

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2018-514

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C25B 13/02 (2006.01)
C25B 1/04 (2006.01)
B01J 23/40 (2006.01)
H01M 8/00 (2016.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

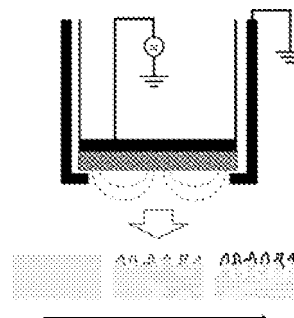
(22) Přihlášeno: **30.09.2018**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **29.04.2020**
(Věstník č. 18/2020)

(71) Přihlašovatel:
Univerzita Karlova, Praha 1, Staré Město, CZ

(72) Původce:
Mgr. Peter Kúš, Bratislava, SK
Mgr. Yurii Yakovlev, Ph.D., Mykolaiv, UA
prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc., Zdíby, Brnky, CZ

(74) Zástupce:
MACHU IP | patentová kancelář, Mgr. Matěj Machů, Ph.D., Václavské náměstí 804/58, 110 00 Praha 1, Nové Město



(54) Název přihlášky vynálezu:
Membrána s velkým povrchem a tenkovrstvým pokrytím katalyzátorem, způsob její přípravy a použití

(57) Anotace:
Membrána (1) z polymerního materiálu s velkým povrchem a tenkovrstvým pokrytím katalyzátorem je alespoň na jedné ze svých stran je opatřena vysoce porézním povrchem tvořeným vlákny (2), jejichž průřezové rozměry jsou menší než jejich délka, přičemž vlákna (2) jsou jednotnou a neoddělitelnou součástí těla membrány (1). Membrána je připravena tak, že se vloží do komory opatřené magnetronem a keramickým terčem (3) z oxidu céru, v níž je vytvořena atmosféra O_2 a inertního plynu, následně je zapáleno plazma a dochází k současnému plazmovému leptání povrchu membrány a depozici oxidu céru na leptaný povrch membrány a na takto připravený povrch membrány je magnetronem naprášena vrstva katalyzátoru.

Membrána s velkým povrchem a tenkovrstvým pokrytím katalyzátorem, způsob její přípravy a použití

5 Oblast techniky

Vynález spadá do oblasti fyziky a elektrochemie a konkrétně mezi nástroje používané pro elektrolýzu vody k produkci vodíku nebo pro generaci elektrické energie prostřednictvím vodíkového, nebo metanolového palivového článku.

10

Dosavadní stav techniky

15 V současné době užívané elektrolýzéry vody je možné dělit zejména podle typu použitého elektrolytu. Mezi nejznámější typy řadíme zejména alkalické elektrolýzéry. Velká pozornost je ovšem v současné době věnována elektrolýzérům s polymerní elektrolytickou membránou (PEM), také označované jako protonově vodivá membrána.

20 Zde jsou jako spolehlivé katalyzátory redoxních reakcí, které splňují podmínku vysoké aktivity, využívány platina na katodě a iridium i ve formě oxidu na anodě. Vzhledem k tomu, že se v obou případech jedná o vzácné a drahé kovy, je průmyslově nejžádanější užití co nejmenšího množství těchto kovů při zachování požadované účinnosti. Nejběžněji se toho dosahuje co možná nejjemnější disperzí nanočástic drahého katalyzátoru ve směsi ionomeru s nanočásticemi nosiče katalyzátoru.

25

Takovou směs je možné připravit kromě prostého smíchání i mnoha tzv. vlhkými metodami, za pomoci prekurzorů, metodou tepelného rozkladu atd. Následně je směs různými postupy nanášena na membránu, čímž vznikne katalyzátorem pokrytá membrána (CCM), nebo na tzv. plyno-propustnou vrstvu (GDL), která je s membránou v kontaktu.

30

Díky využití nosiče katalyzátoru se zvětšeným povrchem se v současnosti daří dosahovat plošný obsah katalyzátoru na úrovni jednotek $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (anoda + katoda); i to je však z hlediska masové produkce stále mnoho. Je nutno zdůraznit, že v případě anody je volba nosiče katalyzátoru značně problematická, jelikož vysoké operační potenciály znemožňují použití běžných nanočástic na bázi uhlíku.

35

V praxi se proto na anodě buď experimentuje s exotickými materiály, jejichž dlouhodobá stabilita je stále nejasná, nebo se za cenu vyššího plošného obsahu jednoduše použije katalyzátor bez nosiče.

40

Známý jsou také membrány, u nichž je velkého povrchu pro depozici tenké vrstvy katalyzátoru, dosahováno leptáním, pigmentové vrstvy, která je na povrch membrány nanášena. Membrána je však v takovém případě dvouvrstvá, což ztěžuje postup její přípravy a zvyšuje náklady na její výrobu.

45

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je membrána připravená kombinací současného plazmového leptání a reaktivního magnetronového tenkovrstvého naprašování, která omezuje zásadní nedostatky popsaného současného stavu techniky, kterými jsou nutnost užití relativně vysokého plošného obsahu katalyzátoru v případě, že je užit katalyzátor bez nosiče nebo užití membrány s vícevrstevným tělem.

50

Membrána, pro jejíž výrobu je užít postup kombinující reaktivní magnetronové tenkovrstvé naprašování a plazmové leptání, tedy dosahuje standardní účinnosti, při použití výrazně menšího plošného obsahu katalyzátoru, a to bez potřeby využití jakéhokoli katalytického nosiče, jak na anodové, tak i katodové straně membrány či jiné obdobné vrstvy na povrchu membrány.

5

Způsob přípravy membrány je prováděn postupem v následujících krocích:

1. membrána se vloží do vakuové komory opatřené magnetronovým depozičním systémem;
- 10 2. po dosažení dostatečné hodnoty mezního vakua se namíchá pracovní atmosféra ve optimálním poměru O_2 a interního plynu, zpravidla Ar, což představuje poměr v rozmezí 1:4 až 1:400;
- 15 3. prostřednictvím radiofrekvenčního zdroje se zapálí plazma nad povrchem CeO_2 keramického terče;
- 20 4. v důsledku současného plazmového leptání povrchu PEM a depozice CeO_x dochází na membráně k vytvoření vlákněné struktury s velkým povrchem. Vrstva CeO_x zde také plní funkci maskovacího elementu tím, že v místech, kde dochází vlivem depozice k hromadění vrstvy CeO_x , neprobíhá leptání a nedochází k úbytku materiálu membrány. Výsledná vrstva CeO_x je zpravidla v rozsahu desetin až desítek nm;
5. je-li to žádoucí, stejným způsobem se modifikuje i druhá strana membrány;
- 25 6. následně se modifikovaný povrch membrány pokryje (z jiného magnetronu) tenkou vrstvou katalyzátoru. V případě anody PEM se jedná typicky o Ir, nebo IrO_2 , v případě katody typicky Pt. Lze však užít i jiného katalyzátoru, který je pro požadovanou redoxní reakci vhodný, příkladně Pt-Ru, Pt-Ir, Pt-Ir(O)_x, Ir-Ru(O)_x.
- 30 Výsledkem tohoto postupu je membrána s velmi tenkou vrstvou katalyzátoru, který je naprášen na modifikovaném povrchu membrány. Modifikovaný povrch membrány je natolik porézní, že vytváří vlákněnou strukturu s tím, že tato vlákna, která jsou přímou součástí povrchu membrány a nikoli zvláštní vrstvou, vychází kolmo vůči ploše membrány a jejich průřezové rozměry jsou menší než jejich délka. Takto připravená membrána umožňuje naprašování katalyzátoru na
- 35 plochu výrazně větší, než je plocha membrány s nemodifikovaným povrchem a lze tedy užít výrazně menší množství katalyzátoru při zachování standardní účinnosti membrány.

Skutečnost, že je katalyzátor naprášen na velkém povrchu modifikované PEM lze snadno ověřit holým okem; kupříkladu 50 nm vrstva Ir je totiž tmavě černá a matná, nikoliv zrcadlově stříbrná jak v případě depozice na rovný povrch.

Tímto způsobem připravená membrána má také výhodu ve své konstrukční jednoduchosti oproti již známým membránám s tenkovrstvým katalyzátorem, které vyžadují použití nosiče katalyzátoru nebo velkého povrchu dosahují tím, že membrána sestává z více vrstev. Takto vysoká poréznost vlastního povrchu membrány totiž zajistí dostatečnou disperzi katalyzátoru bez nutnosti použití nosiče nebo zvláštní vrstvy.

V případě použití vhodné depoziční aparatury s multiterčovým uspořádáním je možné celý postup realizovat v jednom vakuovém vstupu (z tlaku atmosféry se čerpá jenom jednou) tak, že se do komory vloží PEM a po provedení postupu uvedeného výše je připravena leptaná, tenkovrstvým katalyzátorem pokrytá PEM s velkým povrchem na obou stranách. V případě popsaného postupu bez ohledu na to, jestli realizovaného v jednom, nebo vícero vakuových vstupech tedy není zapotřebí míchání směsí katalyzátoru, ionomeru a katalytického nosiče v jakékoli podobě stejně jako následného pokrývání membrány touto směsí jakýmkoliv způsobem.

CCM je tedy připravená výhradně suchou cestou za použití vakuové depoziční metody – magnetronového naprašování.

- 5 Modifikovaná membrána je natolik porézní a má natolik velký povrch, že v případě potřeby, je před depozicí samotného katalyzátoru možné, nikoli však nezbytné, na povrch membrány deponovat mezivrstvu v řádu až stovek nm; příkladně pro zlepšení adheze katalyzátoru či zlepšení stability.

10 Objasnění výkresů

Na obrázku č. 1 je vyobrazeno schéma procesu současného plazmového leptání membrány PEM a depozice CeO_x prostřednictvím reaktivního magnetronového naprašování z keramického CeO_2 terče v směsné $\text{Ar} + \text{O}_2$ pracovní atmosféře a jeho účinek na membránu.

- 15 Na obrázku č. 2 je vyobrazen snímek povrchu modifikované membrány pořízený skenovacím elektronovým mikroskopem.

- 20 Na obrázku č. 3 je vyobrazen snímek příčného řezu modifikované membrány pořízený skenovacím elektronovým mikroskopem.

- Na obrázku č. 4 je vyobrazen povrch modifikované membrána bez vrstvy katalyzátoru, který se vyznačuje matnou mléčnou barvou kontrastující s lesklým průhledným povrchem nemodifikované části membrány v porovnání s povrchem modifikovaná membrána s tenkou 50 nm vrstvou kovového katalyzátoru, který se vyznačuje matně černou barvou kontrastující s lesklým průhledným povrchem nemodifikované části membrány.

- 30 Na obrázku č. 5 je vyobrazena IV křivka PEM elektrolyzérů vody operujícího při 80 °C, využívajícího oboustranně modifikovanou membránu s tenkovrstvým katalyzátorem dle příkladu č. 2.

Příklady uskutečnění vynálezu

- 35 Příklad č. 1 popisuje výhodný postup přípravy membrány 1, kterým je dosaženo jejích specifických vlastností. Způsob přípravy membrány 1 probíhá v těchto krocích:

1. Čistá membrány 1 různého typu (příkladně Nafion, Aquivion, 3M ionomer) s doposud hladkým povrchem se uchytí na vhodný držák a vloží se do vakuové komory opatřené magnetronovým depozičním systémem (jedna hlava magnetronu nebo soustava více magnetronů).

2. Komora se vyčerpá do mezního vakua rovného nebo lepšího než $1 \cdot 10^{-4}$ Pa. Za pomoci vakuových průtokoměrů a s kontrolou vakuových měrek se namíchá pracovní atmosféra obsahující O_2 a Ar v poměru 1:400 až 1:40. Výsledný tlak této směsi se udržuje konstantní na úrovni 0.3 – 1.0 Pa.

3. Prostřednictvím radiofrekvenčního zdroje se zapálí plazma nad povrchem CeO_2 keramického terče 3 s tím, že k zapálení výboje může být nutné krátkodobé zvýšení tlaku. Výkonová hustota na magnetronu je konstantní na úrovni desetin až jednotek $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Vzdálenost mezi terčem 3 a membránou 1 je v rozsahu 0.5 až 3 násobku poloměru terče 3. Terč 3 se nechá z důvodu vyčistění jeho povrchu několik minut odprašovat mimo plochu membrány 1.

4. Po vyčistění terče 3 se depoziční soustava nastaví do naprašovací konfigurace s magnetronem kolmo oproti membráně 1. V důsledku současného plazmového leptání povrchu

membrány 1 a depozice CeO_x dochází k vytvoření vlákně s velkým povrchem. Membrána 1 se proleptává tam, kde není chráněna naprášenou vrstvou 21 CeO_x , která slouží jako maskovací element. Tímto způsobem vznikají výrazné vyleptané prohlubně v membráně 1, přičemž části chráněné vrstvou 21 CeO_x jsou chráněny a vytvářejí vlákna 2. Prášeni CeO_x probíhá rychlostí setin až jednotek $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$.

5. Jestli je depoziční systém schopný dostatečné manipulace se substrátem (rotace o 180°) a je-li to žádoucí, stejným způsobem, jak je popsáno v kroku 4, se modifikuje i druhá strana membrány 1.

6. Na membránu 1 s modifikovaným povrchem se následně deponuje tenká vrstva katalyzátoru. V případě, že je depoziční aparatura vybavena více magnetrony je možné tento krok realizovat ihned; nebo po zavzdušnění komory, změně terče 3 v magnetronu a po znovu vyčerpání vakuové komory. Mezní tlak, složení pracovní atmosféry a depoziční parametry v tomto kroku musí být voleny tak, aby vedly k tvorbě prokazatelně katalyticky aktivní tenké vrstvy.

Příklad č. 2 popisuje laboratorně ověřený postup přípravy oboustranně leptané a katalyzátorem pokryté membrány 1 Nafion NE 1035 pro použití v elektrolyzáru vody. Způsob výroby membrány 1 probíhá v těchto krocích:

1. Z komerčně dostupné membrány 1 Nafion NE 1035 se vystříhne kus o rozměru kompatibilním s příslušnou jednotkou elektrolyzáru. Membrána 1 se důkladně ofoukne suchým dusíkem, aby se očistila od nečistot. Nečistí se mokrou cestou - chemicky, protože musí zůstat suchá, před vložením do vakuové komory. Membrána 1 se uchytlí na deskový držák s požadovanou mezerou uprostřed, čímž je dosaženo možnosti depozice na obě strany membrány 1.

2. Držák s membránou 1 se uchytlí na rotační manipulátor uvnitř vakuové depoziční komory, opatřené trojicí magnetronů (terče 3 v magnetronech: CeO_2 , Ir, Pt). Komora se za pomoci bezolejové vývěvy typu scroll a turbomolekulární vývěvy vyčerpá do vysokého vakua na hodnotu $5 \cdot 10^{-5}$ Pa.

3. Po dosažení výše uvedené hodnoty mezního vakua se pomocí vakuových průtokoměrů do komory začne připouštět Ar a O_2 , tak aby vzniknul poměr průtoků plynů O_2 :Ar 1:65, a aby byl výsledný tlak směsi konstantní na úrovni 0.4 Pa (v případě testované komory to odpovídá průtoku O_2 0.23 sccm, průtoku Ar 15 sccm a částečně omezené čerpací rychlosti turbomolekulární vývěvy, tyto hodnoty se ale u jiné aparatury budou různit.) Je nutné, aby byly připouštěny plyny o maximální čistotě (6.0) a aby přívodní trubky a hadice byly dostatečně propláchnuté (včetně vakuové části).

4. Prostřednictvím radiofrekvenčního zdroje se zapálí plazma nad povrchem CeO_2 keramického terče 3 s průměrem 4 palce (k zapálení výboje může být nutné krátkodobé zvýšení tlaku; v případě použité komory na cca 1 Pa). Výkon výboje je držen konstantní na úrovni 65 W; vzdálenost terč 3 – membrána 1 je 15 cm. Terč 3 se nechá z důvodu čištění 5 minut odprašovat do clony magnetronu (aby nedocházelo k naprašování na membránu 1). Následně se clona otevře a začne depozice, čímž dochází k současnému leptání a depozici materiálu; terč 3 a membrána 1 jsou zorientované kolmo k sobě. Při výše použitých parametrech je nutné pro dosažení žádaného výsledku deponovat přibližně 70 min.

5. Po uplynutí 70 min se manipulátorem membrána 1 otočí o 180° a stejným způsobem se upraví i druhá strana membrány 1 (v případě, kdy je rotace držáku dostatečně rychlá, není nutné přerušovat výboj).

6. Na modifikovanou membránu 1 s velkým povrchem je následně deponován tenkovrstvý katalyzátor. V případě elektrolyzáru vody to je Ir na anodu a Pt na katodu. Ir i Pt se deponují v

čisté Ar atmosféře, proto je nutné opět komoru vyčerpát na $5 \cdot 10^{-5}$ Pa a pracovní atmosféru 0.5 Pa vytvořit jen za pomoci Ar průtokoměru. V případě užití komory to odpovídá průtoku Ar 20 sccm a částečné omezené čerpací rychlosti turbomolekulární vývěvy).

7. Prostřednictvím stejnosměrného zdroje se zapálí plazma nad povrchem dvoupalcového kovového Ir terče 3 s tím, že k zapálení výboje může být nutné krátkodobé zvýšení tlaku; v případě užití komory na cca 1 Pa. Výkon výboje je držen konstantní na úrovni 30 W; vzdálenost terče 3 od membrány 1 je 15 cm. Terč 3 se nechá z důvodu čištění 5 minut odprašovat do clony magnetronu tak, aby nedocházelo k naprašování na membránu 1. Následně se první strana membrány 1 pomocí manipulátoru nastaví kolmo k iridiovému magnetronu, clona se otevře a začne depozice. Při výše použitých parametrech je nutné pro dosažení žádaného výsledku 50 nm Ir deponovat přibližně 30 min.

8. Prostřednictvím stejnosměrného zdroje se zapálí plazma nad povrchem dvoupalcového kovového Pt terče 3 s tím, že k zapálení výboje může být nutné krátkodobé zvýšení tlaku; v případě užití komory na cca 1 Pa. Výkon výboje je držen konstantní na úrovni 20 W; vzdálenost terče 3 od membrány 1 je 15 cm. Terč 3 se nechá z důvodu čištění 5 minut odprašovat do clony magnetronu tak, aby neprašil na membránu. Následně se druhá strana membrány pomocí manipulátoru nastaví kolmo k Pt magnetronu, clona se otevře a začne depozice. Při výše použitých parametrech je nutné pro dosažení žádaného výsledku 50 nm Pt deponovat přibližně 35 min.

9. Po uskutečnění všech 4 depozic skládajících se ze dvou depozic pro úpravu povrchu membrány 1, depozice Ir na jednu stranu membrány 1 a depozice Pt na druhou stranu membrány 1, se komora zavzdušní a modifikovaná a katalyzátory přeprašená membrána 1 je připravena pro použití v elektrolyzáru vody tak, že se vloží mezi katodový plošný sběrač proudu (v daném případě Sigracet 29BC) a anodový plošný sběrač proudu (v našem případě sintrovanou mikrozrnitou titanovou destičku).

Průmyslová využitelnost

Membrána s velkým povrchem a tenkovrstvým pokrytím katalyzátorem je průmyslově využitelná zejména pro použití v elektrolyzáru vody založeném na polymerní elektrolytické membráně, který prostřednictvím elektrického proudu určitého napětí rozkládá vodu na vodík a kyslík a je významným pro tzv. vodíkové hospodářství. Uskladněný vodík je poté možné zpětně měnit na elektrickou energii s využitím vodíkových palivových článků. Tento cyklus je tedy důležitý pro stabilizaci elektro infrastruktury založené zejména na větrných a solárních elektrárnách, které negenerují výkon konstantně. Membrána s velkým povrchem a tenkovrstvým pokrytím katalyzátorem je také průmyslově využitelná ve vodíkových či metanolových palivových článcích.

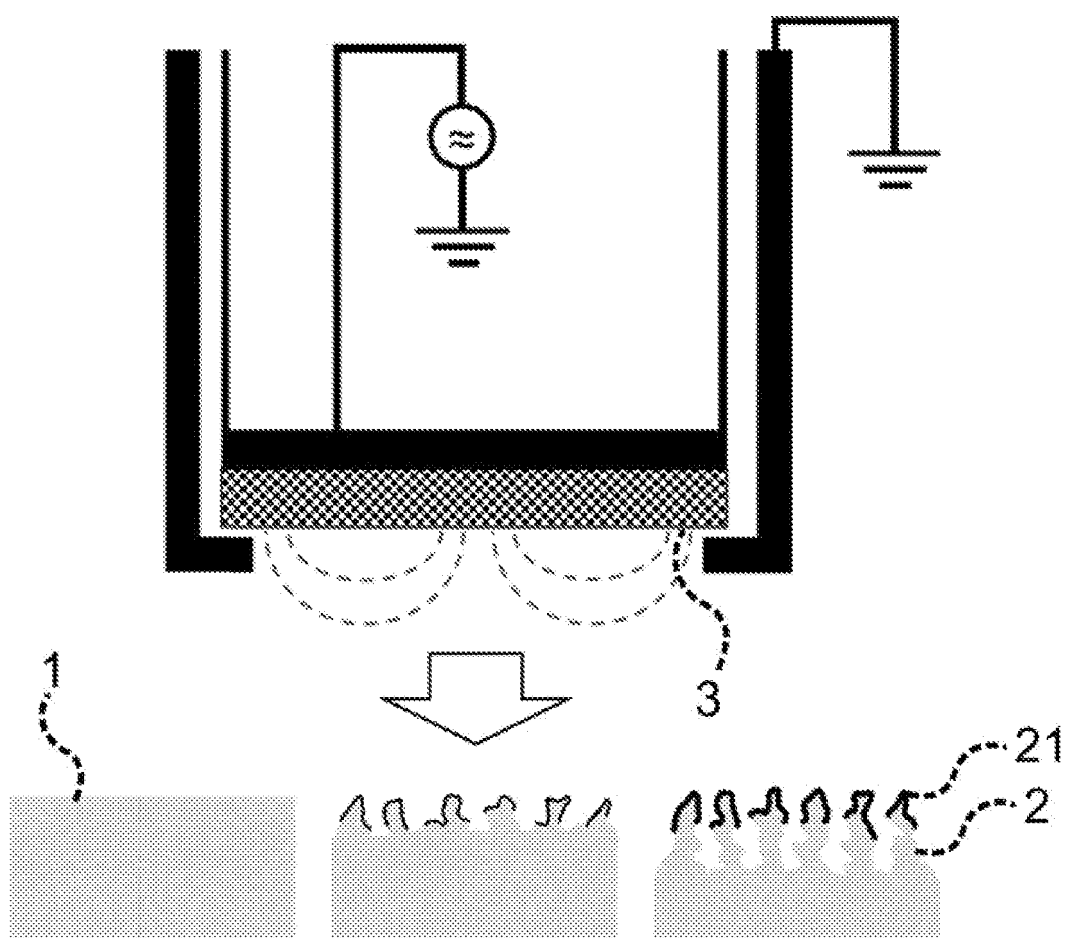
PATENTOVÉ NÁROKY

1. Membrána (1) s velkým povrchem a tenkovrstvým pokrytím katalyzátorem **vyznačující se tím**, že membrána (1) je z polymerního materiálu a na alespoň jedné ze svých stran je opatřena vysoce porézním povrchem tvořeným vlákny (2), jejichž průřezové rozměry jsou menší než jejich délka, přičemž vlákna (2) jsou jednotnou a neoddělitelnou součástí těla membrány (1).

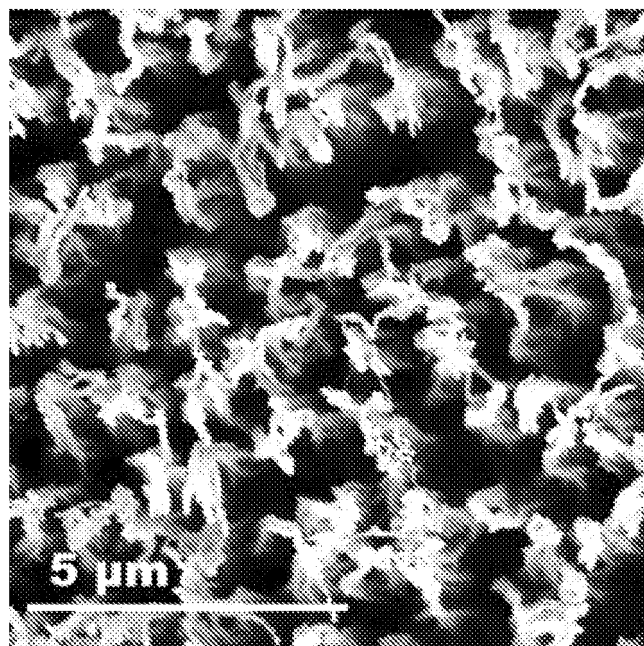
2. Membrána (1) podle nároku 1 **vyznačující se tím**, že je na svém povrchu opatřena katalyzátorem o plošném obsahu menším než $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

3. Membrána (1) podle nároku 2 **vyznačující se tím**, že je pokryta katalyzátorem o plošném obsahu menším než 0.1 mg.cm^{-2} .
- 5 4. Membrána (1) podle nároku 2 nebo 3 **vyznačující se tím**, že katalyzátor je jedno nebo více prvkový na bázi vzácného kovu.
5. Membrána (1) podle kteréhokoli z předcházejících nároků **vyznačující se tím**, že polymerním materiálem je ionomer.
- 10 6. Membrána (1) podle nároku 2 až 4 **vyznačující se tím**, že se mezi povrchem membrány (1) a katalyzátorem nachází vrstva (21) oxidu céru s tloušťkou rovnou či menší 10 nm.
7. Membrána (1) podle kteréhokoli z předcházejících nároků **vyznačující se tím**, že vzdálenost mezi jednotlivými vlákny je rovna nebo menší než průměrná délka vláken (2).
- 15 8. Způsob přípravy membrány podle nároků 1 až 7 **vyznačující se tím**, že se polymerní membrána (1) vloží do komory opatřené magnetronem a keramickým terčem (3) z oxidu céru, v níž je vytvořena atmosféra O_2 a inertního plynu, následně je zapáleno plazma a dochází k současnému plazmovému leptání povrchu membrány a depozici oxidu céru na leptaný povrch
- 20 membrány a poté je na povrch membrány magnetronem naprášena vrstva katalyzátoru.
9. Použití membrány podle kteréhokoli z nároků 1 až 7 v elektrolyzéru vody.
10. Použití membrány podle kteréhokoli z nároků 1 až 7 v palivovém článku.
- 25

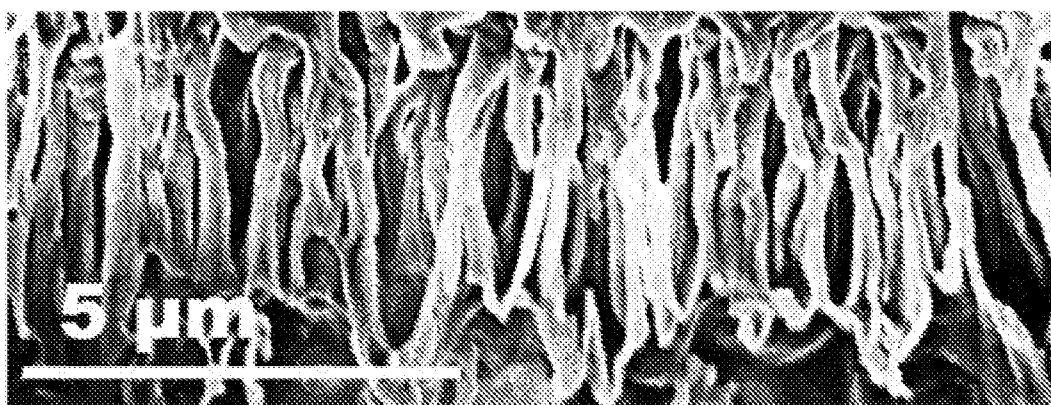
3 výkresy



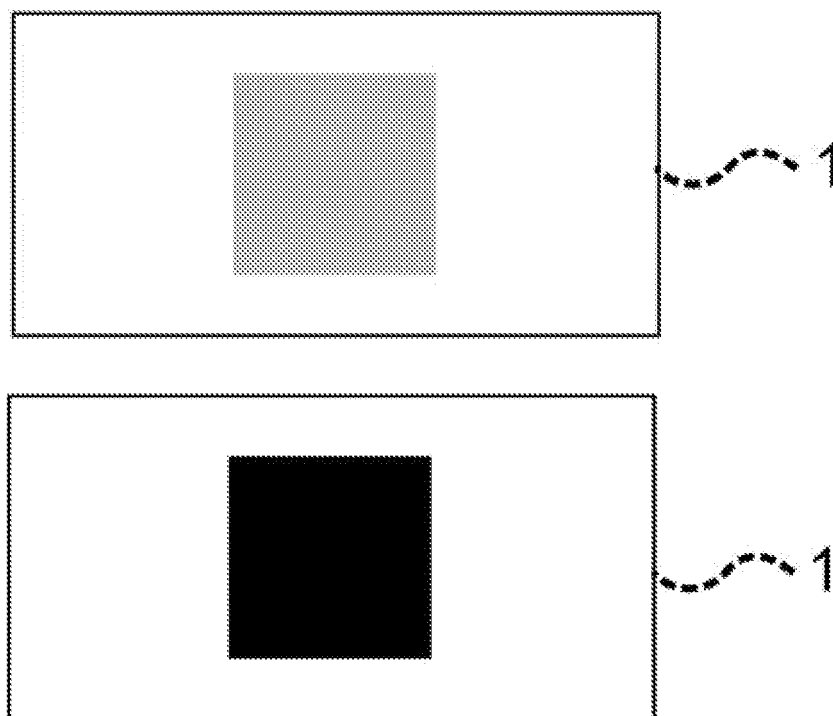
Obr. 1



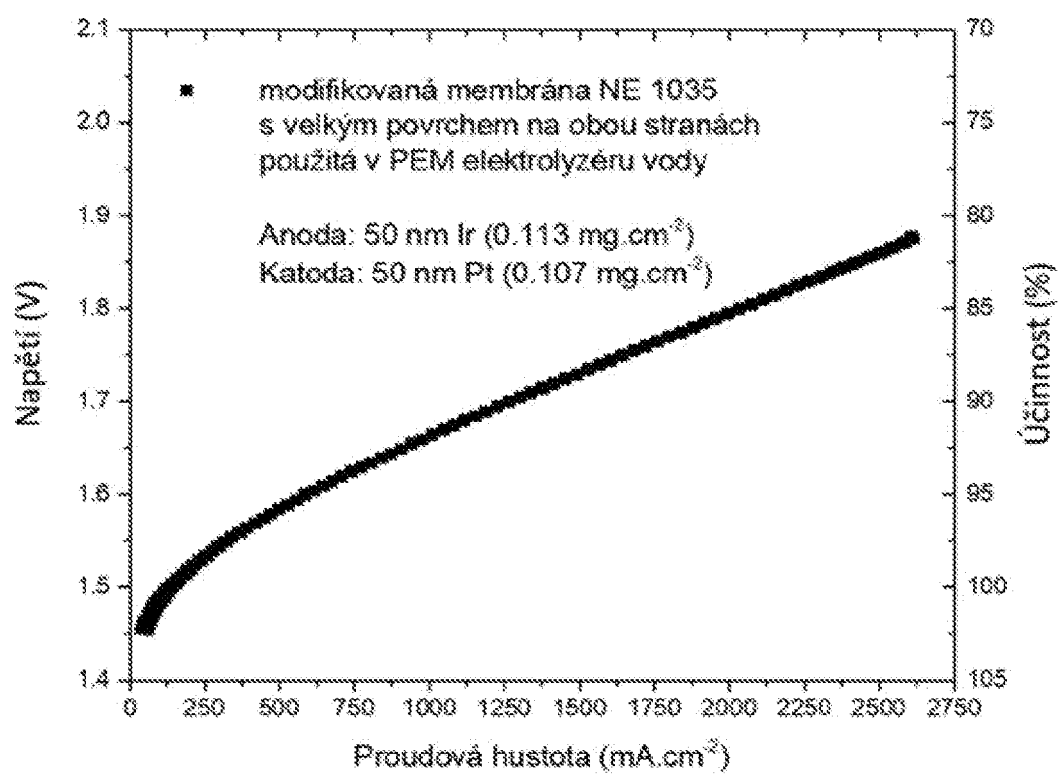
Obr. 2



Obr. 3



Obr. 4



Obr. 5