elektrónov (v moloch) prenesených medzi elektródami, keď nastane stechiometrická reakcia. F je Faradayova konštanta 96500 coulombov na mol a E je napätie článku. Elektrická práca, ktorá sa uskutoční, keď dráhy náboja z anódy na katódu sa rovnajú súčinu napätia článku a hnacieho prúdu násobeného odtiahnutým prúdom.

Batéria je zariadenie na uskladnenie energie. Maximálna energia, ktorá je k dispozícii, je daná množstvom chemickej reakčnej zložky uskladnenej v batérii ako takej. Batéria prestane vyrábať elektrickú energiu, keď sú chemické reakčné

zložky spotrebované (t.j. vyprázdnené). V sekundárnej batérii, znovu nabitie regeneruje reakčné zložky, čím sa dodá energia do batérie z externého zdroja. Palivový článok je na druhej strane zariadenie na premenu energie, ktoré má teoreticky schopnosť vyrábať elektrickú energiu počas tak dlhej doby, dokedy sa palivo a oxidačné činidlo privádza na elektródy. V skutočnosti odbúravanie, primárna korózia, nesprávna činnosť súčastí obmedzuje praktickú prevádzkovú životnosť palivových článkov.

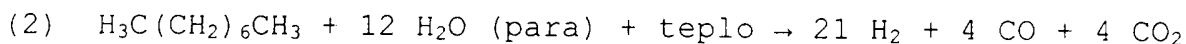
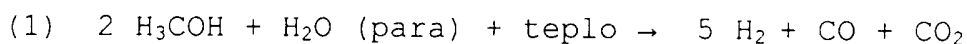
Palivové články vytvárajú energiu pre kozmickú dopravu (raketoplány) už pár desaťročí. Avšak palivo používané v palivových článkoch používaných v raketoplánoch je čistý, kvapalný vodík.

V bežných palivových článkoch je elektrolyt katalyzovaný na obidvoch lícnych plochách dvojrozmernej membrány. Jedna lícna plocha je anódová strana, kde sa palivo oxiduje a opačná plocha je katódová strana, kde sa kyslík redukuje. V palivových článkoch s polymérnym elektrolytom sa tento trojvrstvový systém obvykle označuje ako membránová elektródová sústava (MEA). Tri vrstvy, to znamená polymérny elektrolyt vložený medzi dve katalytické vrstvy.

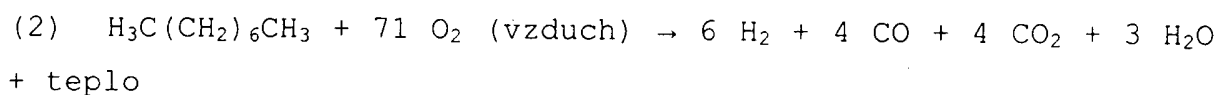
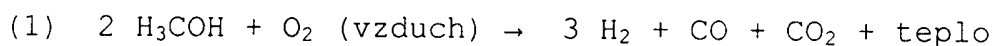
Benzín, nafta, metán a alkoholy nemajú primeranú elektrochemickú aktivitu, aby mohli byť použité priamo v doteraz známych palivových článkoch s polymérnym elektrolytom (PEFC) na vysoko energetické použitie. Je potrebné použiť katalyticko-chemický palivový procesor na premenu týchto palív na palivové plyny bohaté na vodík. Palivový procesor pre automobilové motory s palivovým článkom musí byť schopný naštartovať veľmi rýchlo, potom rýchlo odobrať energiu a pracovať účinne cez široký rozsah konverzných rýchlostí. Konverzia paliva tiež potrebuje byť v podstate dokonalá cez celý rozsah zaťaženia. Hladina kysličníka uhoľnatého v spracovanom palive, vstupujúceho do šachty, musí byť veľmi nízka, aby sa zabránilo otráveniu anódových katalyzátorov.

Chemické reakcie, ktoré ovplyvňujú konštrukciu palivového procesora pre dve alternatívne reakcie, použité v prvom kroku na konverziu metanolu, t.j. H_3COH alebo benzínu (napr. $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$) sú uvedené ďalej:

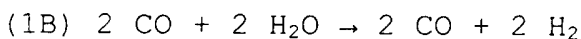
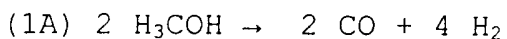
Vytvorenie pary



Čiastočná oxidácia



Reakcie parného štepenia (parného reformovania) popísané v uvedených rovniciach potrebujú katalyzátor. Katalyzátory sú zahrnuté do katalyticko-chemického-palivového procesu. Na účely tejto prihlášky je reformujúci katalyzátor každý katalyzátor, ktorý zvyšuje rýchlosť tvorenia vodíka. Ten bude obsahovať katalyzátory na konverziu vodného plynu, ktoré konvertujú CO a vodu na vodík a CO_2 . Reakciu (2) možno považovať za kombináciu krakovania metanolu a konverziu vodného plynu. Reakciu (2) možno rozložiť na (1A) a (1B).



Avšak v systémoch v praxi sa druhá reakcia nedokončí. Preto nie je „reformné“ palivo kontaminované CO. Ako (1A) tak aj (1B) vyžadujú katalyzátory. (1A) je krakovacia reakcia metanolu, zatiaľ čo (1B) je konverzná reakcia vodného plynu. Preto sa pri konverzii metanolu na vodík všetky katalyzátory označujú ako reformujúce katalyzátory (katalyzátory aktivujúce krakovaciu reakciu, katalyzátory konverzie vodného plynu,

katalyzátory s dvojitou funkciou umožňujúce obidve reakcie). Tieto katalyzátory môžu byť začlenené do samostatného reaktora mimo palivového článku alebo môžu byť začlenené do palivového článku ako takého. Keď je katalyzátor začlenený do palivového článku, označujeme to ako inertné reformovanie. Reaktor alebo sada reaktorov, ktoré chemicky premieňajú palivo na vodík, sa tiež nazývajú Syngas generátor reaktora. Vždy vznikajú vedľajšie produkty vrátane CO_2 a CO . Iné vedľajšie produkty môžu byť tiež vyrábané.

Obsah H_2 v reformovanom metanole je asi 0,189 kg alebo 0,430 kg H_2/kg paliva. Reformný proces dáva H_2 zriedený CO_2 a nízke hladiny CO . V rozsahu pracovných teplôt (T) palivových článkov s polymérnym elektrolytom, reformát pred konverziou vodného plynu (WGS) a prednostný oxidačný (PROX) reaktor obsahuje CO na úrovni ppm, čo je postačujúce na zastavenie katalyzátora z Pt zliatiny. Výťažok WGS obsahuje asi 1% CO , čo je stále postačujúce na zastavenie anódy. Jednotka PROX sa používa na ďalšiu redukciu obsahu CO na tolerančný limit asi 10-ppm typického anódového katalyzátora (PtRu). Vývoj anód, ktoré znášajú CO , odstraňuje potrebu jednotiek PROX a WGS. Dnes neexistujú anódové katalyzátory, ktoré by mohli znášať 1% obsah CO výstupu z WGS reaktora pri prevádzkovej teplote palivového článku s polymérnym elektrolytom. Najviac obvykle používaný anódový katalyzátor je uhlík na nosiči PtRu. Boli skúmané alternatívy ako je PtMo, avšak otázka stability s PtMo vyžaduje výskum elektrolytických systémov pre vyššie teploty (HTE). Palivové články s kyselinou fosforečnou (PAFC) nevyžadujú jednotku PROX, pretože pracujú pri 200°C . Aj keď CO nie je palivo pri 200°C , nie je to jed. Avšak PACF trpí problémami korózie spojenými s elektrolytom z kyseliny fosforečnej.

Existujú ešte ďalšie dôvody na zvyšovanie FC pracovnej teploty aj pri použití H_2 . Pri vysokých účinnostiach (vysokonapäťové články) by polarizácia na anóde mohla byť

menej ako 30 mV, pokiaľ je napätie článku stovky mV z termodynamickej hodnoty z dôvodov polarizácie katódy (alebo strát na katóde). Redukčné kinetiky štvor-elektrónového kyslíka by sa podstatne zlepšili, keby sa vyvinuli vysokoteplotné elektrolytické systémy. Preto sú dva kľúčové dôvody na vývoj vysokoteplotných elektrolytických systémov (1) zmiernenie otrávenia CO a (2) zlepšenie kinetiky redukcie O₂. Vysoké teploty systémov elektrolytu by podstatne znížili objem systému palivový procesor/FC (PROX jednotka by mohla byť vypustená a mohla by sa zmenšiť veľkosť reformátora vodného plynu alebo by mohol byť možno aj vylúčený). Úspešný vývoj vysokoteplotných elektrolytov by mohol poskytnúť uvoľnenie požiadaviek na výkon palivových reformátorov. Použitie takýchto sústav membránových elektrolytov (MEA) aj pri vyššej teplote by malo mimoriadny vplyv na konštrukciu kompaktných systémov pre prenosnú, prepravnú a stacionárnu energiu.

Protónové vodiče v pevnom stave sú kandidáti do snímačov, batérií, palivových článkov, elektrolyzéro, atď. Stručný prehľad typov a princípov protónových vodičov v tuhom stave a teplotných závislostiach týchto vodičov je uvedený v publikácii Norby: Solid-state prototic condustors: principles, properties, progress and prospects", Solid State Ionics, 125, str.1 až 11 (1999), ktorá je tu uvedená v odkazoch. Norby uvádza v anotácii, že je „veľmi potrebné vyvíjať elektródy pre vysoko a stredne teplotné protónové vodiče". Uvedené vydanie Solid State Ionics je z rokovania 9.Medzinárodnej konferencie o protónových vodičoch v pevnom stave.

Rokovanie obsahuje viac ako 50 článkov o protónových vodičoch v pevnom stave.

Doteraz známe palivové články s polymérnym elektrolytom obvykle používajú vodivé polyméry ako elektrolytickú membránu V MEA. Známe polyméry vodiace protóny sú nízkoteplotné vodiče, pracujúce pod 100°C. Na druhej strane, stredné

a vysokoteplotné protónové vodiče pracujú v teplotných rozsahoch 100 až 650°C a resp. 650°C a viac.

MEA je jadro palivového článku. Polyméry vodiace protóny sa používajú ako elektrolyt v PEFC. Nafion™ je príklad polyméru vodiaceho protóny. Aj keď elektrolyty pre palivové články sú nutne vodiče protónov, nevodia elektróny (t.j. sú elektrónové izolátory). Tento Nafion je príklad elektrónovo izolačného protónového vodiča. EIPC je materiál, ktorý vedie protóny alebo vodík, ale nevedie elektróny. PEFC obvykle pracujú pri teplotách pod 100 °C. Horná hranica je daná vlastnosťami polymérneho elektrolytu (obvykle perflórované sulfónované polyméry ako je Nafion™, ktorý dehydratuje pri teplote nad 100°C. Udržovanie vody (vodné hospodárstvo) v polyméri je nutné kvôli vysokej vodivosti protónov. Keď sa teplota zvyšuje nad bod varu vody, polymérna membrána dehydratuje. Dehydratácia membrány znižuje vodivosť.

V známych PEFC sa vodivosť znižuje ako sa zvyšuje teplota. Hlavne sa protónová vodivosť Nafionu™ znižuje tak, ako sa zvyšuje teplota. Obvykle je hrúbka Nafionu, použitá v palivových článkoch medzi 0,0508 mm až 0,1778 mm (2 až 7 mil, kde MIL je tisícina palca, t.j. 0,0254 mm). Takú hrubú vrstvu majú voľne stojace filmy. Je možné udržať hydratáciu membrány zvyšovaním tlaku. Zvyšovanie tlaku je spôsob pôsobenia na vodné hospodárstvo, pretože bod varu vody sa zvyšuje so zvyšovaním tlaku. Avšak prevádzka palivového článku pri vyššom tlaku vyžaduje použitie parazitnej energie na činnosť kompresorov. Udržovanie vyššieho tlaku by znižovalo hustotu energie systému palivového článku.

Pripojený obr.1 je obr.1 z Norbyho. Znázorňuje vybrané údaje pre protónovú vodivosť ako funkciu prevrátenej hodnoty teploty. Norby uvádza, že mnoho tried protónových vodičov sú členy, ktoré majú protónové vodivosti až 10^{-3} až 10^{-2} S/cm pri určitej teplote. Protónové vodivosti znázornené na obr.1

u Nafionu a roztokov HCl a H_3PO_4 sú v rozsahoch, v ktorých sú tieto materiály použiteľné ako protónové vodiče.

Protónové vodiče obsahujúce Nafion, HCl a H_3PO_4 majú niekoľko nevýhod. Nafion vyžaduje vodu. Palivové články s kyselinou fosforečnou majú matricu, napr. legovaný polybenzimidazol nasiaknutý kyselinou fosforečnou. Pracovná teplota týchto kyselín je tiež obmedzená ich tekavosťou. Tiež anión (alebo konjugovaná báza) kyseliny fosforečnej (t.j. fosforečnan) otravuje platínový katalyzátor.

Norby uvádza, že „pri vyšších teplotách sa protonické vodivosti znižujú, z dôvodu (1) reverzibilnej alebo nereverzibilnej straty vehikulárnej vody (napr. v protóny vodiacich polyméroch), (2) z dôvodu rozkladu alebo tavenia hydrátov, hydroxidov alebo solí kyselín, alebo (3) z dôvodu reverzibilnej straty protónov (vody) oxidov. Preto sú protónové vodivosti obvykle funkčné cez pomerne úzke rozsahy teplôt“.

Jednotky vodivosti sú S/cm , kde S je Siemens. Siemens je obrátená hodnota Ohmu (t.j. $1/\Omega$). S odkazom na obr.1. Norby dochádza k záveru, že „v súčasnosti, pevné protónové vodiče nie sú porovnateľné s najlepšimi vodičmi kyslíkových iónov (s vodivosťou $> 1 \text{ S/cm}$). Avšak protónové vodiče v podstate pracujú pri podstatne nižších teplotách a môžu ponúknuť najvyššiu vodivosť pri stredných a nízkych teplotách. Ale neexistujú žiadne protónové vodiče, pracujúce uspokojivo v medzere medzi asi 200 až 500°C , ako je to znázornené na obr.1. Aj keď sa „medzera“ môže zdať malá v Arhéniovom diagrame, prekrýva najdôležitejší a najviac žiadaný rozsah pracovných teplôt, ako pre chemické procesy tak pre konverzné procesy. Zúženie tejto medzery je prvoradým záujmom pri vývoji protónových vodičov pre praktické použitie“.

Preto je potrebné vytvoriť systém, majúci protónovú vodivosť v oblasti „medzier“ z obr.1. Hlavne je potom potrebné nájsť elektrónovo izolačný protónový vodič, neobsahujúci

žiadnu kvapalnú fázu, ako je voda v Nafione alebo H_3PO_4 vsiaknutý do matrice, majúci protónovú vodivosť v oblasti „medzery“ z obr.2.

Podstata vynálezu

Vyhotovenie podľa predloženého vynálezu je elektrónovo izolačný protónový vodič, majúci vodivosť vnútri medzery z obr.1.

Iné je vyhotovenie elektrónovo izolačného protónového vodiča, majúceho protónovú vodivosť v medzere z obr.2, pričom elektrónovo izolačný protónový vodič neobsahuje žiadnu kvapalnú fázu.

Ďalšie vyhotovenia sa týkajú protónovo vodivej membrány, obsahujúcej elektrónovo izolačný protónový vodič, majúci protónovú vodivosť vnútri medzery z obr.1 alebo obsahujúci protónovo vodivú membránu, majúcu protónovú vodivosť vnútri medzery z obr.2, pričom elektrónovo izolačný protónový vodič neobsahuje žiadnu kvapalnú fázu.

Vyhotovenie tohoto vynálezu je palivový článok, obsahujúci protónovo vodivú membránu, obsahujúcu elektrónovo izolačný protónový vodič, majúci protónovú vodivosť vnútri medzery z obr.1 alebo majúci protónovú vodivosť vnútri medzery z obr.2, pričom elektrónovo izolačný protónový vodič neobsahuje žiadnu kvapalnú fázu.

Ďalšie vyhotovenie je systém palivových článkov, obsahujúci palivový reformátor a palivový článok, obsahujúci protónovo vodivú membránu, majúcu protónovú vodivosť vnútri medzery z obr.2, pričom elektrónovo izolačný protónový vodič neobsahuje žiadnu kvapalnú fázu.

Ďalšie výhody tohto vynálezu budú odborníkom zrejmé z nasledujúceho podrobného popisu, kde sú popísané a znázornené iba najlepšie príkladné vyhotovenia predloženého vynálezu. Ale je zrejmé, že vynález je možné realizovať ešte

ako ďalšie a rôzne vyhotovenia, a ich detaily je možné meniť z mnohých rôznych aspektov bez toho, aby sa odchýlilo z rozsahu vynálezu. Preto je nutné výkresy a popis považovať iba za ilustrujúce povahu vynálezu a nie za obmedzujúce.

Prehľad obrázkov na výkresoch

Príkladné vyhotovenie predloženého vynálezu je znázornené na pripojených výkresoch, kde

obr.1 znázorňuje vybrané údaje protónovej vodivosti ako funkcie obrátenej hodnoty teploty pre niektoré materiály;

obr.2 znázorňuje vybrané údaje protónovej vodivosti ako funkciu obrátenej hodnoty teploty pre niektoré materiály;

obr.3 znázorňuje príklad elektródovej sústavy s vysokoteplotnou elektrolytickou membránou;

obr.4 znázorňuje hrúbku ako funkciu obrátenej hodnoty teploty rôznych materiálov, majúcich protónovú vodivosť, ktorá sa rovná vodivosti Nafionu 117 pri 80°C;

obr.5 znázorňuje príklad palivového článku so sústavou membránovej elektródy;

obr.6 znázorňuje schematicky vyhotovenie sústavy palivového článku pre strednú teplotu;

obr.7 znázorňuje schematicky reakcie prebiehajúce pri príprave častíc kysličníka kremičitého podľa jedného vyhotovenia vynálezu;

obr.8 znázorňuje Pd fóliu s piatimi vrstvami EIPC na jednej strane, visiacu na rámovom stojane po 20 hodinách sušenia v atmosfére NH_3 ;

obr.9 znázorňuje zmeny ASR ($\Omega \cdot \text{cm}^3$) s hrúbkou EIPC v μm (mikrónoch);

obr.11 znázorňuje systém palivového článku s čiastočným reformátom;

obr.12 znázorňuje rozdelenie produktu vnútorným reformovaním vo vyhotovení podľa vynálezu.

Príklad uskutočnenia vynálezu

Tu použitý výraz „protónový vodič“ znamená každé teleso schopné viesť protóny. Teleso môže byť jeden materiál alebo zložený materiál. Zložený materiál je sústava materiálov zložená zo zmesi alebo kombinácie dvoch alebo viacerých makro zložiek, líšiacich sa tvarom a/alebo zložením materiálu a ktoré v podstate nie sú navzájom v sebe rozpustené.

Na účely tohto vynálezu MEA pozostáva z aspoň jednej vrstvy elektródy, napr. anódy alebo katódy, kde sa chemická látka oxiduje alebo aspoň redukuje a protihľané elektródy, napr. katódy alebo anódy, kde sa oxidačné činidlo redukuje alebo resp. sa palivo oxiduje. MEA má tiež EIPC, ktorý vedie protóny, ale nevedie elektróny. EIPC podľa tohto vynálezu by mohol byť samostatnou súčasťou MEA alebo môže byť začlenený do prechodovej vrstvy na jednej lícnej ploche a je to zmiešaný elektrón-protónový vodič na opačnej strane. Zmiešaná vodivá oblasť slúži ako katalytická oblasť a elektrónovo izolačná oblasť slúži ako elektrolyt alebo EIPC. Katalytická vrstva je podporená na EIPC strane prechodovej vrstvy. To by tvorilo 2-vrstvovú MEA. Táto dvojvrstvová MEA bude obvykle pracovať pri vysokej teplote tak, že jedna strana protónovo vodivej zloženej membrány nebude potrebovať katalytickú vrstvu, pretože reakcia na nekatalytickej strane je kľudná vzhľadom na vysokú teplotu. Všeobecná predstava MEA je: anóda/EIP/C/katóda. Dvojvrstvová MEA bude tá, v ktorej má jedna z elektródových oblastí postupne sa meniace rozhranie, oddelujúce oblasť EIPC od oblastí elektródy. Tento vynález zahŕňa niekoľko vyhotovení MEA.

V inom vyhotovení dvojvrstvovej MEA sú elektróda a protielektróda usporiadané ako sendvič a rozhranie medzi elektródou a protielektródou tvorí EIPC. Vyhotovenie trojvrstvového systému bude mať EIPC s katalytickými vrstvami elektródy a protielektródy na oboch stranách EIPC. MEA

palivového článku s polymérnym elektrolytom používajúcim Nafion s katalytickými vrstvami na oboch stranách Nafionu je príkladom trojvrstvovej MEA.

V inom vyhotovení 5 vrstvovej MEA je anódová katalytická vrstva nanosená na EIPC, ktorý je naopak nanosený na fólii z hydridu kovu. Licna plocha fólie, ležiacej proti anóde môže mať vrstvu EIPC nanosenú na povrchu, ktorý leží proti katódovej katalytickej vrstve. Iné vyhotovenie, 4 vrstvové MEA, bude mať EIPC iba na jednej strane fólie z hydridu kovu.

Obvykle je MEA súčasťou palivového článku, ktorý obsahuje elektrolytický systém vložený medzi anódovou a katódovou katalytickou vrstvou. Elektrolytický systém môže obsahovať maticu, ktorá nesie elektrolyt v kvapalnej fáze, polymérnej fáze, anorganickej fáze, ktorá vedie kyslík, uhličitán alebo protóny. Elektrolyt môže byť viaczložkový systém. Anódový katalyzátor by mohol byť zmiešaný kovový katalyzátor platína/ruténium (PtRu) s veľkou povrchovou plochou a katóda môže byť katalyzátor z platinových sadzí s veľkou povrchovou plochou. Skrátene sa MEA, majúce PtRu anódu, EIPC a Pt katódu označuje: PtRu/EIPC/Pt.

Rôzne vyhotovenia tohoto vynálezu, jednoducho pomocou ilustrácie najlepšieho spôsobu vyhotovenia tohoto vynálezu, sú nasledujúce.

Elektrónovo izolačný protónový vodič sústavy membrány elektródy, ktorý je schopný premeniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote 220°C až 550°C. Elektrónovo izolačný protónový vodič sústavy membránovej elektródy, ktorý je schopný premeniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi 175°C až asi 350°C, elektrónovo izolačný protónový vodič obsahujúci kvapalnú fázu neobsahujúcu kyselinu.

Protónovo vodivá zložená membrána obsahujúca elektrónovo izolačný protónový vodič sústavy membránovej elektródy, ktorá je schopná premeniť chemickú energiu reakcie na elektrickú

energii pri teplote asi 200°C až asi 550°C. Protónovo vodivá zložená membrána obsahujúca elektrónovo izolačný protónový vodič sústavy membránovej elektródy, ktorá je schopná premeniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi 175°C až asi 550°C, elektrónovo izolačný protónový vodič, neobsahujúci žiadnu kyselinu, aby sa udržiavala vodivosť.

Sústava membránovej elektródy, obsahujúca elektrónovo izolačný protónový vodič a ktorá je schopná premeniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi 220°C až 550°C. Sústava membránovej elektródy, obsahujúca elektrónovo izolačný protónový vodič a ktorá je schopná premeniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi 175°C až 550°C, sústava membránovej elektródy neobsahuje kyselinu, aby sa udržiavala vodivosť. Sústava membránovej elektródy môže mať merný odpor plochy v rozsahu asi 0,01 až 100 ohm.cm².

Sústava membránovej elektródy môže obsahovať podperu z hydridu kovu a elektrónovo izolačný protónový vodič na podpere z hydridu kovu. Elektronický izolačný protónový vodič môže byť katalyzovaný.

Iné vyhotovenie je palivový článok, obsahujúci elektronický izolačný protónový vodič, kde palivový článok je schopný premeniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi 220°C až asi 550°C. Ešte iné vyhotovenie je palivový článok, obsahujúci elektrický izolačný protónový vodič, kde palivový článok je schopný premeniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi 175°C až asi 550°C. Tento elektrónovo izolačný protónový vodič neobsahuje žiadnu kyselinu, aby sa zachovala vodivosť. Palivový článok môže obsahovať hydrid kovu alebo zmesový vodič schopný viesť elektróny a protóny. Palivový článok môže obsahovať reformujúci katalyzátor.

Iné vyhotovenie je palivový článok, obsahujúci elektródy a prostriedky citlivé na vystavenie najmenej jednej chemickej látke, na premenu chemickej energie na elektrickú energiu pri

teplote asi 220°C až 550°C. Ešte iné vyhotovenie je palivový článok obsahujúci elektródy a prostriedky citlivé na vystavenie aspoň jednej chemickej látky, na prerenu chemickej energie na elektrickú energiu pri teplote asi 175°C až asi 550°C. Tento elektrónovo elektrónovo izolačný protónový vodič neobsahuje žiadnu kyselinu, aby sa zachovala vodivosť. Palivový článok môže obsahovať sústavu membránovej elektródy, má merný odpor materiálu, majúceho hrúbku asi 175 mikrónov a protónovú vodivosť vnútri medzery z obr.1 alebo obr.2.

Jedno vyhotovenie je sústava na vytváranie elektriny, obsahujúca palivový reformátor a palivový článok, palivový článok je schopný premeniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi 220°C a asi 550°C. Iné vyhotovenie je systém na vytváranie elektriny, obsahujúci reformátor paliva a sústavu membránovej elektródy, obsahujúcu elektrónovo izolačný protónový vodič, sústava membránovej elektródy je schopná premeniť chemickú energiu na elektrickú energiu pri teplote asi 175°C až asi 550°C. Tento elektrónovo izolačný protónový vodič neobsahuje žiadnu kyselinu, aby sa zachovala vodivosť. V systéme môže byť palivovým reformátorom generátor syntetického plynu. Palivový reformátor môže obsahovať reformujúci katalyzátor v palivovom článku a/alebo vytvárať vodík. Systém môže ďalej obsahovať reaktor na konverziu vodného plynu a/alebo oxidačnú jednotku.

Elektrónovo izolačný protónový vodič sa vyberie zo skupiny obsahujúcej $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{9-x}$ - H_2O (BCN 18; CsH_2PO_4 (CDP); $\text{Sr}[\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_{0.1}]_2\text{O}_{3-x}$ (SZYO); polyfosfátové zlúčeniny obsahujúce 19,96 %hmot. 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 $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-x}$, kde M je Gd alebo Wd a $x=0$ až 0,4 (BCMO). V protónovo vodivej zlozenej membráne sa hydridy kovů zvolia zo skupiny obsahujúcej Pd a Pd aliatiny, V/Ni/Ti, V/Ni, V/Ti, PdAg, PdCu, Ti, LaNi_5 , TiFe a CrNi_5 . Anóda a/alebo katóda môže obsahovať vzácny kov a/alebo nevzácny kov. Anóda a/alebo katóda môže obsahovať vrstvu, ktorá umožňuje difúziu

plynu a vedenie elektrónov. Vrstva sa vyberie zo skupiny obsahujúcej uhlíkovú tkaninu a kovovú tkaninu.

Ďalšie vyhotovenie je spôsob premeny chemickej energie reakcie na elektrickú energiu, obsahujúce vystavenie elektrónovo izolačného protónového vodiča chemickej látke pri teplote asi 221°C až asi 551°C a vytvorenie elektromotorickej sily (emf) cez elektrónovo izolačný vodič. Ešte ďalšie vyhotovenie je spôsob premeny chemickej energie reakcie na elektrickú energiu, obsahujúcu vytvorenie elektrónovo izolačného protónového vodiča chemickej látke pri teplote asi 175°C až asi 551°C a vytvorenie elektromotorickej sily (emf) cez elektrónovo izolačný protónový vodič; pričom elektrónovo izolačný protónový vodič neobsahuje žiadnu kyselinu, aby sa zachovala vodivosť. Tieto spôsoby môžu ďalej obsahovať vystavenie elektrónovo izolačného protónového vodiča oxidačnému činidlu a/alebo vytvorenie chemickej látky reformovaním inej chemickej látky.

Iné vyhotovenie je spôsob výroby sústavy membránovej elektródy, obsahujúci naniesenie prekursora z elektrónovo izolačného protónového vodiča na zmiešaný vodič, schopný viesť elektróny a protóny a ohriatie prekursora, aby sa prekursor premenil na elektrónovo izolačný protónový vodič, pričom sústava membránovej elektródy je schopná meniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi 220°C až asi 550°C. Ešte ďalšie vyhotovenie je spôsob výroby sústavy membránovej elektródy, obsahujúci naniesenie prekursora z elektrónovo izolačného protónového vodiča na zmiešaný vodič, schopný viesť elektróny a protóny a ohriatie prekursora, aby sa prekursor premenil na elektrónovo izolačný protónový vodič, pričom sústava membránovej elektródy je schopná meniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi 175°C až asi 550°C, elektrónovo izolačný protónový vodič neobsahuje žiadnu kyselinu, aby sa zachovala vodivosť. Nanášanie prekursora sa uskutočňuje natieraním štetkou alebo nanášaním

pomocou vzduchu. Zmiešaný vodič je Pd fólia. Ohrievanie prekursora sa uskutočňuje v atmosfére NH_3 . Ohrievanie je pri teplote v rozsahu od asi 100°C do asi 600°C , s výhodou asi v rozsahu 100°C až 400°C .

Spôsob výroby MEA môže ďalej obsahovať prípravu elektrónovo izolačného protónového vodiča, katalyzáciu sústav membránovej elektródy, pričom príprava elektrónovo izolačného protónového vodiča obsahuje prípravu častíc kysličníka kremičitého, prípravu polyfosfátu a zmiešanie častíc kysličníka kremičitého a polyfosfátu, aby sa pripravil prekursor.

Vo výrobkoch a spôsoboch podľa tohto vynálezu, je sústava membránovej elektródy schopná premeniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi $X^\circ\text{C}$ až asi $Y^\circ\text{C}$, kde Y je väčšie ako X a X a Y sú zvolené zo skupiny obsahujúcej 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.

Tiež vo výrobkoch a spôsoboch podľa tohto vynálezu, sústava membránovej elektródy, ktorá je schopná meniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote $X^\circ\text{C}$ až asi $Y^\circ\text{C}$, kde Y je väčšie ako X a X a Y sú zvolené zo skupiny obsahujúcej 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, elektrónovo izolačný protónový vodič neobsahuje žiadnu kyselinu obsahujúcu kvapalnú fázu.

Ako už bolo vysvetlené, obvyklá MEA používa Nafion ako EIPC. Protónová produktivita Nafionu sa znižuje monotónne, akonáhle sa teplota zvýši nad 100°C . Vodiivosť možno udržiavať zvyšovaním tlaku, čím sa zvyšuje bod varu vody a udržovaním hydratácie membrány. To je energeticky nákladný návrh.

Zatiaľ čo bežne používané palivové články používajú Nafion alebo kyseliny, ktoré vykazujú stratu protónovej vodiivosti

vnútri oblasti „medzery“ z obr.1, vysoko teplotný elektrolyt MEA podľa tohto vynálezu má protónovú vodivosť vnútri oblasti „medzery“ z obr.1, ktorá sa zvyšuje monotónne pri zvyšovaní teploty nad 100°C. Podobne, na rozdiel od iných konkurenčných elektrolytov, polybenzimidazol s prímесou kyseliny fosforečnej (PBI, pretože i keď PBI s prímесou kyseliny je nestabilný nad 250°C, protónová vodivosť vysoko teplotného elektrolytu MEA popísaného v tomto vynáleze pokračuje vo zvyšovaní teploty až nad 400°C. Rozdiel medzi sústavou vysokoteplotného elektrolytu MEA, opísanou v tomto vynáleze, a Nafionom alebo PBI (obidva polymérne elektrolyty je ten, že vysokoteplotný elektrolyt MEA nevyžaduje (a) zvlhčovanie, kdežto Nafion áno alebo (b) kyselinu fosforečnú alebo inú voľnú kyselinu, ktorú PBI potrebuje na udržiavanie vodivosti.

To, čo je dlhodobé potrebné v tejto oblasti techniky sú MEA pre vyššiu teplotu. MEA, ktoré pracujú pri alebo nad 150°C zmierňujú otravu CO anódových katalyzátorov. MEA pracujúce nad 300°C odstraňuje potrebu WGS reaktorov a preferenčnej oxidačnej jednotky. Tak vznikne omnoho kompaktnejší systém a dovoľuje zavádzať čiastočne reformovaný metanol do stredne teplotného palivového článku. Vysoko teplotné palivové články sú v tomto kontexte definované ako palivové články s taveným uhlíkom pracujúce pri teplote 650°C, zatiaľ čo nízko teplotné palivové články sú definované ako palivové články pracujúce pod 100°C (napr. doteraz známe palivové články s polymérnym elektrolytom). Stredne teplotné palivové články sú podstatou tejto patentovej prihlášky. Na účel tejto prihlášky, výhodný stredne teplotný režim palivového článku je 150°C až 400°C. Tento teplotný režim obsahuje teploty, pri ktorých vnútorné reformovanie metanolu možno viesť vnútri toku poľa palivového článku. Výhoda vysoko teplotného elektrolytického systému spočíva v tom, že odstraňuje potrebu objemných reaktorov WGS a PROX.

Problém nemožnosti pripraviť robustné membrány z EIPC ako ten popísaný v odkazoch na Norbyho, je vyriešený použitím nosiča, ktorý vedie protóny. V tejto patentovej prihláške sa na nosič odkazuje ako na súčasť D. Fólie z hydridu kovu obsahujú materiály ako Pd, PdAg, PdCu, Ti, LaNi₅, TiFe a CrV₂ sú veľmi robustné a môžu slúžiť ako separátory paliva a oxidačného činidla i s podstatnými rozdielmi tlaku. Tieto materiály naspak absorbujú vodík. Vodíkové atómy môžu difundovať z povrchu do objemu a premiestniť sa do medzilahlých polôh štvorstenov a osemstenov. Absorpcia vodíkov do objemu týchto materiálov má za následok vytvorenie hydridu. Tieto fólie z hydridu kovu sú husté fázy, ktoré dovoľujú, aby atómy vodíka cez ňu difundovali, pretože membrány sú elektrónové vodiče, musia byť odvrátené s vrstvami EIPC. Avšak pretože fólie z hydridu kovu slúžia ako nosič a separátor, potreba „robustných filmov“ pre anorganický EIPC odpadá. EIPC vrstvy potrebujú zabrániť, aby sa zberače prúdu palivového článku nedotkli elektrónovo vodivej kovovej fólie (alebo súčasti D). Preto nie je možné použitie fólie z hydridu kovu ako nosiča pre vysokoteplotné EIPC, ktorý nemôže byť vyrobený do robustných membrán. Volíme protónové vodiče z hydridu kovu z nasledujúceho dôvodu. Keď sú protóny vypustené z katalytického povrchu anódy, protóny môžu chemisorbovať ako vodík do povrchu kovu. Aby sa hydridný systém udržoval neutrálny, protóny sa vystreľujú z protilahlej plochy dvojrozmernej fólie. Chemisorbovaný vodík môže difundovať do objemu kovu a difundovať cez fóliu na opačnú stranu. Ako vodík difunduje do objemu, je nahradený novo chemisorbovaným vodíkom, pretože anóda pokračuje vo vytváraní viacerých protónov. Protóny sú vytvárané, keď je molekulárny vodík rozdelený do dvoch elektrónov poskytujúcich dva protóny, ktoré preniknú sústavou membránovej elektródy a dva elektróny, ktoré sa vypustia do vonkajšieho obvodu. Pd kov má fcc (plošne stredovú kockovú) sústavu s parametrom priestorovej mriežky

0,3887 nanometrov. Pri absorpcii vodíka sa mriežka rozpína izotropicky a zachováva si fcc sústavu. Pri nízkom rovnovážnom tlaku vodíka sa vodík rozpúšťa na zriedenú α fázu. Keď je pomer H/Pd 0,015 pri 298 °K, Pd sa stáva 3 fázou hydridu, keď je parameter mriežky o 11% vyšší ako parameter mriežky kovu. Tento zvýšený parameter mriežky spôsobí, že difuzivita vodíka sa zvýši. Vodík difunduje pomerne rýchlo do Pd. Tento fenomén je to, čo umožňuje použitie Pd ako nosiča na výrobu zložených systémov, ktoré môžu slúžiť ako sústavy membránových elektród pre palivové články.

Vlastnosťou vysoko teplotných elektrolytov MEA popísaných v tomto vynáleze je to, že nie je potrebné pridávať žiadnu kvapalnú fázu (napr. vodu alebo voľné kyseliny), aby sa zachovala protónová vodivosť.

Vlastnosti vysoko teplotného elektrolytu sústavy MEA možno vyčíslit nasledujúcim spôsobom:

- (1) vodivosť sa zvyšuje pri zvyšovaní teploty nad 100°C
- (2) nie je potrebné pridávať žiadne ďalšie kvapaliny, aby sa udržala vodivosť.

(1) Sústava vysoko teplotného membránového elektrolytu

Príklad vysoko teplotného elektrolytu MEA je znázornený na obr.3, kde je schematicky zobrazený nepolymérny stredne teplotný palivový článok. Tento diagram nie je vyhotovený v merítku. Použitá Pd fólia pre súčasť D bola 25 μm hrubá.

V tejto schéme tvorí EIPC zložený systém C/D/C. Súčasť C a D sú obidva protónové vodiče, tiež nazvané protónové vodiče. Keď je súčasť D tiež elektrónový vodič, môže byť potrebný viacvrstvový systém. Kompozícia C/D je, predovšetkým, EIPC kompozícia, ktorá vedie protóny a preto, elektrónovo izolačný protónový vodič.

Na obr.3 súčasť A je porézny plyn difundujúca vrstva a súčasť B je elektrokatalytická vrstva. Medzi rôznymi

vyhotoveniami súčastí A, ktoré môžu byť pružené v tomto vynáleze, sú uhlíkové papieri, uhlíkové plátky, kovová sieť alebo každý elektrónovo vodivý porézny materiál. Účelom súčastí A je slúžiť ako zberač prúdu, tak aj ako difúzna vrstva, ktorá dovoľuje vykurovaciemu plynu difundovať katalytickou vrstvou. Medzi niekoľko vyhotovení súčastí B, ktoré je možné použiť v tomto vynáleze, sú vrátane kovy ako je Pt, Pd, Ru, jednoduché fázy a zmiešané fázy obsahujúce uvedené vrátane kovy a nikel, chróm, molybdén, osmium, rhódium, irídium, rhénium a jednoduché fázy a zmiešané fázy obsahujúce všetky uvedené zložky.

Jedno vyhotovenie vysokoteplotného elektrolytu je schematicky označené C/D/C. Keď sa vysokoteplotný elektrolyt katalyzuje katalytickými vrstvami (B), sústava je schematicky označená ako B/C/D/C/B a bude sa na ňu odkazovať ako na vyhotovenie MEA.

Iné vyhotovenie je dvojvrstvová elektrolytická sústava, kde D je elektrónovo vodivý protónový vodič a C je EIPC. Schéma takejto sústavy bude (a) C/D alebo (b) D/C, kde v (a) je anódová katalytická vrstva v kontakte s vrstvou EIPC a v (b) je katódová katalytická vrstva v kontakte s EIPC. Úplné schémy týchto dvoch možností sú:

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

V uvedených dvoch prípadoch (a) a (b), kompozície D/C alebo D/C sú obidve kompozície, pretože vrstva C blokuje elektrónovú vodivosť cez kompozíciu.

Jeden spôsob výroby vysoko teplotného elektrolytu MEA, znázorneného na obr.3, je nasledujúci.

Prvá hustá fáza materiálu priepustného pre protóny musí byť zvolená ako súčasť „D“. Výraz hustá fáza materiálu priepustného pre protóny je každý materiál, ktorý je

priepustný pre protóny, ale nie je priepustný pre chemické triedy vyššie ako atómový vodík. Nosič pre vrstvy EIPC je súčasť D. Nosič je priepustný pre atomy vodíka. Nosič by nemal byť elektrónov izolátor a dáva sa prednosť tomu, keď nie je. Nosič je priepustný pre vodík a stabilný pri teplotách presahujúcich 350°C. Nosič je dvojrozmerná stabilná membrána, schopná slúžiť ako nosič pre materiály EIPC. Keď je nosič elektrónovo izolačný, nie je potrebný ďalší EIPC. Príklady nosičov obsahujú Pd, Pd zliatiny a vanádové zliatiny.

V jednom vyhotovení tohto vynálezu, materiál priepustný pre protóny s hustou fázou obsahuje fóliu z hydridu kovu. Príklad fólie z hydridu kovu je Pd. Ostatné príklady obsahujú zliatiny Pd (napr. liatiny PdAg) a V/Ni/Ti, V/Ni, V/Ti, kde V je vanád, Ni je nikel a Ti je titán. Tieto materiály tvoria súčasť D. Hrúbka fólie súčasti D by mohla byť v rozsahu 5 až 1000 μm a výhodnejšie v rozsahu 10 až 200 μm a najlepšie v rozsahu 20 až 100 μm . V jednom príklade bola hrúbka Pd fólie 25 μm .

Podruhé, rozhranie súčastí C s jedno alebo obidvomi plochami súčasti D tvorí zložený elektrolytický systém. Po voľbe súčasti D nasleduje voľba materiálu EIPC (súčasť C). Súčasť C sa potom prilepí alebo nanesie na jednu alebo obidve plochy súčasti D a tvorí dvojvrstvový resp. trojvrstvový elektrolyt.

EIPC je každý materiál schopný viesť protóny, ale ktorý je elektrónovo izolačný. Elektrónovo izolačný znamená, že nevedie elektróny. Nizkoteplotné EIPC môžu obsahovať Nafion, kyselinu fosforečnú legovanú PBI a každý protónovo vodivý polymér. Vysokoteplotný EIPC sú obvykle anorganické alebo zlúčeniny anorganických materiálov a polymérne organické spojivá. Príklady anorganických zložených organicko/anorganických systémov obsahujú:

Anorganické systémy s vodou:

1. Mezoporézny fosfát zirkónu pyrofosfát $\text{Zr}(\text{P}_2\text{O}_7)_x$

2. Supeprotonická voda nestechiometrickej fázy
 $M_2H_7(AO_4)_{x+y} \cdot xH_2O$
3. $Ba_3Ca_{1.19}Nb_{1.82}O_{8.73} \cdot H_2O$
4. $Cs_3H_3(SO_4)_4 \cdot 0,5 H_2O$
5. Organický-anorganický hybrid ICS-PPG), zložený
 z 3,1sokyanáto propyl-trietoxysilánu (ICS)
 a poly(propylénglykol bis-(2-amino-propyléter) (2-APPG),
 zmiešaným s peroxopolýwolfrámovými kyselinami (W-PTA),
 (skrátene W-PTA/ICS-PPG)
6. Hydráty $SnCl_2$

Anorganické systémy bez vody:

1. Iodid strieborný štvorwolfrám $Ag_{24}I_{18}W_4O_{16}$
2. $Cs_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$, $Cs_{1-x}(ND_4)_xH_2PO_4$ a $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$
3. KH_2PO_4
4. Tetraamónium dihydrogén triselenát $(NH_4)_4H_2(SeO_4)_3 \cdot CsDSO_4$

Materiály použité pre súčasť „C“ stanovujú vysokoteplotný limit činnosti vysokoteplotného elektrolytu MEA. Materiál súčasti možno zvoliť zo skupiny : $Ba_3Ca_{1.19}Nb_{1.82}O_{8.73} \cdot H_2O$ (BCN 18); CsH_2PO_4 (CDP); $Sr[Zr_{0.9}Y_{0.1}]_{0.9}O_{3-\delta}$ (SZYO), polyfosfátová zlúčenina obsahujúca 19,96% hmot. P, 1,51 % hmot. Si; $La_{0.9}Sr_{0.1}Sc_{0.9}Mg_{0.1}O_3$ (LSSM); a $BaCe_{0.9-x}Zr_xMn_{0.1}O_{3-\delta}$, kde Gd alebo Wd a x'0 až 0,4 (BCZMO). Všetky tieto materiály súčasti C sú schopné pracovať pri teplotách v rozsahu vnútri „medzery“ z obr.2.

Súčasť C sa prilepí alebo naniesie ako film na súčasť D v takej hrúbke, aby EIPC zložený z C a D mal protónovú vodivosť vnútri oblasti „medzery“ z obr.2. Jednotky vodivosti sú S/cm, kde S je Siemens. Siemens je obrátená hodnota ohmu (t.j. $1/\Omega$). Vodivosť materiálu je vnútornou vlastnosťou materiálu.

Pd fólia má pri zvyšovaní teploty stále vyššiu vodivosť, pretože mriežka sa roztahuje a priepustnosť pre vodík sa

zvyšuje. Avšak kedykoľvek sa pridá vrstva k sérii, odpor sa zvyšuje. Avšak akonáhle má jedna súčasť podstatne vyšší odpor, potom sériový odpor je v podstate odpor materiálu, ktorý má vyšší odpor. Súčasť s najvyšším odporom budú súčasti z EIPC. Keď vrstva súčasti C je stykovou plochou k fólii, kompozícia C/D bude aspoň tak dobrá ako Nafion. Výpočtami sa zistí hrúbka, ktorá bude potrebná na to, aby to tak bolo. Iný spôsob ako sa na to pozeráť, je nasledujúci. Čo sa stane s odporom, keď sa pridá Pd k EIPC? Pri najvyššej teplote zvýšenie odporu bude zanedbateľné. Pri najnižšej teplote odpor kompozície bude o niečo vyšší, ako odpor filmu EIPC samotného. Avšak EIPC bude limitujúcim odporníkom pri teplote vnútri oblasti „medzery“ z obr.1 a 2, keď palivo s vysokým parciálnym tlakom vodíka sa privedie k anódovému prúdu palivového článku, obsahujúceho kompozíciu C/D.

Materiál EIPC, t.j. súčasť C, je v styku s fóliou z hydridu kovu, slúžiaci ako spojivový materiál. Spojivový materiál môže byť anorganický alebo organický. Polybenzimidazol (PBI) je stabilný nad 300°C, pokiaľ nie je nasiaknutý kyselinou fosforečnou. Rozpustený PBI polymér môže byť obsiahnutý v EIPC disperzii. Táto disperzia sa označuje ako EIPC atrament. Atrament sa nanáša na fóliu z hydridu kovu a kompozícia sa tepelne spracuje. Príprava atramentu môže byť optimalizovaná pre každý zvolený EIPC a pre každú zvolenú súčasť D. Inokedy môže byť vrstva EIPC para nanosená na povrch súčasti D. Použité spôsoby nanášania pary obsahujú spôsoby vákuového nanášania, rovnako tak ako spôsoby nanášania pri atmosferickom tlaku.

Elektrolytický systém sa potom katalyzuje na oboch lícnych plochách elektrolytického systému. Keď sa pripraví dvojvrstvový alebo trojvrstvový zložený systém, vonkajšie plochy sú katalyzované anódovým katalyzátorom zo strany paliva a katódovým katalyzátorom zo strany oxidačného činidla. Anódové materiály môžu obsahovať vzácne kovy, zliatiny

vzácných kovov a zmiešané fázy zmiešaných kovových katalyzátorov. Katódová strana môže obsahovať vzácne kovy, zmiešané kovové katalyzátory, prechodové kovové katalyzátory, ruténany, pyrochlóry a iné katalytické materiály.

Výsledkom je sústava MEA, ktorej použitie a vyhotovenie bude ďalej popísané s použitím sústavy MEA v palivovom článku s čiastočným reformátom, znázorneným na obr.5.

(2) Palivový článok s čiastočným reformátom

Uvedená MEA môže byť priamo začlenená do palivového článku. Použitie vysokoteplotných súčastí C dáva sústavu vysokoteplotnej membránovej elektródy popísanej v tejto prihláške, ako vysokoteplotného systému elektrolytu MEA. Súčasť D z hydridu kovu nie je obmedzujúci faktor vzhľadom na teplotu, pretože tento materiál môže odolávať vyšším teplotám ako súčasť C (napr. vyšším ako 1000°C).

Základná fyzická konštrukcia alebo stavebný blok palivového článku obsahuje vrstvu elektrolytu v styku s poréznu anódou alebo katódou na protilahlých plochách elektrolytickej sústavy. Schematické znázornenie palivového článku s reakčným činidlom/plynmi produktu a smermi toku vedenia iónov článkom sú zobrazené na obr.5. V typickom palivovom článku sú plynové palivá vedené plynulo do anódového (záporná elektróda) priestoru a oxidačné činidlo (t.j. kyslík zo vzduchu) sa plynulo privádza do katódového (kladná elektróda) priestoru; elektrochemická reakcia nastáva na elektródach, aby sa vyrobil elektrický prúd.

MEA je začlenená do technického vybavenia palivového článku. Technické vybavenie môže obsahovať bipolárne dosky s palivovým plénom na anódovej strane a vzduchové plénum na katódovej strane. Tieto dosky sú elektrónovo vodivé dosky ktoré majú drážky (t.j. prietokové pole), ktoré slúži na smerovanie paliva a oxidačného činidla na anódu a resp.

katódu. Ďalej, tieto dosky vedú elektrinu k ďalšiemu článku v sérii v stohu. Oblasti prietokových polí (tiež známe ako vonkajšie alebo najvyššie plochy prietokového poľa) sa dotýkajú plyn difundujúcej vrstvy (napr. súčasti A z obr.3. Súčasť A je potom v styku s katalytickými vrstvami (vrstvy B)). Katalytické vrstvy sa dotýkajú priamo buď vrstvy C alebo vrstvy D. Ďalšie podrobnosti technického vybavenia palivového článku možno získať z „Fuel Cell Handbook“, 4.vydanie, vydané U.S.Department of Energy, Office of Fossil Energy, Federal Energy Technology Center, Morgantown, WV/Pittsburgh, PA k dispozícii na www.fetc.doe.gov, čo je tu zahrnuté v odkazoch.

Typy, v ktorých možno vysokoteplotný elektrolyt MEA použiť, obsahuje nasledujúce typy:

(1) V samostatne stojacom palivovom článku alebo zväzku palivových článkov.

(2) V palivovom článku s reformačnými katalyzátormi v prietokových poliach bipolárnych dosiek.

(3) V palivovom článku tepelne integrovanom s externým reformátorom, majúcim reformátor, preferenčnú oxidačnú jednotku a reaktor na konverziu vodného plynu.

(4) V palivovom článku tepelne integrovanom iba s reformátorom

(5) V palivovom článku s reformačným katalyzátorom v prietokových poliach v kombinácii s externým palivovým procesorom, kde palivový procesor obsahuje reformátor, konvertor vodného plynu a preferenčnú oxidačnú jednotku.

(6) Regeneračné palivové články.

(7) Elektrochemické organické chemické transformačné reaktory.

Palivové články používajúce vysokoteplotný elektrolyt budú omnoho lepšie ako známe palivové články s polymérnym elektrolytom, pretože prevádzková teplota je vyššia.

Vysokoteplotná prevádzka zlepši výkon katódovej strany, pretože sa katódová kinetika (redukcia kyslíka) zlepšuje so zvyšujúcou sa teplotou. To je vlastnosť Arrheniovej kinetiky. Tiež bude zvýšený výkon anódy, pretože otrava anódového katalyzátora CO je zmiernená tým, že sa operácia uskutočňuje pri vysokej teplote. Ak sa použijú súčasti C, ktoré sú stabilné pri teplote nad 250°C, možno metanol reformovať priamo v palivovom článku, rovnako tak ako v externom reformátore. Pretože palivový článok pracuje pri vyššej teplote, uľahčí sa tepelná integrácia palivového článku s palivovým procesorom (napr. reformátor metanolu). Keď palivový článok pracuje pri 150°C, zmierni sa otrávenie CO, ale nemožno voliť vnútornú reformáciu.

Palivový článok podľa jedného vyhotovenia tohoto vynálezu je znázornený na obr.6.

Príprava súčastí palivového článku a jedného vyhotovenia palivového článku podľa tohto vynálezu bude popísaná ďalej.

(A) Príprava EIPC

Zložky EIPC sú polyfosforečnan amónny a kysličník kremičitý. Polyfosforečnan amónny a kysličník kremičitý sú pripravené samostatne a potom sa zmiešajú, aby sa vytvorila zmes materiálov EIPC, ako to bude popísané ďalej.

(i) Príprava kysličníka kremičitého

Príprava častíc kysličníka kremičitého je založená na chemickej reakcii tetraesterov kyseliny kremičitej (tetraalkylsilikát) v roztokoch obsahujúcich metanol alebo etanol alebo iné alkoholy. Vytvorenie častíc kysličníka kremičitého reakciou tetraetyl-silikátu v roztoku vody za prítomnosti určitých zásad je popísaný v publikácii Klbe, G., „Das komplexchemische Verhalten der Kieselsäure,“, disertácia, Jena (1956). Spôsob použitý v tomto vyhotovení je spôsob Stober-Fink.Bohn, popísaný v článku Werner Stober, Arthur Fink a Ernst Bohn, „Controlled Growth of Monodisperse

Silica Spheres in the Micron Size Range", Journal of Colloid and Interface Science 26, 62-69 (1968).

Reakčné činidlá potrebné na vytvorenie kysličníka kremičitého podľa jedného vyhotovenia tohto vynálezu sú nasledujúce:

Metanol, etanol, n-propanol a n-butanol, ktoré majú kvalitu analytického reakčného činidla a sú použité ako rozpúšťadlá;

Tetraestery kyseliny kremičitej (tetraalkyl silikáty) technickej triedy (napr. tetrametyl silikát, tetraetyl silikát, atď);

Bezvodý čpavok (99,9% čistota); a

Hydroxid amónny, 26°Be (Baumé (merítko hustoty) triedy USP (United States Pharmacopeia grade).

Čistý alkohol alebo zmes alkoholov, nasýtený roztok čpavku v alkohole, hydroxid amónny a voda boli zmiešané v Erlenmeyrovej banke (reakčná nádoba) so zažrúsenou zátkou alebo v gumou tesnenej vstrekovacej banke v požadovanej koncentrácii čpavku a vody. 1 mol-10 molov čpavku bolo použitých ako katalyzátor, aby sa vytvorili sférické častice kysličníka kremičitého. Boli pridané do zmesi alkoholu pridaním nasýtených alkoholických roztokov čpavku do reakčnej nádoby. Keď boli požadované v alkoholických zmesiach vysoké koncentrácie čpavku, bol použitý nasýtený roztok hydroxidu amónneho. Koncentrácia čpavku v zmesi alkoholov bola meraná odtiahnutím malých vzoriek a titrovaním s 1N kyselinou chlorovodíkovej. Celkový obsah vody sa spočítal sčítaním frakčných množstiev vody, privedenej všetkými zložkami do reakčnej nádoby.

Potom sa pridal alkyl silikát do reakčnej nádoby, upevnenej buď na šejkri alebo v ultrazvukovom vodnom kúpeli. Po počiatočnej fáze, kedy nastane neviditeľná hydrolytická reakcia, vytvárajúca kyselinu kremičitú, bola zistená druhá fáza, kondenzácia presýtenej kyseliny kremičitej, zvýšením

opalescencie zmesi, ktorá začínala 1 minútu až 5 minút po pridaní tetraalkyl silikátu. Schémy procesu, ilustrujúce prvú a druhú fázu reakcie sú znázornené na obr.7. Biela suspenzia kysličníka kremičitého sa potom z roztoku odfiltruje.

(iii) Príprava polyfosforečnanu amónneho

Pentaoxid fosforitý 98% čistoty, triedy ACS (American Chemical Society), sa pridal ku kyseline fosforečnej (85% hmot., triedy ACS)

10 gramov pentaoxidu fosforitého (P_2O_5) a 4,64 ml kyseliny fosforečnej bolo zmiešané v 250 ml kadičke pri izbovej teplote. 4,64 ml kyseliny fosforečnej bolo založené na nasledujúcich výpočtoch:

počet mólov 98% čistého P_2O_5 = $(10 \times 0,98) / 142 = 0,069$ mólov.

Počet mólov kyseliny fosforečnej = 0,069;

Zásaditosť kyseliny fosforečnej = 3

Je známe, že normálna koncentrácia kyseliny fosforečnej je 44,6 N

Molarita kyseliny fosforečnej = $44,6 / 3 = 14,866$ M = 14,866 mol/liter

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

Magnetická miešacia tyč bola vložená do kadičky. Olejový kúpeľ (DirecTorr Gold vákuové olejové čerpadlo-Welch, tlak pár @25°C je 5×10^{-7} Torr) bol pripravený na varnej platničke a udržiavaný pri 200°C, kadička s P_2O_5 a kyselinou fosforečnou bola umiestnená do kúpeľa a nepretržite miešaná, dokedy sa všetok P_2O_5 úplne nerozpustil, aby sa vytvorila kyselina fosforečná (HPO_3). Teplota kúpeľa sa znížila na 150°C a prebytočné množstvo močoviny 99% čistoty, triedy ACS, v molárnom pomere 2:1 a kyselina fosforečná, sa pomaly pridávala do kadičky pri neustálom miešaní. Pridávanie močoviny sa uskutočňovalo pomaly počas doby asi 45 minút tak,

aby sa nevytvorila pena následkom uvoľňovania CO_2 . V kadičke sa vytvoril surový polyfosforečnan.

Surový polyfosforečnan bol vyčistený nasledujúcim spôsobom. Surový polyfosforečnan sa rozpustil v horúcej vode, ktorá sa potom ochladila na izbovú teplotu. Pridalo sa rovnaké množstvo metanolu, aby sa zrazil polyfosforečnan. Biele kryštály polyfosforečnanu sa oddelili za asi 1 hodinu a odfiltrovali sa s použitím filtračného čerpadla Millipore (Micron Separations Inc. Magna Nylon, Supported Plain, filtračné papiere 0,45 mikrónov). Biely prášok sa sušil vo vákuu pri asi 120°C počas asi 2 hodín a potom bol vypaľovaný v trúbkovej peci (Thremolyne, Model #21100) v atmosfére čpavku pri 300°C počas 20 hodín, aby sa dokončila reakcia všetkých zostatkových polykyselín na fosforečnan amónny. Ohybový obrazec X lúčmi konečného produktu potvrdil, že je to fosforečnan amónny.

(B) Príprava EIPC

EIPC podľa jedného vyhotovenia vynálezu je zlúčenina získaná roztavením zmesi polyfosforečnanu a kysličníka kremičitého v nanomerítke (490 nm) pri 400°C po 20 hodín v atmosfére čpavku.

(C) Príprava MEA

V jednom vyhotovení, MEA obsahuje elektrochemicky spracovanú Pd fóliu, na ktorej katódovú stranu je nanosený EIPC. Obr.8 znázorňuje Pd fóliu s piatimi vrstvami EIPC na jednej strane, zavesenú na rámovom stojane po 20 hodinách vypaľovania v atmosfére NH_3 . Toto vyhotovenie je označované ako Pd/EIPC. Pd/EIPC je potom vložený medzi dve katalyzované plyn difundujúce vrstvy, ako je znázornené na obr.6.

(i) Priprava Pd fólie

Fólia z paládia s hrúbkou 0,0254 mm (0,001 palca) získaná od Johnson Matthey, bola narezaná na štvorcové kusy s veľkosťou 3,5 x 3,5 cm². Potom bola ožihaná plameňom s použitím vodíkového horáka a nalisovaná medzi dva plechy z nerezovej ocele s použitím lisu Carver s tlakom 810 kg (1800 lb), aby bola fólia mäkká a plochá. V rohoch boli vyrazené 4 malé otvory.

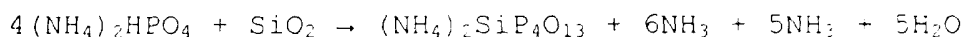
Bol pripravený roztok PdCl₂ 50 g/l, NH₄Cl 30g/l a bola pridaná HCl, aby sa vytvoril roztok s pH 0,1 až 0,5, ako je to uvedené v publikácii „PALLADIUM AND PALLADIUM-ALLOY PLATING“, Ronald J. Morrisey, vydavateľ Michael Murphy, *METAL FINISHING 2000 Guidebook and Directory Issue*, Leden 2000, diel 98, číslo 1, str.289 až 290.

Pd fólia bola zavesená na hák vyrobený z Pd drôtu, ktorý tiež slúžil ako pracovné elektródové privodné vedenie a ponorený do Pd roztoku. Ďalší Pd drôt bol použitý ako proti elektróda. Pokovovací prúd s 0,1 A pôsobil počas 20 sekúnd na oboch stranách Pd fólie s použitím potenciostatu (VersaStatTM od G&G Princetown Applied Research).

Fólia s naneseným palládiom bola opláchnutá a zavesená na doma vyrobený rám v štyroch rohoch tenkým medeným drôtom, aby sa zabránilo zvlhnutiu fólie počas ohrievania.

(ii) Naniesenie EIPC na katódovú stranu fólie

EIPC a gél kysličníka kremičitého sa zmiešali v molárnom pomere 4:1. Pomer 4:1 bol založený na stechiometrickom pomere reakcie:



Pridal sa metanol a suspenzia sa stále miešala, aby sa zabránilo usadeniu EIPC a kysličníka kremičitého. Suspenzia bola nanosená pomocou vzduchu s použitím Aztek, model A320, vzduchového nanášacieho zariadenia, na jednu stranu Pd fólie pod infračervenou lampou, takže sa metanol mohol odparovať rýchlo a EIPC a gél kysličníka kremičitého mohol byť dispergovaný rovnomerne cez Pd fóliu.

Akonáhle bola dispergovaná jedna vrstva, Pd fólia sa vypaľovala v peci pod atmosférou NH_3 pri 400°C počas doby dvoch hodín a potom bola ochladená na izbovú teplotu. Potom sa nastriekala vzduchom druhá vrstva na prvú vrstvu a potom bola spekaná v čpavku pri 400°C počas 2 hodín. Tento proces sa opakoval, dokedy neboli nastriekané 4 vrstvy. Po nanesení piatej vrstvy bola Pd fólia podrobená vypaľovaniu v atmosfére NH_3 pri 400°C počas 20 hodín. Potom bola znížená na 300°C za jednu hodinu, 200°C za jednu hodinu, 100°C za jednu hodinu a nakoniec na izbovú teplotu.

(iii) Katalyzácia EIPC nanesenom na Pd fólii

Pd fólia bola vložená medzi dve vysokoteplotné ploché tesnenia, získané od Dewal industry, RI. Platinový atrament (Pt ink), vyrobený miešaním Pt sadzí, získaných od Johnson Matthey, triedy palivových článkov a 10% hmot. EIPC prášku s izopropanolom, bol nastriekaný na Pd fóliu na stranu s EIPC vrstvou. Pt sadze sú vysoko dispergované platinové častice bez nosiča s typickou povrchovou plochou 65 m^2 na gram platiny.

(iv) Katalyzácia plyn difundujúcich vrstiev

Elat je obchodný názov značky karbónovej tkaniny. Obojstranný Elat (E-Tek, Inc.) sa rozrezal na štvorce so stranou 2 cm. Celková plocha štvorcov je 4 cm^2 . Obojstranná Elat je komerčne dostupná plyn difundujúca elektróda.

Pozostáva z tkanej karbónovej textílie 116 g/cm² (3,4 oz/yd²). Hrúbka tejto tkaniny bola 0,36 m. Strana GDL, ktorá je obrátená ku strane plynu, je odolná proti vlhkosti vďaka hydrofóbnej fluórokarbón/karbónovej vrstve. Komerčne dostupná tkanina Elat bola modifikovaná nasledujúcim spôsobom. Pt atrament bol potom nanesený na jednu stranu dvoch obojstranných tkanín Elat (E-Tek, Inc.), z ktorých každá mala veľkosť 4 cm². Obidve obojstranné Elat sa sušili v peci pri teplote 120°C počas 1 hodiny, aby sa vyrobila katalyzovaná plyn difundujúca vrstva (GDL).

(C) Skúška palivového článku

(i) Sústava palivového článku

Dve katalyzované GDL sa umiestnili do okna plochého tesnenia s katalyzovanou stranou v styku s Pd/EIPC. Pd/EIPC sa vloží medzi dve katalyzované GDL, čím sa dostane štruktúra označená ako GDL/Pd/EIPC/GDL. Táto zložená sústava sa potom vloží medzi PTFE tesnenie s oknom z PTFE plochých tesnení vystaveným oblastiam GDL, ako je to znázornené na obr.6. Sústava obsahujúca PTFE/GDL/Pd/EIPC/GDL/PTFE je potom vložená medzi dva grafitové bloky s prietočnými poliami, vyrezanými do plôch (viď koncové bloky z obr.6), aby sa vytvorila sústava palivového článku. Každý grafitový blok je označovaný ako prietočné pole (FF). Palivový článok je označený ako FF/PTFE/GDL/Pd/EIPC/GDL/PTFE/FF. Grafitové bloky prietočného pola grafitového článku sú pripevnené do príslušnej plochy s použitím dvoch valčiek ako vyrovnávacích čapov. EIPC bol umiestnený na katódovej strane.

(ii) Činnosť palivového článku

Sústava palivového článku bola umiestnená do vykurovaného lisu (Carver inc. Model C) s vykurovanými tlačnými doskami a bola zlisovaná tak, aby sa bloky palivového článku presne dotýkali horúcich dosiek. Dve fólie z Kaptonu (obchodný názov pre polyimid) boli použité, aby elektricky izolovali grafitové prietočné kanály od horúcich dosiek lisu.

Prúdy vodíka a kyslíka obsahujúce 100 štandardných kubických centimetrov za minútu (sccm) vodíka a 180-sccm kyslíka boli použité ako prúd paliva. Prúd paliva bol navlhčený pri teplote kropítka pred tým, ako sa privedie do sústavy palivového článku, priechodom prúdu paliva zásobníkmi s vodou. Tieto zásobníky boli nazvané kropítka. Kropítka je zásobník, ktorý je naplnený vodou. Plyn sa zavádza do vody fritou. Účelom frity je dispergovať plyn do vody vytvorením malých bubliniek. Plyn potom vystupuje z kropítka a potom sa privádza do reaktora. Účelom kropítka je nasýtiť plyn vodou. Anódové a katódové kropítka boli predhriaté na 70°C a rýchlosť prúdu vzduchu kropítkami bola 50 štandardných kubických centimetrov za minútu (sccm).

Činnosť palivového článku pre Test (1) a (2), popísané ďalej, bola nasledujúca. Dusík najprv prechádzal ako k anódovému tak katódovému prietokovému poľu cez kropítka. Predhrievač vzduchu bol tiež použitý medzi kropítkami a palivovým článkom, ktorý bol predhriaty na 100°C. Horúce dosky na anódovej a katódovej strane palivového článku boli predhriate na 100°C a potom na 200°C a sila 22,5 kg (50 libier) pôsobila na vonkajšie plochy blokmi prietočných polí palivového článku.

Test (1): Predhrievač kyslíka bol udržiavaný na 250°C. Akonáhle sa dosiahol ustálený stav teploty grafitových dosiek anódového prietočného poľa na 200°C, palivo a oxidačný prúd vodíka a kyslíka boli privedené na anódu a resp. katódu palivového článku s použitím regulátorov prietoku hmoty Unit

Instrument Series 700 a digitálnej ovládacej jednotky DX-5. Regulátor prietoku hmoty Unit Instruments a digitálna ovládacia jednotka DX-5 boli zakúpené v Unit Instruments, Inc. Yorba Linda, CA.

Test (2): Predhrievač kyslíka bol udržiavaný na teplote 250°C. Akonáhle sa dosiahol ustálený stav teploty grafitových blokov prietochných polí na 250°C, dosiahli sa prevádzkové údaje ako v teste (1), s výnimkou, že teplota článku bola 250°C.

Skúšky polarizácie palivového článku boli uskutočnené ako pre Test (1) tak (2) s Autolabom (EchpChemie B.V.) PGSTAT poteciostat. Krivky prúdu versus napätie boli zaznamenané pri teplote 200°C (test 1) a 250°C (test 2) s použitím rôznych potenciálov medzi 0,7 V a 0,1 V počas 60 s pri každom potenciáli. Nasledujúci obrázok znázorňuje I-V polarizačnú krivku pri 200°C a 250°C. Vodík stráca elektróny na katalytickej ploche anódy. Každá dvojatómová molekula vodíka stráca dva elektróny a získava dva protóny. Dva elektróny sú predané do vonkajšieho obvodu. Protóny prechádzajú Pd fóliou a potom vrstvou EIPC na strane katódy. Elektróny prechádzajú vonkajším obvodom, kde sa dá uskutočňovať práca a potom na katalytickú plochu katódy. Na katalytickej katódovej ploche protóny prichádzajú z MEA, elektróny z vonkajšieho obvodu a kyslík z plynovej fázy všetky sa spoja dohromady a vytvoria vodu. Chemické reakcie už popísané možno opísať nasledujúcimi reakciami:

Reakcia na anóde: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+$

Reakcia na katóde: $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Celá reakcia: $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Hnacia sila pre uvedené reakcie je voľná energia reakcie pre spaľovanie metanolu s kyslíkom, čo je spontánna reakcia.

Rýchlosť reakcia je daná prúdom ako funkciou potenciálu. Krivky vyhotovenia pre test 1 a test 2 sú znázornené na obr.9.

(D) Technické údaje o palivovom článku

Obr.9 znázorňuje krivku technických údajov palivového článku. Údaje ukazujú, že možno podľa tohto vynálezu získať výkonové krivky palivového článku pri teplotách vyšších ako v palivových článkoch s kyselinou fosforečnou a alkalických palivových článkov, a ešte pri teplotách nižších ako v palivových článkoch s roztaveným uhličitanom. Hore uvedené údaje tiež ukazujú, že výkon MEA sa zlepšuje so zvyšujúcimi sa teplotami. Pred týmto vynálezom výkonové krivky žiadneho palivového článku sa nezískali pri asi 250°C.

Vodivosť EIPC palivového článku, ktorého výkonové krivky sú znázornené na obr.9 je $1,0 \times 10^{-4}$ S/cm. Z danej hodnoty vodivosti EIPC bola vypočítaná hrúbka, ktorá poskytne film so zvoleným špecifickým odporom plochy (ASR). Použité kritéria boli také, aby špecifický odpor plochy MEA bol porovnateľný so špecifickým odporom plochy Nafionu pri 80°C, ktorý má protónovú vodivosť podobnú, ako má materiál, ktorý bude v oblasti medzery z obr.1 a 2. Voľba hrúbky filmu EIPC tak, aby mala MEA dostatočnú protónovú vodivosť rovnakú ako Nafion pri 80°C, bola uskutočnená nasledovne.

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

Kde L je hrúbka v cm, R je odpor v Ω a A je plocha v cm^2 .

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

V Nafione 117 pri 80°C, je v inštrukcii uvedený odpor elektrolytu 30 m Ω na 5 cm^2 palivového článku.

Preto ASR v Nafione pri 80°C pri normálnej prevádzke palivového článku = 0,150 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Pre EIPC bola hrúbka L stanovená tak, aby vyhovovala ASR pre Nafion 117 pri normálnych prevádzkových podmienkach podľa vzorca:

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

Obrázok 10 znázorňuje iný ASR ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) s hrúbkou EIPC v μm (mikrónoch) pre membránu z Nafionu 117 @ 80°C a MEA z Testu 2, ktorá bola testovaná pri 250°C . Z krivky I-V MEA z Testu 2 (obr.9), odpor k protónovej vodivosti bol vypočítaný zo sklonu ohmického odporu pri 19 ohmoch. Bolo vypočítané, že ASR pre túto 76 μm EIPC membránu je $75 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Aby bolo vyhovené kritériu, aby ASR bol podobný odporu Nafionu 117 pri 80°C , musí byť ASR asi $0,150 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (ako Nafion na obr.10). Zmenšovaním hrúbky EIPC membrány MEA z testu 2 zo 76 μm (Príklad 1 z obr.10) na asi 0,15 μm (Príklad 13 z obr.10), tomuto kritériu pre ASR bolo vyhovené ako je to znázornené na obr.10, kde sa "ITE membrána" označuje MEA z Testu 2.

Hrúbka EIPC MEA z Testu 2 a odpovedajúci špecifický odpor plochy pre Príklady 1 až 13, ktoré sú vyhodnotené na obr.10, sú uvedené ďalej:

Príklad 1: Hrúbka=76,2 μm ; Špecifický odpor plochy=75,97 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

Príklad 2: Hrúbka=50,8 μm ; Špecifický odpor plochy=50,64 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

Príklad 3: Hrúbka=25,4 μm ; Špecifický odpor plochy=25,32 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

Príklad 4: Hrúbka=2,54 μm ; Špecifický odpor plochy=0,253 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

Príklad 5: Hrúbka=0,23 μm ; Špecifický odpor plochy=0,23 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

Príklad 6: Hrúbka=0,203 μm ; Špecifický odpor plochy=0,202 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

Príklad 7: Hrúbka=0,178 μm ; Špecifický odpor plochy=0,177 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

Príklad 8: Hrúbka=0,152 μm ; Špecifický odpor plochy=0,152 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

Príklad 9: Hrúbka=0,127 μm ; Špecifický odpor plochy=0,126 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

Príklad 10: Hrúbka=0,102 μm ; Špecifický odpor plochy=0,101 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

Príklad 11: Hrúbka=0,076 μm ; Špecifický odpor plochy=0,076 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

Príklad 12: Hrúbka=0,051 μm ; Špecifický odpor plochy=0,051 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

a

Príklad 13: Hrúbka=0,025 μm ; Špecifický odpor plochy=0,025 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

(3) Sústava palivového článku s čiastočným reformátom

Obr.11 je schematické znázornenie sústavy čiastočného reformátu, kde palivový procesor je mimo palivový článok. Obr.11 znázorňuje stredne teplotný palivový článok, ktorý dodáva teplo reformátu. Upozorňujeme na neprítomnosť WGS a jednotky PROX. Základom hore uvedenej sústavy je štruktúra vysokoteplotnej membránovej elektródy, ktorá môže pracovať pri teplote 250 až 400°C. To dovoľuje, že sa vysokokvalitné teplo predáva z palivového článku na reformátor. Reformátor vyžaduje prívod tepla, pretože reformná reakcia je endotermická. Je dobre známe, že zvyšovanie pracovnej teploty (150 až 350°C) palivového článku znižuje požiadavky na katalýzu. Možno použiť nikel ako katalyzátor anódy. Výhoda tejto koncepcie je, že stredne teplotný palivový článok môže byť tepelne integrovaný s reformátom. Pri dostatočne vysokých teplotách metanol, CO a vodík sú všetko palivá. Reformátor potrebuje iba vytvárať dostatočne vysoký parciálny tlak vodíka, aby sa zaťažila fólia. Preto táto sústava odstraňuje potrebu meniča a PROX jednotky. Ďalej exotermický palivový článok môže vysielat teplo do reformátora.

Palivový článok s čiastočným reformátom môže byť vyrobený štandardnými technológiami zahrňujúcimi palivové procesory. Pretože palivový článok pracuje pri zvýšených teplotách, reaktory WGS a jednotky PROX možno odstrániť. Palivový článok s čiastočným reformátom podľa tohoto vynálezu má vysokoteplotný elektrolytický systém, ktorý umožňuje, aby sústava s čiastočným reformátom pracovala pri zvýšených teplotách palivového článku.

Palivový článok s čiastočným reformátom podľa obr.10 sa použije nasledovne. Metanol a voda sa privedie do reformátora. Endotermický reformátor sa ohreje spaľovaním nepoužitého paliva z anódového zostatkového plynu a teplom vysielaným z palivového článku do reformátora. Vodík, CO a niektorý nereformovaný metanol opúšťa reformátor a privádza sa na anódové plénum palivového článku. Vodík sa oxiduje na anóde.

CO neotrúvi anódu, pretože teplota je príliš vysoká. Neoxidovaný metanol a CO odchádza zo zostatkového plynu a slúži ako spaľovacie palivo spolu s vodíkom, ktorý nezreagoval, aby sa priviedlo teplo do reformátora. Neexistuje žiadny predchádzajúci prípad tohoto pri nárokovanej pracovnej teplote v rozsahu 250°C a 400°C, pretože MEA pracujúca v rozsahu tejto teplota bola už popísaná skôr.

Vnútorne reformovanie

Metanol sa reformuje pri teplote medzi 250°C a 350°C. pretože palivový článok podľa tohto vynálezu môže pracovať pri týchto teplotách, katalyzátor na reformovanie metanolu môže byť zahrnutý priamo do prietočných polí anódového pléna. Preto môže byť vodný metanol privádzaný na anódové prietočné pole a môže byť premenený na vodík priamo v prietočnom poli. Keď je potom vodík oxidovaný na anóde, rovnováha pre reformnú reakciu sa presunie na stranu produktu (t.j. viac vodíka sa vytvára, keď je vodík spotrebovaný na anóde). Konceptia vkladania katalyzátora reformujúceho metanol do prietočného poľa nie je nová. Táto stratégia sa používa v priemysle palivových článkov s roztaveným uhličitanom. V tomto priemysle sú katalyzátory reformujúce metanol začlenené do anódových prietočných polí. Metán sa reformuje vnútorne v palivových článkoch s polymérnym elektrolytom. Výsledky boli veľmi zlé, pretože pracovná teplota bola príliš nízka. Horná medza pracovnej teploty bola vždy daná hornou medzou polymérneho elektrolytu. Pretože koncepcia tohto vynálezu dovoľuje operáciu sústavy membránovej elektródy pri vyššej teplote, kinetika reformného procesu sa značne zlepši. Preto koncepcia vynálezu umožňuje technológiu vnútornej reformácie v palivových článkoch vnútri medzery teplôt medzi palivovým článkom s roztaveným uhličitanom a palivovým článkom s kyselinou fosforečnou. Údaje o reformnom procese sú obsiahnuté na obr.12, ktorý ukazuje, že vnútorný

reformný výkon je skoro rovnaký od 200°C do 300°C pri dvoch rôznych prietochných rýchlostiach prívodu vodného metanolu. Takmer všetko z výkonu možno spočítať podľa vodíka a CO₂.

Hore uvedený popis je uvedený preto, aby odborníci v oblasti techniky mohli vyrobiť a použiť vynález a poskytnúť ho v kontexte určitého uplatnenia a jeho požiadaviek. Odborníkom bude tiež zrejmé, že je možné uskutočniť rôzne úpravy výhodných vyhotovení a tu uvedené všeobecné princípy možno uplatniť v iných vyhotoveniach a použitíach bez toho, aby došlo k odchýleniu sa od ducha a rozsahu vynálezu. Preto tento vynález nie je určený na obmedzenie sa na popísané vyhotovenia, ale musí sa zhodovať s najširším rozsahom, ktorý súhlasí s tu opísanými princípmi a znakmi.

V tejto prihláške sú uvedené niektoré obmedzenia číselných rozsahov. Odborníkom je jasné, že v uvedených číselných rozsahoch sú zahrnuté všetky rozsahy spadajúce do uvedených číselných rozsahov, aj keď presné rozsahové obmedzenie nie je vyslovene uvedené v popise tohto vynálezu, pretože predložený vynález môže byť prevádzkovaný v celých uvedených číselných rozsahoch. Držať sa opaku by „nechalo formu triumfovať nad podstatou“ a dovolilo by, aby požiadavka písomného popisu vyčlenila nároky, ktoré môže byť jednoducho zúžené počas riadenia, pretože ich prihlasovatelia v tejto prihláške široko popisali, ale môžu potom svoje nároky zúžiť počas riadenia. Konečne všetky v tejto prihláške uvedené patenty a publikácie sú tu zahrnuté v odkazoch.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Elektrónovo izolačný protónový vodič sústavy membránovej elektródy, **vyznačujúci sa tým**, že je schopný meniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi 220°C až asi 550°C.
2. Elektrónovo izolačný protónový vodič sústavy membránovej elektródy, **vyznačujúci sa tým**, že je schopný meniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi 175°C až asi 550°C, pričom elektrónovo izolačný protónový vodič neobsahuje žiadnu kvapalnú fázu obsahujúcu kyselinu.
3. Protónovo vodivá zložená membrána, **vyznačujúca sa tým**, že obsahuje elektrónovo izolačný protónový vodič sústavy membránovej elektródy, ktorý je schopný meniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi 220°C až asi 550°C.
4. Protónovo vodivá zložená membrána, **vyznačujúca sa tým**, že obsahuje elektrónovo izolačný protónový vodič sústavy membránovej elektródy, ktorý je schopný meniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi 175°C až asi 550°C, pričom elektrónovo izolačný protónový vodič neobsahuje žiadnu kyselinu, aby sa udržala vodivosť.
5. Sústava membránovej elektródy, **vyznačujúca sa tým**, že obsahuje elektrónovo izolačný protónový vodič a je schopná meniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi 220°C až asi 550°C.

6. Sústava membránovej elektródy, **vyznačujúca sa tým**, že obsahuje elektrónovo izolačný protónový vodič a je schopná meniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi 175°C až asi 550°C, pričom sústava membránovej elektródy neobsahuje žiadnu kyselinu, aby sa udržala vodivosť.
7. Sústava membránovej elektródy, **vyznačujúca sa tým**, že obsahuje nosič z hydridu kovu a elektrónovo izolačný protónový vodič na tomto nosiči z hydridu kovu.
8. Sústava membránovej elektródy podľa nároku 7, **vyznačujúca sa tým**, že elektrónovo izolačný protónový vodič je katalyzovaný.
9. Palivový článok, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje elektrónovo izolačný protónový vodič a je schopný meniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi 220°C až asi 550°C.
10. Palivový článok podľa nároku 9, **vyznačujúci sa tým**, že ďalej obsahuje hydrid kovu.
11. Palivový článok podľa nároku 9, **vyznačujúci sa tým**, že ďalej obsahuje zmiešaný vodič schopný viesť elektróny a protóny.
12. Palivový článok podľa nároku 9, **vyznačujúci sa tým**, že je schopný reformovať chemickú látku na inú chemickú látku.
13. Palivový článok podľa nároku 9, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje reformný katalyzátor.

14. Palivový článok, obsahujúci elektronický izolačný protónový vodič, **vyznačujúci sa tým**, že je schopný meniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi 175°C až asi 550°C, elektrónovo izolačný protónový vodič neobsahuje žiadnu kyselinu, aby sa udržala vodivosť.
15. Palivový článok podľa nároku 14, **vyznačujúci sa tým**, že ďalej obsahuje hydrid kovu.
16. Palivový článok podľa nároku 14, **vyznačujúci sa tým**, že ďalej obsahuje zmiešaný vodič schopný viesť elektróny a protóny.
17. Palivový článok podľa nároku 14, **vyznačujúci sa tým**, že je schopný reformovať chemickú látku na inú chemickú látku.
18. Palivový článok, **vyznačujúci sa tým**, že ďalej obsahuje elektródy a prostriedky, citlivé na vystavenie účinku aspoň chemickej látky na premenu chemickej energie reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi 220°C až asi 550°C.
19. Palivový článok, **vyznačujúci sa tým**, že ďalej obsahuje elektródy a prostriedky, citlivé na vystavenie účinku aspoň chemickej látky na premenu chemickej energie reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi 175°C až asi 550°C, pričom elektrónovo izolačný protónový vodič neobsahuje žiadnu kyselinu, aby sa udržala vodivosť.
20. Sústava na vytváranie elektriny, **vyznačujúca sa tým**, že obsahuje reformátor paliva a palivový článok, kde palivový článok je schopný premeniť chemickú energiu

reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi 220°C až asi 550°C.

21. Sústava podľa nároku 20, **vyznačujúca sa tým**, že reformátor paliva je generátor syntetického plynu.
22. Sústava podľa nároku 20, **vyznačujúca sa tým**, že reformátor paliva obsahuje reformný katalyzátor v palivovom článku a/alebo externom reformátore.
23. Sústava podľa nároku 20, **vyznačujúca sa tým**, že ďalej obsahuje reaktor na konverziu vodného plynu.
24. Sústava podľa nároku 20, **vyznačujúca sa tým**, že ďalej obsahuje oxidačnú jednotku.
25. Sústava na vytváranie elektriny, **vyznačujúca sa tým**, že obsahuje reformátor paliva a sústavu membránovej elektródy, obsahujúcu reformátor paliva a sústavu membránovej elektródy, obsahujúcu elektrónovo izolačný protónový vodič, kde sústava membránovej elektródy je schopná meniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi 175° až asi 550°C, pričom elektrónovo izolačný protónový vodič neobsahuje žiadnu kyselinu, aby sa zachovala vodivosť.
26. Sústava podľa nároku 25, **vyznačujúca sa tým**, že reformátor paliva je generátor syntetického plynu.
27. Sústava podľa nároku 25, **vyznačujúca sa tým**, že reformátor paliva obsahuje reformný katalyzátor v palivovom článku a/alebo externom reformátore.

28. Sústava podľa nároku 25, **vyznačujúca sa tým**, že generátor syntetického plynu je schopný vytvárať vodík.
29. Sústava podľa nároku 25, **vyznačujúca sa tým**, že ďalej obsahuje reaktor na konverziu vodného plynu.
30. Sústava podľa nároku 29, **vyznačujúca sa tým**, že ďalej obsahuje oxidačnú jednotku.
31. Elektrónovo izolačný protónový vodič podľa nároku alebo 2, **vyznačujúci sa tým**, že je vybraný zo skupiny obsahujúcej $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{8.73}\text{-H}_2\text{O}$ (BCN 18); CsH_2PO_4 (CDP); $\text{Sr}[\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}]\text{O}_{3-\delta}$ (SZYO); polyfosfátovú zlúčeninu obsahujúcu 19,96 %hmot. 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 alebo Wd a $x=0$ až 0,4 (BCZMO).
32. Protónovo vodivá zložená membrána podľa nároku 3 alebo 4, **vyznačujúca sa tým**, že ďalej obsahuje substrát hydridu kovu.
33. Protónovo vodivá zložená membrána podľa nároku 32, **vyznačujúca sa tým**, že hydrid kovu je vybraný zo skupiny obsahujúcej Pd, Pd zliatinu, V/Ni/Ti, V/Ni, V/Ti, PdAg, PdCu, Ti, LaNi_5 , TiFe a CrV_2 .
34. Sústava membránovej elektródy podľa nároku 5, 6 alebo 7, **vyznačujúca sa tým**, že ďalej obsahuje anódu a katódu.
35. Sústava membránovej elektródy podľa nároku 34, **vyznačujúca sa tým**, že anóda a/alebo katóda obsahuje vzácny kov a/alebo nevzácny kov.

36. Sústava membránovej elektródy podľa nároku 34, **vyznačujúca sa tým**, že anóda a/alebo katóda obsahuje vrstvu schopnú difundovať plyn a viesť elektróny.
37. Sústava membránovej elektródy podľa nároku 36, **vyznačujúca sa tým**, že vrstva je zvolená zo skupiny obsahujúcej karbónovú tkaninu a kovovú tkaninu.
38. Spôsob premeny chemickej energie reakcie na elektrickú energiu, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje vystavenie elektrónovo izolačného protónového vodiča chemickej látke pri teplote asi 220°C až asi 550°C a vytváranie elektromotorickej sily (emf) cez elektrónovo izolačný protónový vodič.
39. Spôsob podľa nároku 38, **vyznačujúci sa tým**, že ďalej obsahuje vystavenie elektrónovo izolačného protónového vodiča oxidačnému činidlu.
40. Spôsob podľa nároku 38, **vyznačujúci sa tým**, že ďalej obsahuje vytvorenie chemickej látky reformovaním inej chemickej látky.
41. Spôsob premeny chemickej energie reakcie na elektrickú energiu, obsahujúci vystavenie elektrónovo izolačného protónového vodiča chemickej látke pri teplote asi 175°C až asi 550°C a vytváranie elektromotorickej sily (emf) cez elektrónovo izolačný protónový vodič, **vyznačujúci sa tým**, že elektrónovo izolačný protónový vodič neobsahuje žiadnu kyselinu, aby sa zachovala vodivosť.

42. Spôsob podľa nároku 41, **vyznačujúci sa tým**, že ďalej obsahuje vystavenie elektronovo izolačného protónového vodiča oxidačnému činidlu.
43. Spôsob podľa nároku 41, **vyznačujúci sa tým**, že ďalej obsahuje vytvorenie chemickej látky reformovaním inej chemickej látky.
44. Elektronovo izolačný protónový vodič sústavy membránovej elektródy, **vyznačujúci sa tým**, že je schopný premeniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi $X^{\circ}\text{C}$ až asi $Y^{\circ}\text{C}$, kde Y je väčšie ako X, a X a Y sú zvolené zo skupiny obsahujúcej 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.
45. Elektronovo izolačný protónový vodič sústavy membránovej elektródy, **vyznačujúci sa tým**, že je schopný premeniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi $X^{\circ}\text{C}$ až asi $Y^{\circ}\text{C}$, kde Y je väčšie ako X, a X a Y sú zvolené zo skupiny obsahujúcej 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, pričom elektronovo izolačný protónový vodič neobsahuje kvapalnú fázu obsahujúcu kyselinu.
46. Protónovo vodivá zložená membrána, **vyznačujúca sa tým**, že obsahuje elektronovo izolačný protónový vodič sústavy membránovej elektródy, ktorý je schopný premeniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi $X^{\circ}\text{C}$ až asi $Y^{\circ}\text{C}$, kde Y je väčšie ako X, a X a Y sú zvolené zo skupiny obsahujúcej 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.

47. Protónovo vodivá zložená membrána, **vyznačujúca sa tým**, že obsahuje elektrónovo izolačný protónový vodič sústavy membránovej elektródy, ktorý je schopný premeniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi $X^{\circ}\text{C}$ až asi $Y^{\circ}\text{C}$, kde Y je väčšie ako X , a X a Y sú zvolené zo skupiny obsahujúcej 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, pričom elektrónovo izolačný protónový vodič neobsahuje žiadnu kyselinu, aby sa zachovala vodivosť.

48. Sústava membránovej elektródy, **vyznačujúca sa tým**, že obsahuje elektrónovo izolačný protónový vodič a ktorá je schopná premeniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi $X^{\circ}\text{C}$ až asi $Y^{\circ}\text{C}$, kde Y je väčšie ako X , pričom X a Y sú zvolené zo skupiny obsahujúcej 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.

49. Sústava membránovej elektródy, **vyznačujúca sa tým**, že obsahuje elektrónovo izolačný protónový vodič a ktorá je schopná premeniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi $X^{\circ}\text{C}$ až asi $Y^{\circ}\text{C}$, kde Y je väčšie ako X , pričom X a Y sú zvolené zo skupiny obsahujúcej 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, pričom elektrónovo izolačný

protónový vodič neobsahuje žiadnu kyselinu, aby sa zachovala vodivosť.

50. Palivový článok, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje elektronovo izolačný protónový vodič, pričom palivový článok je schopný premeniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi $X^{\circ}\text{C}$ až asi $Y^{\circ}\text{C}$, kde Y je väčšie ako X , pričom X a Y sú zvolené zo skupiny obsahujúcej 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 článok, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje elektronovo izolačný protónový vodič, pričom palivový článok je schopný premeniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi $X^{\circ}\text{C}$ až asi $Y^{\circ}\text{C}$, kde Y je väčšie ako X , pričom X a Y sú zvolené zo skupiny obsahujúcej 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, pričom elektronovo izolačný protónový vodič neobsahuje žiadnu kyselinu, aby sa zachovala vodivosť.
52. Palivový článok, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje elektródy a prostriedky citlivé na vystavenie aspoň jednej chemickej látky, na premenu chemickej energie reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi $X^{\circ}\text{C}$ až asi $Y^{\circ}\text{C}$, kde Y je väčšie ako X , pričom X a Y sú zvolené zo skupiny obsahujúcej 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.

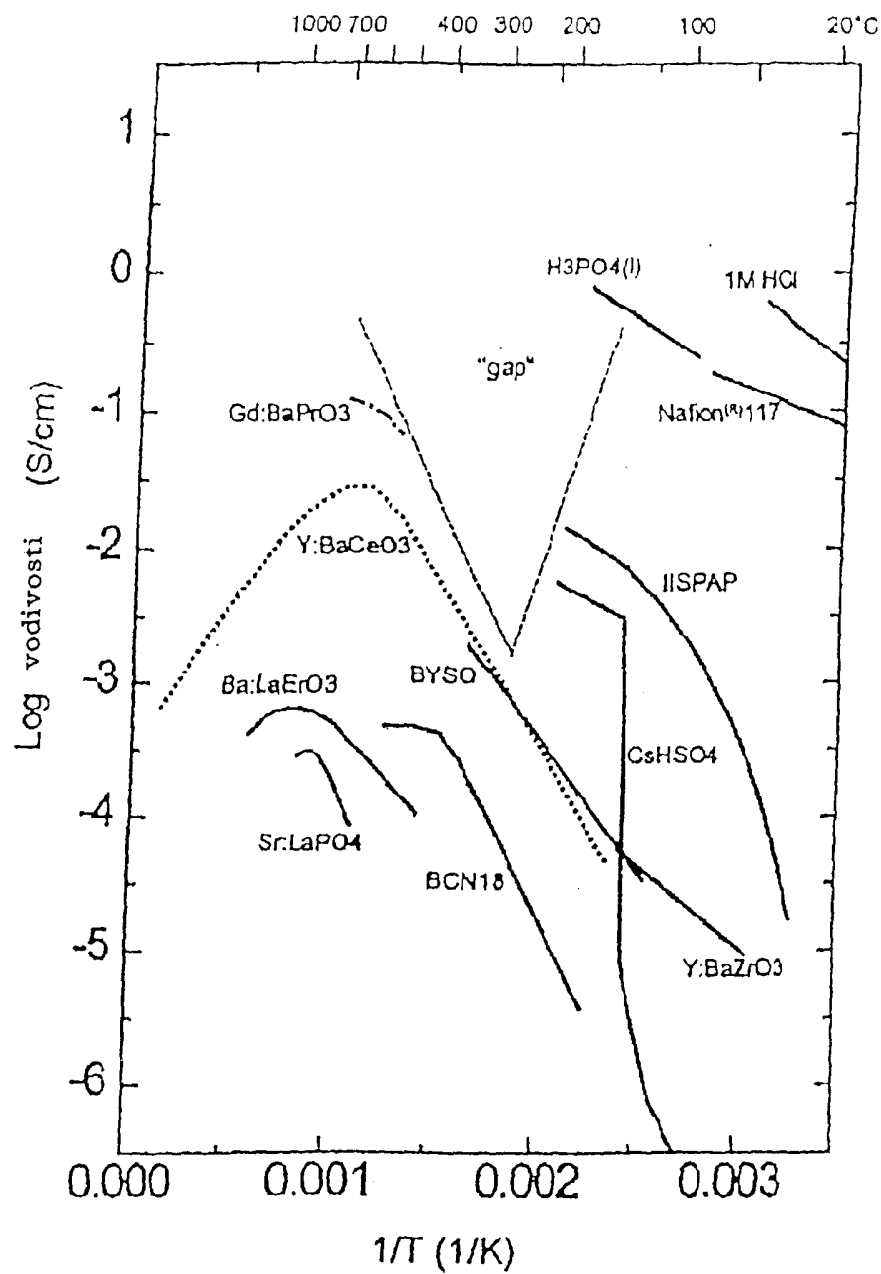
53. Palivový článok, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje elektródy a prostriedky citlivé na vystavenie aspoň jednej chemickej látky, na premenu chemickej energie reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi $X^{\circ}\text{C}$ až asi $Y^{\circ}\text{C}$, kde Y je väčšie ako X , pričom X a Y sú zvolené zo skupiny obsahujúcej 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, pričom elektrónovo izolačný protónový vodič neobsahuje žiadnu kyselinu, aby sa zachovala vodivosť.
54. Systém na vytváranie elektriny, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje reformátor paliva a palivový článok, kde palivový článok je schopný premeniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi $X^{\circ}\text{C}$ až asi $Y^{\circ}\text{C}$, kde Y je väčšie ako X , pričom X a Y sú zvolené zo skupiny obsahujúcej 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.
55. Systém na vytváranie elektriny, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje reformátor paliva a palivový článok, kde palivový článok je schopný premeniť chemickú energiu reakcie na elektrickú energiu pri teplote asi $X^{\circ}\text{C}$ až asi $Y^{\circ}\text{C}$, kde Y je väčšie ako X , pričom X a Y sú zvolené zo skupiny obsahujúcej 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, pričom elektrónovo izolačný protónový vodič neobsahuje žiadnu kyselinu, aby sa zachovala vodivosť.

56. Spôsob premeny chemickej energie reakcie na elektrickú energiu, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje vystavenie elektrónovo izolačného protónového vodiča chemickej látke pri teplote asi $X^{\circ}\text{C}$ až asi $Y^{\circ}\text{C}$, kde Y je väčšie ako X , pričom X a Y sú zvolené zo skupiny obsahujúcej 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.
57. Spôsob premeny chemickej energie reakcie na elektrickú energiu, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje vystavenie elektrónovo izolačného protónového vodiča chemickej látke pri teplote asi $X^{\circ}\text{C}$ až asi $Y^{\circ}\text{C}$, kde Y je väčšie ako X , pričom X a Y sú zvolené zo skupiny obsahujúcej 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, pričom elektrónovo izolačný protónový vodič neobsahuje žiadnu kyselinu, aby sa zachovala vodivosť.
58. Sústava membránovej elektródy podľa nároku 5, 6 alebo 7, **vyznačujúca sa tým**, že má špecifický odpor plochy v rozsahu asi 0,01 až asi 100 ohm.cm^2 .
59. Palivový článok podľa nároku 9 alebo 14, **vyznačujúci sa tým**, že sústava membránovej elektródy má špecifický odpor plochy v rozsahu asi 0,01 až 100 ohm.cm^2 .
60. Palivový článok podľa nároku 9, **vyznačujúci sa tým**, že sústava membránovej elektródy má špecifický odpor

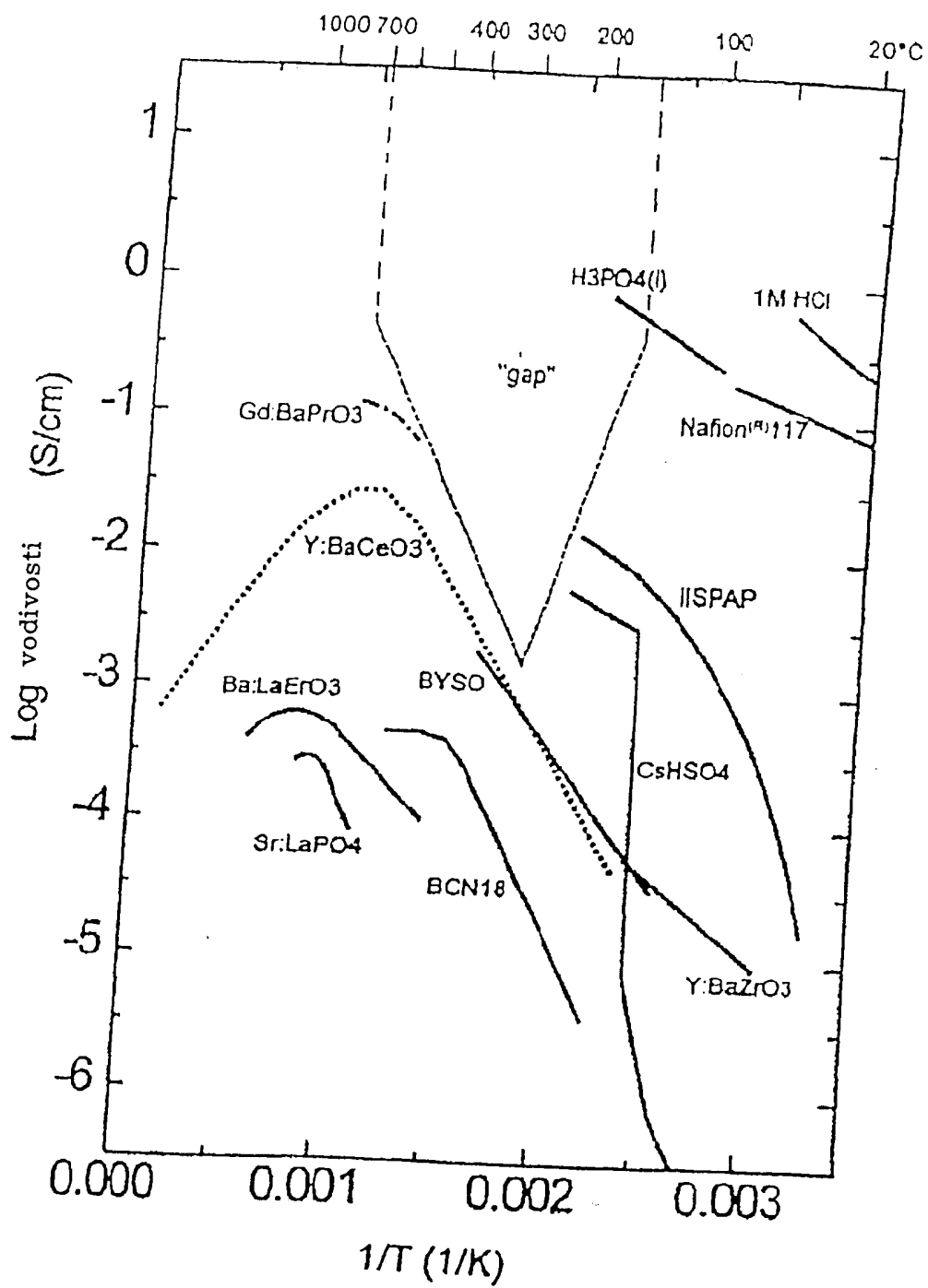
materiálu, ktorý má hrúbku asi 175 mikrónov a protónovú vodivosť vnútri medzery z obr.1.

61. Palivový článok podľa nároku 14, **vyznačujúci sa tým**, že sústava membránovej elektródy má špecifický odpor materiálu, ktorý má hrúbku asi 175 mikrónov a protónovú vodivosť vnútri medzery z obr.2.

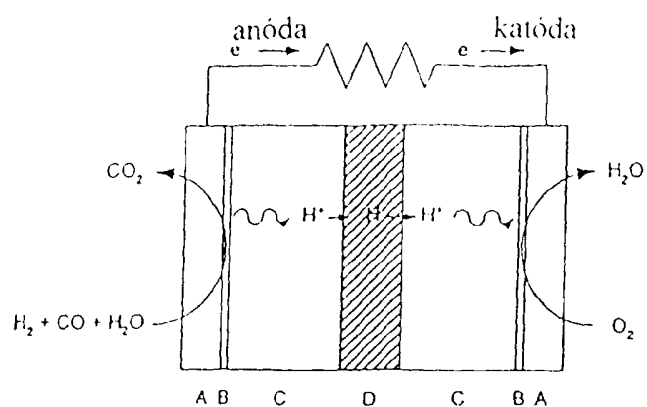
62. Sústava podľa nároku 20, **vyznačujúca sa tým**, že generátor syntetického plynu e schopný vytvárať vodík.



Obr. 1

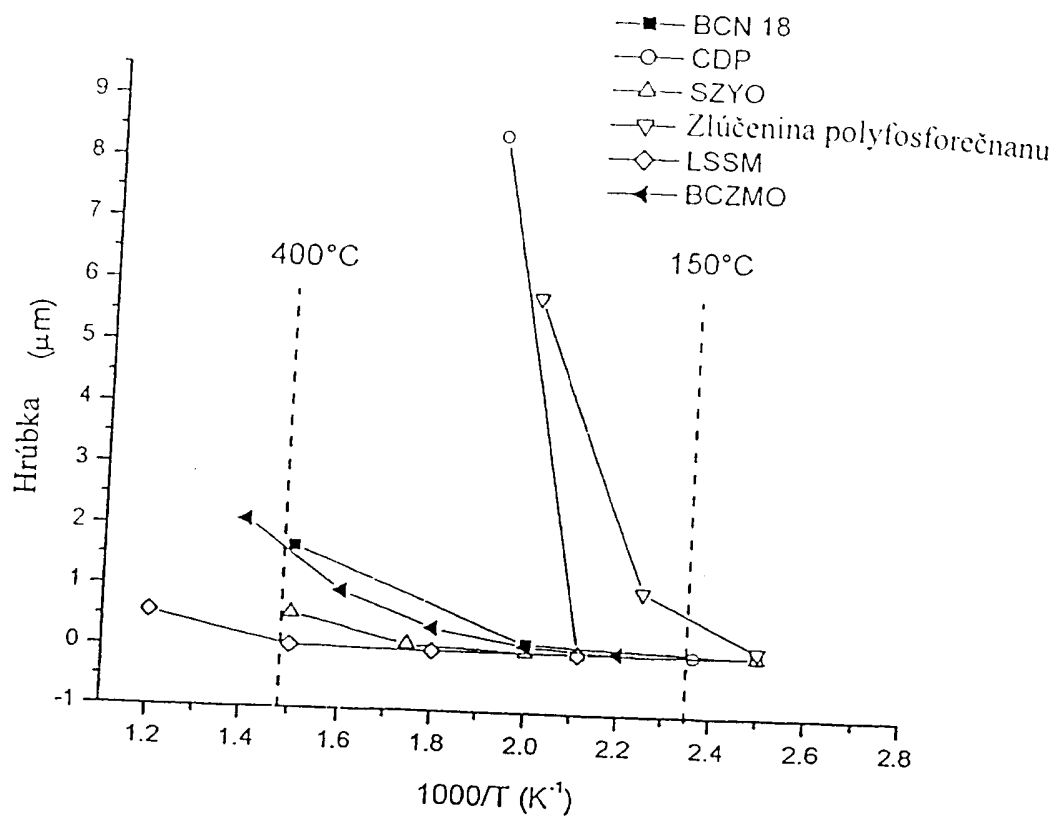


Obr. 2

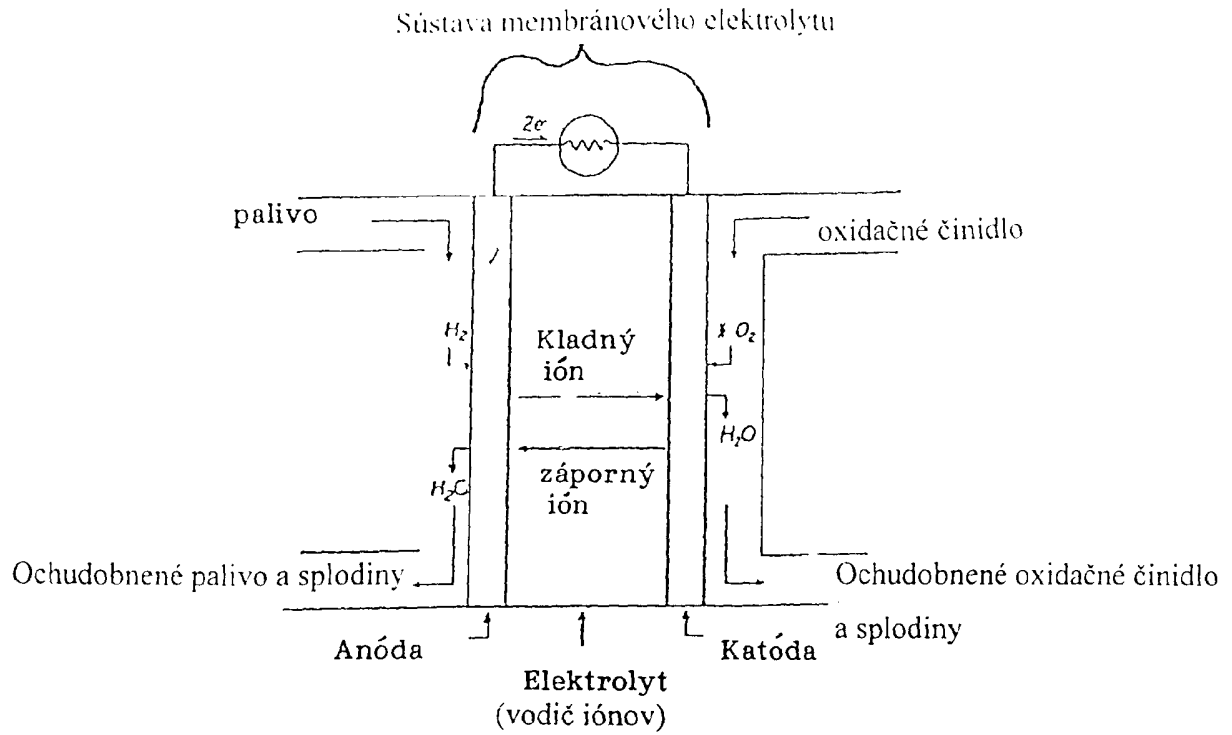


- A: Porézny plyn difundujúca elektróda
 B: Elektrokatalyzačná vrstva
 C: Elektrónovo izolačná vrstva priepustná pre protóny
 D: Palládiová membrána

Obr. 3



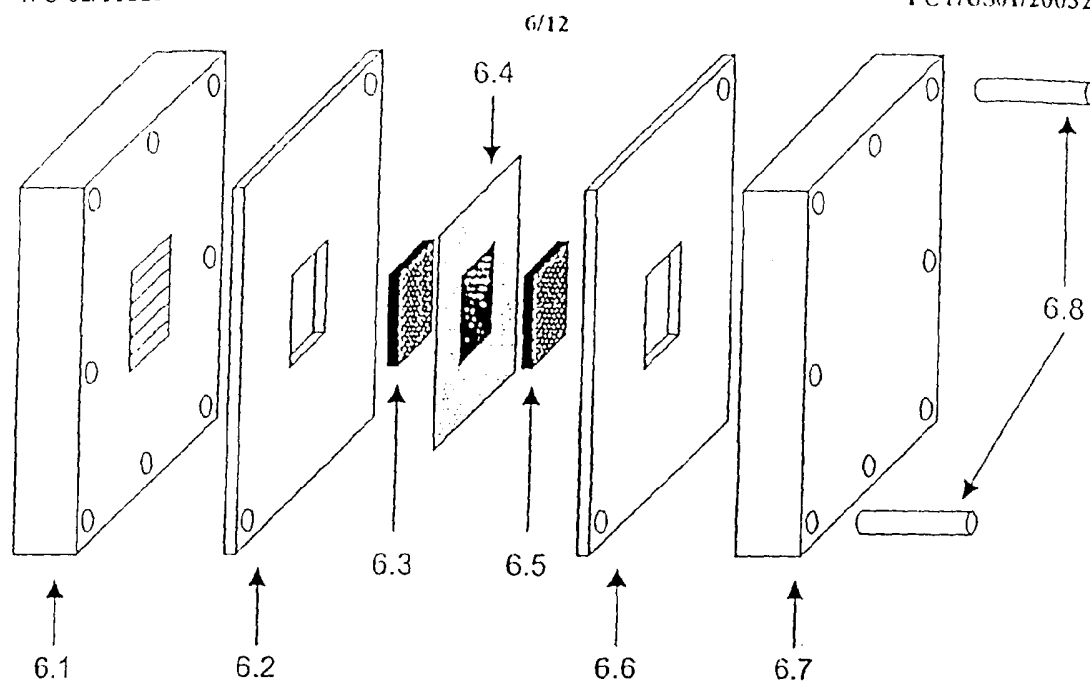
Obr. 4



Obr. 5

WO 02/11226

PCT/US01/20032



6.1 Grafitový blok s anódovým prietochným poľom

6.2 Tesnenie PTFE

6.3 Anóda: katalytická plyn difundujúca vrstva (karbónová tkanina)

6.4 Protónovo vodivá zložená membrána obsahujúca elektrónovo izolačný protónový vodič (čiarkované vytieňovanie) na nosiči z hydridu kovu, t.j. Pd fólie (bodkovaná časť)

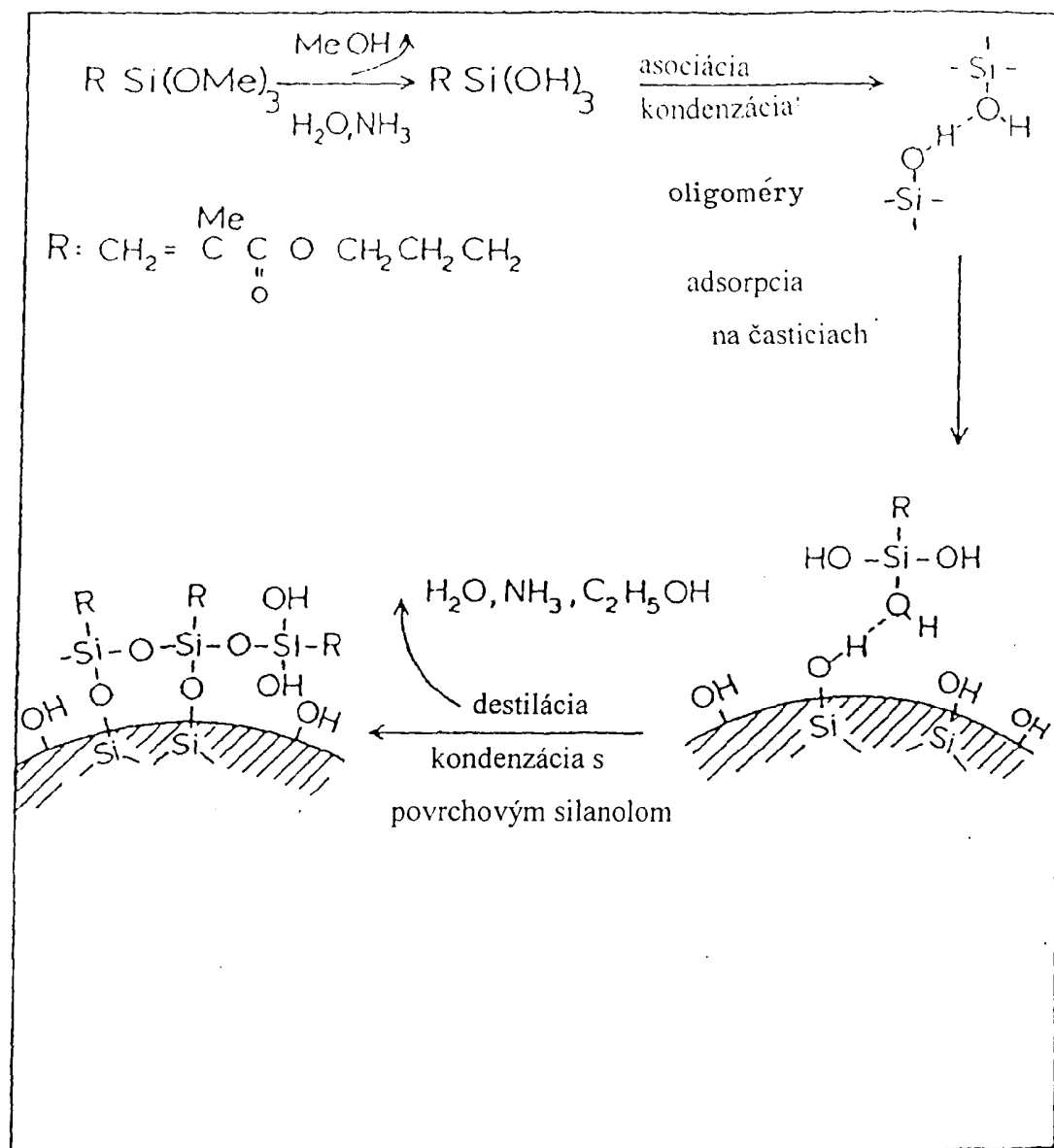
6.5 Katóda: katalyzovaná plyn difundujúca vrstva (karbónová tkanina)

6.6 Tesnenie PTFE

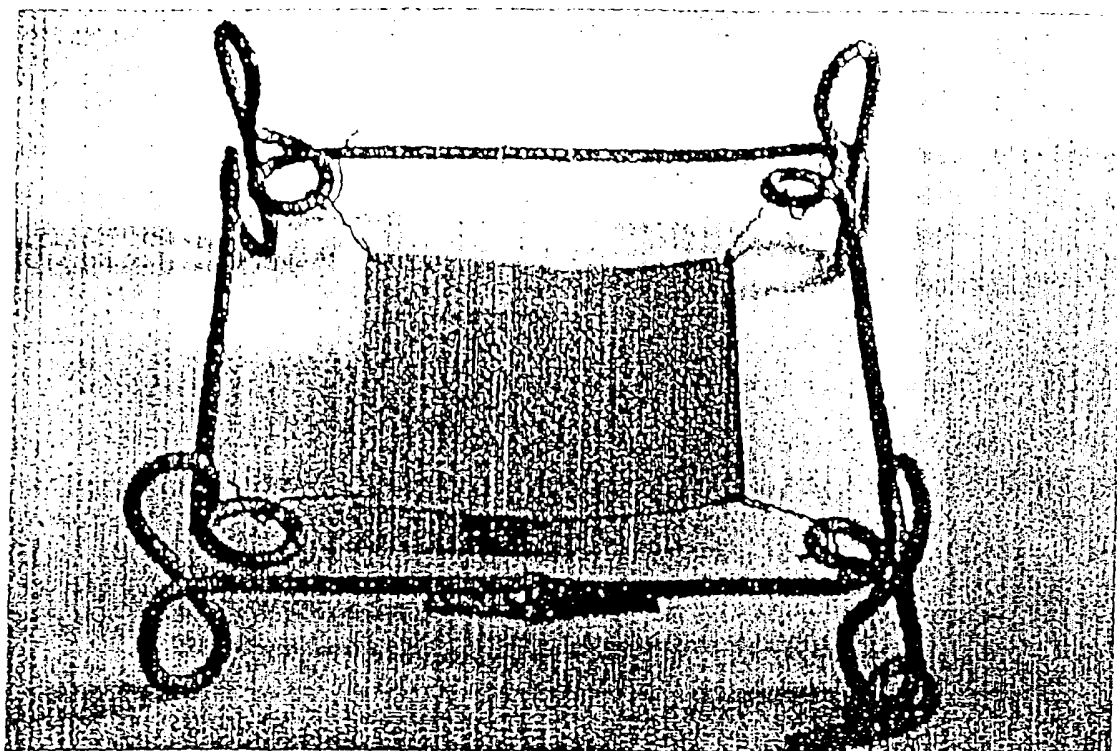
6.7 Grafitový blok s katódovým prietochným poľom

6.8 Vyrovnávacie čapy

Obr. 6



Obr. 7



WO 02/11226

9/12

PCT/US01/20032

H₂:100 sccm, O₂:180sccm

Kropitka:70/70°C

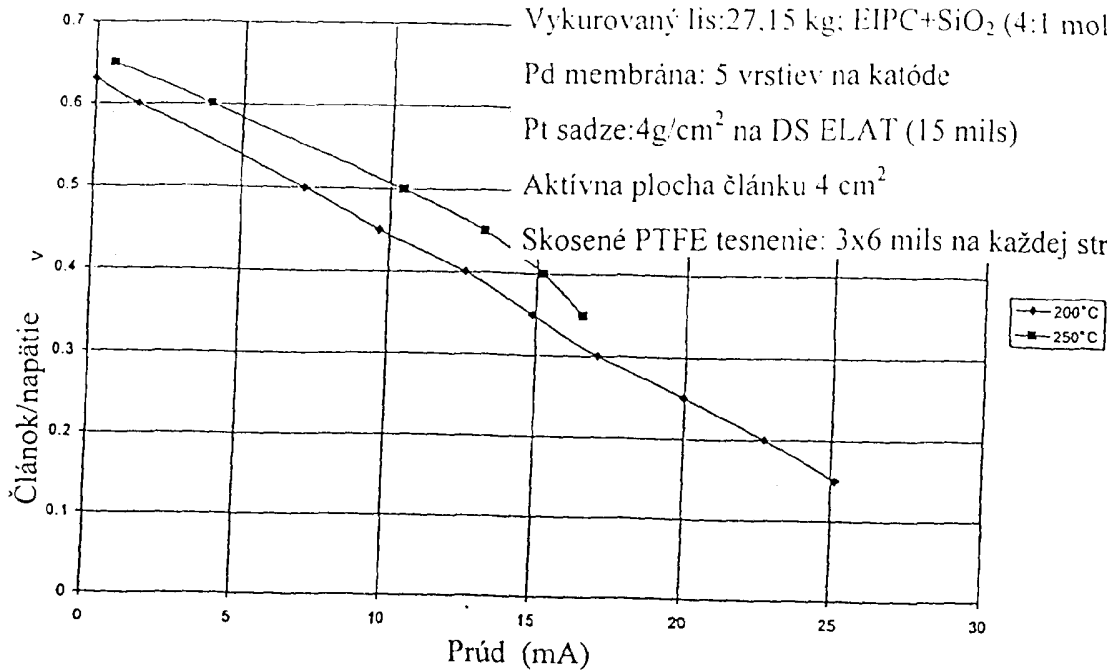
Vykurovaný lis:27,15 kg: EIPC+SiO₂ (4:1 mol pomer)

Pd membrána: 5 vrstiev na katóde

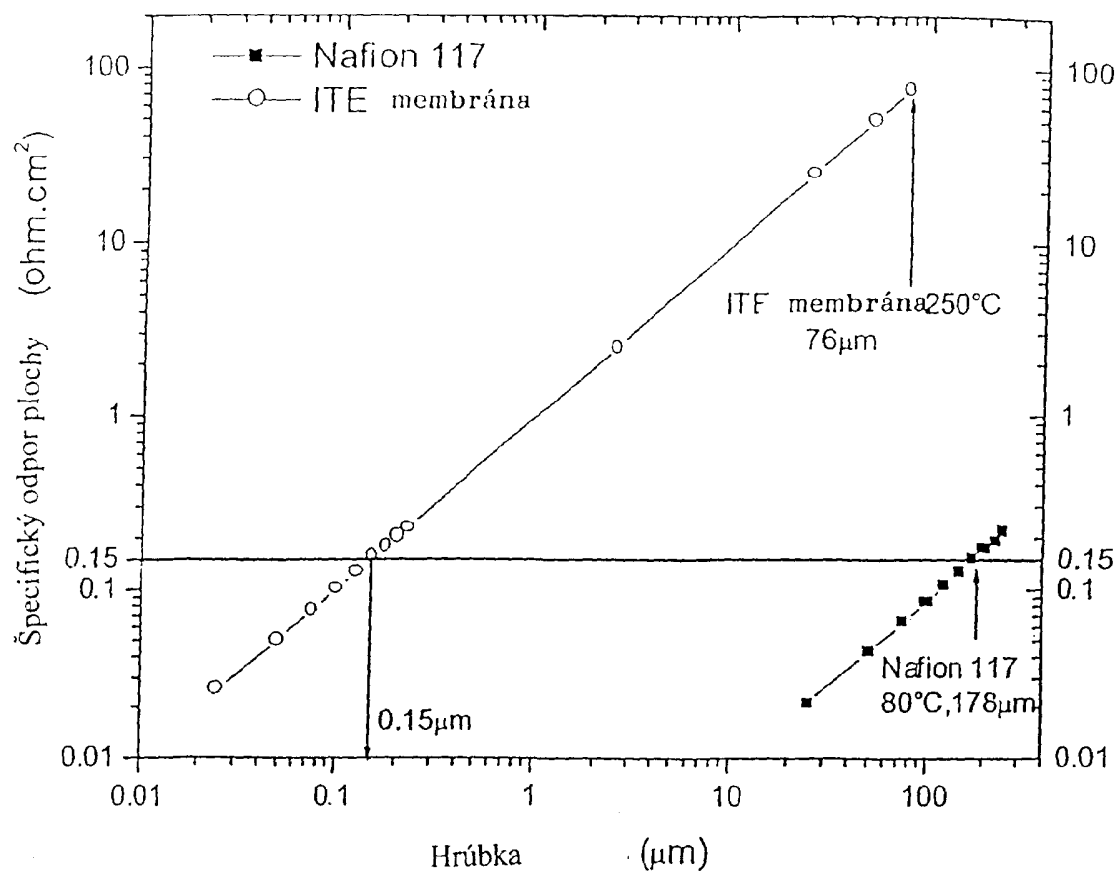
Pt sadze:4g/cm² na DS ELAT (15 mils)

Aktívna plocha článku 4 cm²

Skosené PTFE tesnenie: 3x6 mils na každej strane

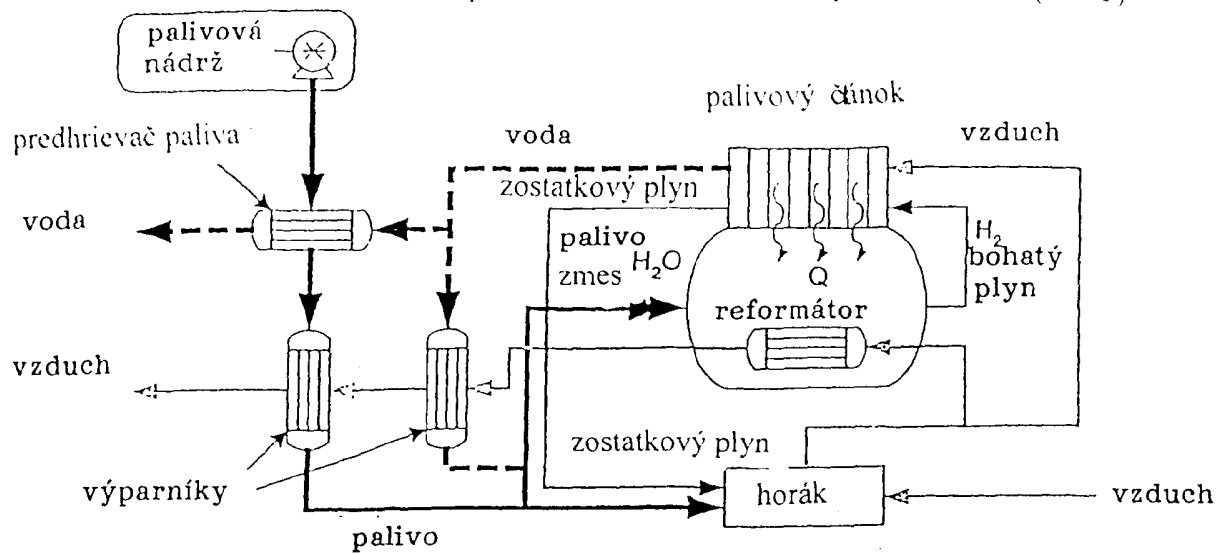


Obr. 9



obr. 10

Sústava palivového článku s čiastočným reformátom (PRFC)



Obr. 11

WO 02/11226

PCT/US01/20032

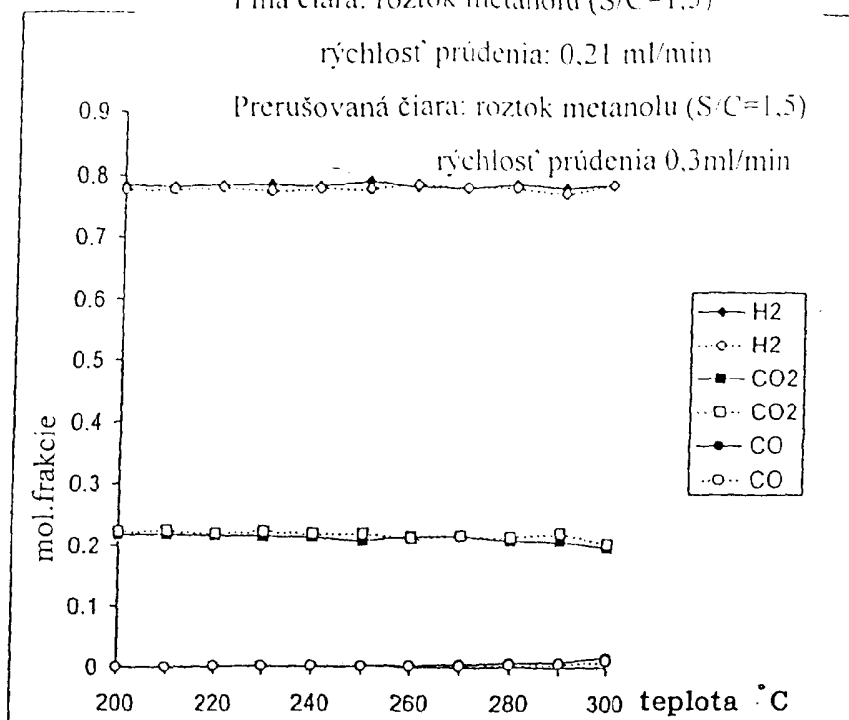
Rozdelenie produktu vnútorného reformátora

Plná čiara: roztok metanolu ($S/C=1,5$)

rýchlosť prúdenia: 0,21 ml/min

Prerušovaná čiara: roztok metanolu ($S/C=1,5$)

rýchlosť prúdenia 0,3 ml/min



Obr. 12