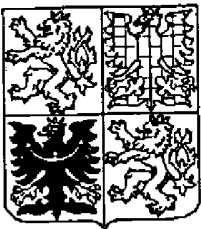


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 986-94

(13) A3

5(51)

H 01 M 6/48

H 01 M 8/22

(22) 25.04.94

(32) 30.04.93

(31) 93MI/857

(33) IT

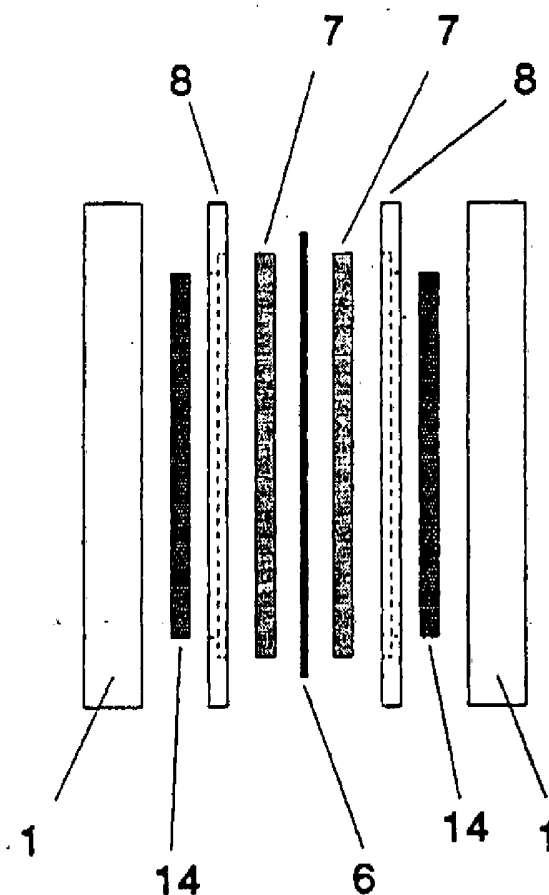
(40) 19.10.94

(71) DE NORA PERMELEC S.p.A., Milano, IT;

(72) Faita Giuseppe, Novara, IT;
Mantegazza Claudio, Saronno, IT;

(54) Elektrochemický článek s membránami pro
výměnu iontů a s bipolárními kovovými deskami

(57) Elektrochemický článek obsahující pár bipolárních desek (1) opatřených otvory (2) pro přívod plyných reagentů a otvory (4) pro odvádění produktů a zbytkových reagentů, pár kolektorů (14) proudů propustných pro proud plynu, pár elektrolytických porézních elektrod (7), iontoměničovou membránu (6) a pár rámců (8). Alespoň jeden z kolektorů (14) je z porézního materiálu majícího zbytkovou pětvořitelnost a pružnost při stlačení a je opatřen množstvím bodů pro elektrický dotyk mezi bipolárními deskami (1,18) a elektrodami (7).



ELEKTROCHEMICKÝ ČLÁNEK S MEMBRÁNAMI PRO S BIPOLÁRNÍMI KOVOVÝMI DESKAMI

PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	PRO VÝMĚNU IONTŮ	2 IV 94	DOŠLO A	23116	č.j.
-----------------------------	------------------------	---------------	------------	-------	------

Oblast techniky

Vynález se týká elektrochemického článku, který obsahuje pár bipolárních desek opatřených otvory pro přívod plynných reagensů a odvádění produktů a zbytkových reagensů, pár kolektorů proudu propustných pro proud plynu, pár elektrokatalytických porézních elektrod, iontoměničovou membránu a pár rámu.

Dosavadní stav techniky

Palivové články napájené reagensy obsahujícími vodík a kyslík v anodovém oddílu negativní polarizace a v katodovém oddílu pozitivní polarizace jsou zařízení vyznačující se tím, že vyrábějí elektrický proud při účinnosti přeměny energie vztahované na výhřevnou hodnotu paliva dvojnásobnou nebo trojnásobnou ve srovnání s typickou účinností spalovacích motorů. Tyto palivové články mohou také pracovat při poměrně nízkých teplotách v rozmezí od 50 do 200 °C, což je činí zvláště užitečnými pro přerušovanou činnost jako je místní vyvíjení malých množství elektrické energie, například požadované pro mechanické dílny a palubní vyvíjení energie pro dopravní prostředky. Tato použití jsou také výhodná proto, že palivové články jsou naprosto bezhlučné, nehledě na nepatrný hluk spojený s činností pomocných zařízení jako jsou čerpadla a dmychadla pro chladičský okruh. Mezi různými nízkoteplotními palivovými články jsou pro výše uvedené účely zvláště atraktivní palivové články založené na použití iontoměničových membrán, zejména perfluorovaných sulfonových membrán. Použití iontoměničových membrán, které nahrazují obvyklé kapalné elektrolyty, umožňuje konstrukci velmi jednoduchých palivových článků vlivem nepřítomnosti cirkulace, úpravných systémů nutných s kapalnými elektrolyty a problémů koroze způsobených elektrolyty. Nepřítomnost elektrolytů má za následek širší volbu materiálů, které mohou být lehčí a hospodárnější. Použití iontoměničových membrán, které je třeba uvažovat jako pevné elektrolyty, vytváří problém vlastností rozhraní s porézními elektrodami napájenými vodíkem a kyslíkem. Ve případě kapalných elektrolytů tyto vlivem kapilárních sil pronikají do pórů porézních elektrod a vytvářejí tak meniskus, kde vzniká trojitý

dotyk mezi kapalinou, plynem a katalyzátorem elektrod, jak se požaduje pro vytvoření rychlé spotřeby vodíku a kyslíku.

Ve případě iontoměničových membrán je dotyk mezi membránami a porézními elektrodami nutně ovlivněn skutečností, že obě složky jsou pevné látky a tudíž oblast trojitého dotyku je omezena na oblasti skutečného fyzikálního dotyku. Kapilární jevy, které přispívají takovým rozhodujícím způsobem s kapalnými elektrolyty, zde nejsou možné. Následkem toho je spotřeba vodíku a kyslíku spíše pomalejší. Tento problém je překonán tepelným stlačením porézních elektrod vyrobených z elektrokatalytických částic na membránách, jak je popsáno v patentovém spisu Spojených států amerických číslo 3,134,697. Další zlepšení byla získána přidáním elektricky vodivých částic, polymerových pojiv a zejména materiálů schopných podporovat migraci protonů, jak je nárokováno v patentovém spisu Spojených států amerických číslo 4,876,115.

Bez ohledu na tato zlepšení a opatření palivové články s iontoměničovou membránou dosud nedosáhly průmyslového úspěchu. Jeden z důvodů těchto obtíží spočívá ve skutečnosti, že návrhy palivových článků s membránami známé v dosavadním stavu techniky nedávaly dosud uspokojivou odpověď na problémy bezpečnosti a výrobních nákladů vázané na typy použitých konstrukčních materiálů a na požadavky hromadné výroby a jednoduchost montáže. Tato situace je následkem skutečnosti, že návrh palivového článku s membránami musí řešit objektivně složitý technický problém, to znamená opatřit anody současně homogenním rozdělováním elektrického proudu i reagensů, vytvořit úplný dotyk s membránami a účinné odvádění tepla vyvíjeného neúčinností systému, přepětími a ohmickými úbytky napětí. Návrh palivového článku je v dosavadním stavu techniky obvykle založen na skutečnosti, že elektrody musí tvořit jednotnou strukturu s membránou, získanou jak bylo uvedeno výše tepelným stlačením rozličných složek. Tato jednotná struktura intrinikně zajišťuje nejlepší spojitý dotyk mezi membránou a elektrodami. Na těchto základech bylo dokončeno navrhování bipolárních desek pro provádění jiných úkolů rozdělování plynů a elektrického proudu a odvádění tepla. Nejvýhodnější geometrie spočívala v bipolární desce opatřené drážkami, zejména se drážkami směřovanými na jedné straně kolmo ke drážkám na druhé straně, jak popisuje

patentový spis Spojených států amerických číslo 4,175,165. Přesněji řečeno, katodový, pozitivní oddíl, kde se vytváří voda a je zde více kapalného kondenzátu, se vyznačuje tím, že drážky jsou ve svislém směru pro umožnění lepšího odvodňování. V palivovém článku tvořeném množstvím elementárních článků obsahuje každý elementární článek jednotnou strukturu elektrod a membrány tuze stlačenou mezi dvě strany dvou přilehlých bipolárních desek. Ve zvláštním provedení, když jsou drážky navzájem kolmé, oblasti s významným dotykovým tlakem jsou ty, kde drážky leží na sobě a jsou tvořeny maticí sestávající ze čtverců majících strany rovnou šířce drážky a rozteč rovnou šířce "prohlubní" drážek. Následkem toho může být rozdělování proudu a odvádění tepla lokalizované v oblastech vyššího dotykového tlaku učiněno dostatečně homogenním pouze použitím velmi úzkých drážek a co největším zvětšením příčné elektrické i tepelné vodivosti elektrod. Výrobní náklady na bipolární desky jsou tudíž spíše vyšší s ohledem na potřebu mechanického opracování povrchů přesným způsobem pro vytvoření drážek a pro zajištění nutné rovinnosti požadované v podstatě tuhým systémem, ve kterém jediný prvek, který je alespoň částečně pružný je struktura elektrod a membrány. Způsob požadovaného opracování slučitelný s hromadnou výrobou silně omezuje rozměry bipolárních desek na hodnoty umožňující výrobu pouze malých elektrických výkonových systémů, jako jsou systémy potřebné pro elektrickou dopravu, avšak příliš malé pro jiné významné aplikace, které potřebují lokální statické vyvíjení elektrické energie, jako jsou žádány pro místní elektrické generátory pro dílny mechanického obrábění. Potřeba omezení výrobních nákladů způsobených opracováním vedla na volbu materiálů schopných lití do forem nebo vytlačování, zejména směsí grafitu a polymerových pojiv, jak je popsáno v patentovém spisu Spojených států amerických číslo 4,175,165.

Protože bipolární desky musí mít dostatečnou elektrickou a tepelnou vodivost, obsah polymerového pojiva smíchaného s grafitem má být minimální, avšak musí být zajištěna nutná schopnost lití do forem. Následkem toho tuhost bipolární desky není příliš vysoká, zajisté nemůže být srovnávána s tuhostí kovových materiálů. Také nemůže být vyloučena propustnost pro plyny, i když je minimální. Jsou zde tedy zřejmé námítky proti

nedostatečné bezpečnosti palivových článků opatřených grafitovými bipolárními deskami týkající se odolnosti proti mechanickým nárazům a možného uvolňování vodíku, zejména při provozu pod tlakem. Na druhé straně kovy, které se obvykle uvažují, to znamená titan, niob, tantal, známé jako ventilové kovy schopné během času vytvářet ochranné oxidy, které jsou elektricky nevodivé, nerezavící oceli a superslitiny jako různé typy slitiny Hastelloy(R), se vyznačují vysokými náklady, vysokými hustotami a omezenou elektrickou a tepelnou vodivostí. Dále musí být alespoň ventilové kovy opatřeny elektricky vodivým povlakem schopným zachovat nízký elektrický odpor, což dále zvyšuje náklady. Dále je možné, že návrh uvažující drážky může způsobit nenormální funkci zařízení, neboť rozvádění plynu se odehrává pouze podélně podél drážek bez podstatného smíchávání ve příčném směru.

Pokud jde o elektrody, potřeba vysoké elektrické a tepelné příčné vodivosti omezuje volbu na několik málo typů a použití jednotných struktur elektrod a membrány vede na další výrobní krok tepelného stlačení. Tento krok je nákladný s ohledem na lidskou obsluhu a nutné zařízení, jako jsou vysoce výkonné lisy se řízenou teplotou desek a velmi přísnými požadavky na rovinnost.

Obměna konstrukce popsaná v patentovém spisu Spojených států amerických číslo 4,224,121 obsahuje přidání jedné nebo několika kovových sítí mezi drážkovanou bipolární desku a jednotnou strukturu elektrod a membrány. Toto uspořádání může zlepšit rozdělování elektrického proudu jestliže alespoň síť, která je ve styku s povrchem elektrod má jemná oka, i když toto opatření nemůže splnit konečný účel úplné homogenity při rozdělování také na úrovni mikrostupnice. Ve skutečnosti jsou zvýhodněny oblasti podrobené vyššímu dotykovému tlaku odpovídající průsečíkům drážek. Přidání struktury obsahující více sítí, vytvoří systém s určitou pružností a požadavek rovinnosti bipolárních desek je tedy méně přísný.

Návrh bipolární desky, který umožňuje odstranit složitosti mechanického opracování požadovaného pro drážky navrhuje použití zvlněných listů, dle volby děrovaných, použitých pro dotyk mezi povrchy elektrod a povrchy rovinných bipolárních

desek, jak je popsáno v patentovém spisu DE 4120359. Zvlněné listy mohou být přivařeny k bipolárním deskám nebo k povrchu elektrod nebo k oběma. V podobném a méně nákladném provedení se zvlněné listy jednoduše stlačí mezi bipolárními deskami a jednotnými strukturami elektrod a membrány. V tomto posledním případě oba listy na stranách každé jednotlivé struktury elektrod a membrány musí být nutně uloženy tak, aby křížily příslušná zvlnění a oblasti s podstatným dotykovým tlakem jsou ty, které obsahují zvlnění ležící nad sebou. Zařízení obsahující výše uvedené zvlněné listy mají v podstatě stejné nevýhody jaké byly uvedeny pro drážky pokud jde o rozdělování proudu a plynu, a mnohem větší nevýhody pokud jde o odvádění tepla s ohledem na omezenou tloušťku listů nutnou pro zajištění určité pružnosti. Také je zřejmé, že použití zvlněných plechů vyžaduje, aby elektrody a membrána tvořily jednotnou strukturu, kterou je možné získat jak bylo vysvětleno výše tepelným stračením.

Další konstrukční řešení popsané v dosavadním stavu techniky uvažuje použití porézních listů spékaného kovu, které mají působit současně jako prostředky pro rozdělování proudu a plynu. V tomto případě je elementární článek tvořen jednotnou strukturou elektrod a membrány stlačenou mezi dvěma listy spékaného kovu a stlačenou mezi dvěma bipolárními deskami, jak je popsáno v patentovém spisu DE 4027655.C.1.

V alternativním provedení je jednotná struktura tvořena membránou a pouze jednou elektrodou. Druhá elektroda je nanášena jako elektrokatalytický povlak na povrch listu ze spékaného kovu. Elementární článek je tedy tvořen jednotnou strukturou elektrody a membrány, prvním listem spékaného kovu ve styku s elektrodou a druhým listem spékaného kovu majícím na jedné straně elektrokatalytický povlak ve styku s plochou membrány bez elektrody, přičemž celé seskupení je vloženo mezi dvě bipolární desky.

Protože listy spékaného kovu jsou v podstatě tuhé, může být nevyhnutelná ztráta rovinnosti bipolárních desek vyrovnána pouze přetvořením membrány, což je slabší prvek z hlediska mechanické odolnosti. Membrána je tudíž silně namáhána a může působit poruchy, zejména místní geometrické nepravidelnosti, jako vyčnívající špičky listu spékaného kovu a vnitřní porovitosti membrány. Toto negativní chování může být odstraněno

pouze zvláště přesným mechanickým srovnáním povrchů bipolárních desek. Poměr mezer listů spékaného kovu je normálně nízký a tudíž průtok plynu těmito listy způsobí vysoké úbytky tlaku. Následkem toho mohou být listy spékaného kovu používány jako rozdělovače proudu k náhradě sítí podle patentového spisu Spojených států amerických číslo 4,224,121, ne však jako rozdělovače plynu. Je tedy vždy nutné použít bipolární desky opatřené drážkami, se všemi výše popsány problémy spojenými s mechanickým opracováním a se zvýšenými náklady.

Výše popsané problémy ovlivňují také jiné typy elektrochemických článků opatřených elektrodami napájenými vodíkem nebo kyslíkem, podobně ke článkům používaným jako palivové články. Typické příklady jsou elektrochemické články pro koncentraci vodíku nebo kyslíku nebo pro elektrolyzu roztoků solí s elektrodami depolarizovanými plynem.

Úkolem předloženého vynálezu je vytvořit zlepšený elektrochemický článek, například palivový článek, který by neměl nedostatky a nevýhody dosavadního stavu techniky, které byly popsány výše.

Podstata vynálezu

Vynález řeší úkol tím, že vytváří elektrochemický článek obsahující pár bipolárních desek opatřených otvory pro přívod plyných reagensů a odvádění produktů a zbytkových reagensů, pár kolektorů proudu propustných pro proud plynu, pár elektrokatalytických porézních elektrod, iontoměničovou membránu a pár rámců, jehož podstata spočívá v tom, že alespoň jeden z kolektorů je z porézního materiálu majícího zbytkovou přetvořitelnost a pružnost při stlačení a je opatřen množstvím bodů pro elektrický dotyk mezi bipolárními deskami a elektrodami.

Podle výhodného provedení předloženého vynálezu kolektor [mající zbytkovou přetvořitelnost a pružnost je třírozměrná síť kovových drátů obsahující koncové úseky alespoň části zmíněných drátů.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu zmíněná třírozměrná síť má pórovitost alespoň rovnou 50% a průměr drátů od 0,01 do 1 mm.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu kolektor mající zbytkovou přetvořitelnost a pružnost sestává

z alespoň dvou na sobě uložených sítí.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu zmíněné sítě mají různou velikost ok, menší pro síť, která je ve styku s elektrodami a větší pro síť, která je ve styku s bipolárními deskami.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu jsou sítě zvoleny ze skupiny zahrnující tkaniny kovových drátů nebo expandované kovové listy.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu kovové dráty mají příčný průřez tvaru mnohoúhelníka.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu kolektor mající zbytkovou přetvořitelnost a pružnost sestává z matrace vyrobené z propletených kovových šroubovicovitých cívek nebo z vícevrstvé tkaniny.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu oba kolektory mají zbytkovou přetvořitelnost a pružnost.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu druhý kolektor je tuhý porézni list.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu tuhý porézni list je spěkaná kovová vrstva.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu kolektory mají mezery o velikosti od 0,1 do 3 mm.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu kolektory mají tloušťku od 0,5 do 5 mm.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu kolektor obsahuje jemnou kovovou síť přiléhající k elektrodám.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu kolektory jsou z materiálu odolného proti korozi zvoleného ze skupiny zahrnující nerezavící oceli, vysoce slitinové oceli a slitiny niklu a chromu.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu kolektory a bipolární desky jsou hydrofóbní.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu bipolární desky mají rovinný povrch.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu jsou bipolární desky vyrobeny litím nebo stříháním z komerčních plechů bez dalšího opracování povrchu.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu mají bipolární desky drážkovaný povrch.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu jsou bipolární desky opatřeny kanály pro rozvod a odvádění reagensů a výrobků.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu jsou bipolární desky opatřeny vnitřními kanály pro chlazení kapalným nebo plynným prostředím.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu je vnější rozměr bipolárních desek zvětšen pro umožnění chlazení plynným nebo kapalným prostředkem.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu jsou bipolární desky vyrobeny z kovů nebo slitin deaktivovatelných ochrannými elektricky izolujícími oxidy zvolenými ze skupiny zahrnující hliník, titan, zirkon, niob, tantal a jejich slitiny.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu dotykový odpor mezi bipolárními deskami a kolektory je mezi 100 a 5 miliohm/cm² a tlak vyvíjený na bipolární desky je od 0,1 do 80 kg/cm².

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu bipolární desky jsou z materiálu odolného proti korozi zvoleného ze skupiny zahrnující grafit, nerezavící oceli, vysoce slitinové oceli a slitiny niklu a chromu.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu jsou bipolární desky opatřeny povlakem z elektricky vodivého materiálu zvoleného ze skupiny zahrnující chrom, kovy skupiny platiny nebo jejich oxidy a vodivé polymery.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu jsou vodivé polymery zvoleny ze skupiny zahrnující polymerné matrice obsahující vodivé částičky a intrinzně vodivé polymery.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu jsou rámy vyrobeny z elastomerového materiálu způsobilého k lití do forem a obsahují otvory pro přívod a odvádění reagensů a výrobků a mají osazení pro uložení elektrod a žebra pro utěsnění a oddělení reagensů a výrobků.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu jsou elektrody vyrobeny z porézní vodivé vrstvy opatřené povlakem obsahujícím katalyzátor a povrchem obsahujícím hydrofobní materiál.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu zmíněná vrstva je ohebná uhlíková tkanina.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu zmíněná vrstva je karbonový papír.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu zmíněná vrstva je ohebná tkanina z kovu odolného proti korozi zvoleného ze skupiny zahrnující nerezavící oceli, vysoce slitinové oceli a slitiny niklu a chrómu.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu jsou elektrody opatřeny povlakem z polymeru majícího vlastnosti iontoměnič naneseným na povrch obsahující katalyzátor.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu elektrody nejsou spojeny s membránou před sestavením elektrochemického článku.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu jsou elektrody před sestavením článku spojeny s membránou a tvoří jednolitou strukturu.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu jsou bipolární desky opatřeny vnějšími spojkami vhodnými pro zkratování.

Podle dalšího výhodného provedení předloženého vynálezu elektrochemický článek je palivový článek napájený plynnými reagensy obsahujícími vodík a kyslík.

Přehled obrázků na výkresech

Vynález je znázorněn na výkresech, kde obr.1 znázorňuje příčný řez elementárním článkem elektrochemického článku podle předloženého vynálezu, obr.2 a 3 jsou axonometrické pohledy na detaily elementárních článků podle předloženého vynálezu, obr.4 je příčný řez rámem spojeným s elektrodou a kolektorem, obr.5 je axonometrický pohled na kolektor elektrochemického článku podle předloženého vynálezu a obr.6 je příčný řez jiným provedením elektrochemického článku podle předloženého vynálezu.

Podrobný popis vynálezu

Podle obr.1 elementární článek elektrochemického článku podle předloženého vynálezu obsahuje pár bipolárních desek 1, pár kolektorů 14, pár rámu 8, pár elektrokatalytických elektrod

7 a iontoměničovou membránu 6.

Podle obr.2 je bipolární deska 1 vyrobena z kovové desky, která může mít v oblasti styku s kolektorem 14 rovný povrch. Obvodová plocha rámu bipolární desky 1 je opatřena otvory 2 a volitelně rozdělovacími kanály 3 pro vtok a výtok plynů, otvory 4 pro neznázorněné vazné tyče a volitelně vnitřní kanály 5 pro průtok vhodných chladicích prostředků. Rozměry bipolární desky 1 jsou tedy určeny potřebou určité aktivní oblasti membrány 6 a elektrod 7 s odpovídajícími kolektory 14, jakož i otvory 2, 4 a kanály 3. Hlavní charakteristika bipolárních desek 1 podle předloženého vynálezu je možnost jejich výroby ve velkých seriích se snesitelnými náklady rozřezáváním komerčních plechů nebo litím do vhodných forem bez jakéhokoliv dalšího srovnávání povrchu. Bipolární desky 1 mohou být vyrobeny z hliníku, titanu nebo jejich slitin bez potřeby elektricky vodivého ochranného filmu. Poslední myšlenka bude podrobně znázorněna v dalším popisu. Mohou být zřejmě použity i jiné kovy nebo slitiny, jako jiné ventilové kovy, niob, tantal, nerezavící oceli, také vysoce slitinové oceli, slitiny niklu a chromu, ačkoliv jsou dražší a těžší následkem větší hustoty. Je-li konstrukční materiál hliník nebo jeho slitiny, vysoká tepelná vodivost umožňuje odvádět teplo vyvíjené během provozu elektrochemického článku chlazením obvodové části bipolárních desek 1. Z tohoto důvodu je obvodová část vhodně zvětšena a odvádění tepla může být prováděno nuceným oběhem vzduchu nebo jiného chladicího prostředku neznázorněného na obrázcích. Podle tohoto provedení bipolární desky 1 vyrobené z hliníku nebo jeho slitin nemusí být opatřeny vnitřními kanály 5, čímž se velmi zjednoduší konstrukce a podstatně sníží náklady.

V obr.3 rám 8 obsahuje otvory 9 pro vtok a výtok reagensů a výrobků kryjící se s otvory 2 bipolárních desek 1, a volitelně otvory 10 pro průchod vazných tyčí. Otvory 10 nejsou nutné v možném alternativním provedení, kde jsou rohy zaobleny. Otvory 9 jsou napojeny na vhodné kanály 11 vyřiznuté ve tloušťce rámu 8 a směřované, spojené s kanály 3, pro rovnoměrné rozdělování a shromažďování reagensů a výrobků uvnitř elektrochemického článku. Ačkoliv to není nutné, výtok výrobků by měl být umístěn ve spodní části pro umožnění snadnějšího čistění kondenzované vody, která může vznikat ve článku během provozu.

Obě plochy rámu 8 nemusí být stejné, neboť ta, která je ve styku s elektrodami 7 a membránou 6 může být rovná a ta, která je ve styku s bipolárními deskami 1, je opatřena kanály 11 uvedenými výše a žebry 12, to je přímými výstupky směřovanými k zajištění nutného utěsnění pro zamezení úniku plynů ven nebo jejich smíchání uvnitř článku. Utěsnění na straně elektrod 7 je zajištěno vlastní pružností každého páru rámu 8 a membrány 6. Z tohoto důvodu je rám 8 vyroben z elasto-merového materiálu způsobilého k lití do forem. Požadovaná pružnost musí být dostatečná pro umožnění bezpečného utěsnění i při mírném mechanickém zatížení, aby se zamezilo ucpání kanálů 2 a 11 následkem deformace vzniklé stlačením a aby membrána 6 nebyla nadměrně namáhána v obvodové oblasti. Tloušťka rámu 8 je určena nejen mechanickými okolnostmi, nýbrž i potřebou vymezení vnitřního prostoru pro průtok plynu. Rám 8 podle obr. 3 a 4 je dále opatřen osazením 13 podél vnitřního okraje pro snadné uložení elektrody 7 a současně pro zajištění dobré ochrany membrány 6 před možnými nepravidelnostmi podél obvodu kolektorů 14, jako jsou zbytkové výstupky nebo otřepy od řezání kusu na požadované rozměry z komerčních plechů.

Obr.4 znázorňuje podrobněji seskupení vytvořené z rámu 8, kolektoru 14 a elektrody 7.

Kolektory 14 podle předloženého vynálezu mají za úkol současně zajistit tato opatření:

- množství dotykových bodů s elektrodami 7 pro minimalizaci rozptýlení energie spojených s nadměrnými příčnými cestami elektrického proudu uvnitř elektrod 7;
- nízké hodnoty dotykových odporů s povrchem bipolárních desek 1 přednostně vyrobených z deaktivovatelných materiálů jako je hliník, titan a jejich slitiny, bez ochranných elektricky vodivých filmů;
- přestup tepla ze struktur elektrod 7 a membrán 6 do bipolárních desek 1 volitelně zajištěný kanály 5, kterými proudí chladicí prostředky;
- podélný proud reagensů s malým úbytkem tlaku a rovnoměrné rozdělování po celém povrchu elektrod 7 vlivem velké možnosti příčného promíchávání;
- snadný odtok vody vyvíjené kondenzací uvnitř kolektoru 14 během provozu článku;

- schopnost přetvoření při dostatečné zbytkové pružnosti při stlačení, jak je požadováno pro vyrovnání nepředvídatelných vad rovinnosti rozličných součástí článku, zejména bipolárních desek 1, které ideálně nejsou podrobeny přesnému mechanickému konečnému opracování povrchu. Určitý stupeň zbytkové pružnosti je také žádoucí pro udržení struktur elektrody 7 a membrány 6 pod stálým tlakem k vyrovnání tepelného roztažení rozličných součástí během startu, zastavení a změn elektrického zatížení.

Výše uvedené výhody se získají použitím kolektorů 14 majících strukturu podobnou třírozměrné síti kovových drátů přednostně navzájem spojených ve propojovacích bodech. Vhodným zvolením průměru drátů a vzdálenosti mezi propojovacími body může být snadno dosaženo optimálního poměru mezer přednostně vyznačeného vysokými hodnotami. Žádoucí rozměry mezer by měly být dostatečně malé pro zajištění potřebného množství bodů dotyku, ale také dostatečně velké pro minimalizaci kapilárních jevů, které by mohly působit problémy s uvolňováním kondenzované vody. Tyto jevy mohou být dále omezeny jestliže síť kovových drátů a kanály 3 a 11 budou hydrofóbní, například ponořením do roztoku obsahujícího vhodné hydrofobizační činidlo a následujícím usušením. Zvláště výhodné řešení je emulze částecek z polytetrafluorethylenu. Třírozměrné sítě výše popsaného typu jsou matrace popisované v patentovém spisu Spojených států amerických číslo 4,340,452 pro použití v elektrolytických člancích pro zajištění elektrické kontinuity mezi tuhým rozdělovačem proudu a elektrodou vyrobenou z tenkého listu, za přítomnosti elektrolytu majícího vysokou vodivost při přiměřené hustotě proudu. Za těchto podmínek se získají optimální výsledky již s mírnými tlaky působícími na kolektor, v rozsahu 10 až 100 g/cm² a s kolektory sestávajícími z třírozměrné sítě mající navzájem vzdálené propojovací body ve vzdálenosti několik mm.

Tyto matrace jsou přednostně tkaniny z kovových drátů nebo mříže, ve kterých dráty tvoří řady cívek, vln nebo kadeří nebo jiných vlnitých struktur. Výhodněji matrace sestává ze řad šroubovicovitých válcových spirál drátu jejichž závit jsou navzájem svinuty s jednou ze přilehlých spirál v zesítěném nebo smyčkovém vztahu.

V daném případě bylo zjištěno, že pro nejlepší působení musí být mezery sítě takové, aby na papíru citlivém na tlak byly značky o rozměrech 0,1 až 3 mm zatímco tlaky vyvíjené na bipolární desky 1 jsou od 0,1 do 10 kg/cm². V jednom alternativním řešení může být třírozměrná síť vyznačena povrchem obsahujícím koncové úseky alespoň z části z kovových drátů: toto opatření umožňuje získat vysoké místní tlaky ve velmi úzce omezených bodových oblastech a tím i nízké hodnoty dotykového odporu.

V obr.5 je kolektor 14 vytvořen jako síť s povrchem opatřeným koncovými úseky 15, jejichž účinnost byla ukázána měřením elektrického odporu prováděným na seskupeních simulujících elementární články elektrochemického článku podle vynálezu obsahujících dvě rovinné desky ze slitiny hliníku vyrobené litím do formy bez dalšího mechanického opracování, dva kolektory 14 vyrobené z niklu o tloušťce 2 mm a mající množství mezer v počtu 100 na 1 cm² o střední velikosti 1 mm, dvě komerční elektrody 7 značky ELAT společnosti E-TEK, U.S.A. a mezi nimi uloženou membránu 6 značky Nafion(R) 117 společnosti Du Pont, U.S.A. Měřené elektrické odpory byly v rozsahu od 100 do 5 miliohm/cm² při tlaku od 0,1 do 80 kg/cm² vyvíjeném na hliníkové desky. Měřené hodnoty byly udržovány stálými při uložení seskupení v parním prostředí při 100°C, což může nastat při skutečném provozu.

Podobné výsledky byly získány s kovovými deskami vyrobenými z titanu. Elektrické odpory měřené za stejných podmínek se stejnými seskupeními bez kolektorů 14 podle předloženého vynálezu měly hodnoty od 200 do 1000 miliohm/cm² zcela nepřijatelné pro článek pro průmyslové účely. Skutečnost, že elektrický odpor je tak překvapivě nízký a stálý za přítomnosti vodní páry při 100°C ukazuje, že na rozdíl od známých skutečností v dosavadním stavu techniky bipolární desky 1 mohou být vyrobeny z hliníku, titanu nebo jejich slitin bez elektricky vodivých ochranných povlaků když se použijí ve spojení s kolektory 14 podle předloženého vynálezu. Protože je známo, že hliník, titan a jejich slitiny se během času povléknou filmem z elektricky izolujícího oxidu, může se předpokládat bez spojování předloženého vynálezu s jakoukoli zvláštní teorií,

že vysoký místní tlak v omezených plochách dotkových bodů mezi bipolárními deskami 1 a kolektory 14 podle předloženého vynálezu způsobí proražení tohoto filmu nebo zamezí zvětšování jeho tloušťky. Tento dotkový tlak je pravděpodobně o řád vyšší než tlak vyvíjený na bipolární desky 1.

Jak bylo již uvedeno, bipolární desky 1 mohou být odlití do formy nebo vyříznutí z komerčních plechů s výhodou použity bez nutného dalšího srovnání povrchu. Tento výsledek je patrně zajištěn přetvořitelností kolektorů 14 a jeho zbytkovou pružností, která umožňuje vyrovnat možné odchylky od rovinnosti typické pro neobrobené výrobky. Protože přetvořitelnost kolektorů 14 podle předloženého vynálezu je poměrně malá při tlacích normálně působících na bipolární desky 1, rádo- vě několik % tloušťky, je možno předpokládat, že také elektro- dy 7 přispívají k vyrovnání odchylek rovinnosti bipolárních desek 1. Pro udržení napětí v membránách 6 na přijatelných hodnotách musí mít elektrody 7 značnou přetvořitelnost. Tudiž bylo zjištěno, že nejlepší výsledky bez mechanického poškoze- ní membrán 6 se dosáhnou když elektrody 7 mají přetvořitelnou vrstvu, jako je uhlíková tkanina. Bipolární desky 1 mohou být drážkované nebo hladké, hladké jsou výhodnější s ohledem na podstatně nižší výrobní náklady. Jak ukazuje struktura kolek- toru 14 v obr.5 tato třírozměrná síť může být získána tím, že se vyjde z rozepnuté pěny z plastu s otevřenými buňkami, ja- ko je polyurethan, který se předběžně zpracuje k získání určité elektrické vodivosti, například vakuovým pokovováním nebo nanášením kovu použitím neelektrických lázní, jak je známo v oboru, nebo pyrolýzou pod inertní atmosférou nebo vakuem pro vytvoření uhlíkatého materiálu případně částečně grafiti- zovaného. Takto předběžně zpracovaný materiál se potom podro- bí galvanickému nanášení žádaného kovu nebo slitiny, napří- klad niklu, mědi nebo jejich slitin s jinými kovy až do získá- ní žádané tloušťky. Mezery v materiálu mají s výhodou velikost od 0,1 do 3 mm a průměr kovových drátů je od 0,01 do 1 mm. Koncové úseky 15 kovových drátů v obr.5, jak bylo ukázáno výše, vytvářejí množství dotkových bodů s vysokým místním tlakem v malých plochách představovaných křížením takových koncových úseků 15. Tloušťka kolektorů 14, jak je patrné z obr.1, je dána tloušťkou rámu 8 zmenšenou o tloušťku elektrod.

Tloušťka kolektoru 14 je obecně od 0,5 do 5 mm a přednostně od 1 do 2 mm. Síť podle obr. 5 je popsána v publikaci EP číslo 0266312.A1, která nárokuje její použití jako expandované elektrody pro elektrolýzu vodných zředěných roztoků kovových iontů a v patentovém spisu Spojených států amerických číslo 4,657,650 popisujícím její užití jako vnějšího elektrického dotyku pro spojení elementárních článků v elektrolyzáru.

Třírozměrná síť ze mřížového materiálu podle předloženého vynálezu může být také použita ve spojení s kovovou sítí nebo s grafitizovanou uhlíkovou sítí vloženou mezi mřížový materiál a strukturu elektrody 7 a membrány 6. V této dvouvrstvové struktuře kolektoru 14 síť, která má být obzvláště jemná, například s oky menšími než 1 mm, zajišťuje množství dotkových bodů s elektrodami 7, zatímco mřížový materiál může být zvolen mnohem volněji, například se zvláště širokými mezerami pro umožnění maximálního průtoku vody, která může kondenzovat uvnitř. Použití sítě umožňuje dále zajistit větší ochranu membrány 6 ve případech, že mřížový materiál má povrch ze zvláště vyvýšenými hroty.

V dalším provedení předloženého vynálezu je kolektor 14 jednoduše vyroben z jedné nebo z několika na sebe navrstvených sítí vyrobených z tkaniny z kovového drátu s oky menšími než 3 mm, přednostně menšími než 1 mm, pro zajištění množství dotkových bodů mezi elektrodami 7 a bipolárními deskami 1. Vysoké dotkové tlaky, zvláště užitečné na straně bipolární desky 1, se získají když drát použitý pro výrobu sítí má čtvercový nebo jiný mnohoúhelníkový příčný průřez. V tomto případě podélní hrany drátu tvoří v bodech překrývání zvláště užitečnou řadu drsných míst, která se zarývají do kovového povrchu bipolární desky 1. Jiné alternativní provedení sítě, které je také velmi výhodné, je expandovaný kov získaný předběžným nařezáním tenkých listů a následující expanzí. Takto se získá síť s otvory rozličných tvarů, například rhombických, přičemž části kovu, které vymezují otvory sítě jsou natočeny vzhledem k rovině listu. Když je tedy expandovaný kovový list opět přitlačen proti rovinnému povrchu, vrcholy natočených částí kovu se stanou oblastmi dotyku. Použije se alespoň jeden pár výše popsaných sítí pro zajištění vyšší pružnosti a přetvořitelnosti, propustnosti pro vodné reagenty a průtok vodného kon-

denzátu. Pro tento poslední účel mají mít sítě rozličné otvory, zejména jemnou velikost ok pro síť v dotyku s elektrodami 7 a větší oka pro dotyk s bipolární deskou 1.

Další provedení předloženého vynálezu předpokládá současné použití výše posaných kolektorů 14 podle vynálezu a zejména mřížový materiál na jedné straně membrány 6 a jednu nebo několik sítí, volitelně s různými velikostmi ok, na druhé straně.

Podle dalšího provedení kolektor 14 podle vynálezu vyrobený buď ze mřížového materiálu nebo z navrstvených sítí může být použit pouze na jedné straně membrány 6, zatímco na druhé straně je použit tuhý, vodivý a porézní materiál, například vrstva spékaného kovu. Tato musí být dostatečně tenká pro přizpůsobení profilu bipolární desky 1, která není dokonale rovinná, při vyvíjeném tlaku. Poměr mezer a rozměry pórů vrstvy spékaného kovu musí být v mezích uvedených výše pro kolektory 14 podle vynálezu pro umožnění průtoku reagensů a výrobků, průtoku vodného kondenzátu a množství dotykových bodů s elektrodami 7 a bipolárními deskami 1.

Kov kolektoru 14 podle předloženého vynálezu musí být odolný proti možným agresivním účinkům, které mohou být velmi drsné jestliže článek je napájen vzduchem v oddílu kladného pólu a/nebo směsí oxidu uhličitého a vodíku v oddílech záporného pólu. Za těchto podmínek jsou případné vodné kondenzáty kyselé. Vezmou-li se v úvahu obě tyto možnosti a skutečnost, že provozní teplota je vyšší než teplota místnosti, nejvýhodnější kov je nerezavící ocel typu s 18% chromu a 10% niklu, přednostně vysoce slitinová ocel, slitiny niklu a chromu, titan, niob, nebo jiné ventilové kovy. Kolektory 14 a bipolární desky 1 podle vynálezu mohou být volitelně povlečeny elektricky vodivým filmem, například z kovů skupiny platiny nebo jejich oxidů. Alternativně může být ochranný film vyroben z vodivých polymerů typu intrisikně vodivých materiálů jako jsou polyacetylény, polypyroly, polyaniliny a podobně nebo plasty obsahující vodivé prachy, například grafitový prach.

Obr. 1 a 6 jasně ukazují, že každý pár bipolárních desek 1 z hliníku nebo jiného deaktivizovatelného materiálu nebo jeho slitin má uvnitř stlačený pár kolektorů 14 podle vynálezu, pár elektrod 7 a membránu 6. Tyto elektrody 7, které jsou

v oboru známé, se před vložením mezi bipolární desky 1 a kolektory 14 připojí pod tlakem a při zahřátí k membráně 6, případně po nanesení suspenze nebo roztoku obsahujícího polymer tvořící membránu 6 na povrch elektrod 7, za účelem usnadnění přilnutí elektrody 7 k membráně 6 jakož i vytvoření rozsáhlé oblasti trojnásobného dotyku mezi plynem, membránou 6 a katalytickými částicemi elektrod 7. Jestliže membrány 6 a elektrody 7 jsou k sobě připojeny k vytvoření jednotné struktury, bipolární desky 1 a kolektor 14 podle vynálezu nevytvářejí podstatné zlepšení chování článku oproti dosavadnímu stavu techniky. Výhody předloženého vynálezu jsou v tomto případě omezeny na větší jednoduchoost a nižší výrobní náklady, zejména pro bipolární desky 1 vyrobené z hliníku nebo jiných deaktivovatelných kovů bez jakéhokoli ochranného povlaku.

S překvapením bylo zjištěno, že bipolární desky 1 a kolektory 14 podle předloženého vynálezu umožňují získat optimální chování článků elektrody 7 na rozdíl od toho, co je známo v oboru, nejsou předběžně spojeny s membránou 6, což zřejmě umožňuje snížit výrobní náklady a omezit nebezpečí poškození choulostivých membrán 6. Bez spojování platnosti předloženého vynálezu s jakoukoli zvláštní teorií je možno předpokládat, že množství dotykových bodů a vysoký tlak získaný v těchto bodech, typický pro výše uvedené kolektory 14, mají schopnost udržet velkou část plochy elektrod 7 v těsném mechanickém styku s membránou 6. Následkem toho je počet katalytických částic uložených v povrchu membrány 6, v oblasti trojitěho styku, analogický ve případě předloženého vynálezu s elektrodami 7 pouze připojenými k membráně 6 a ve případě popsaném v dosavadním stavu techniky s elektrodami 7 připojenými k membráně 6. Naopak bylo zjištěno, že s kolektory 14 sestávajícími ze zvlněných listů nebo s jednoduše drážkovanými bipolárními deskami 1, známými z dosavadního stavu techniky, jsou vlastnosti článku přijatelné pouze když elektrody 7 jsou připojeny k membráně 6. Jak bylo uvedeno výše, s těmito kolektory 14 jsou dotykové plochy při dostatečně vysokém tlaku omezeny pouze na body křížení drážek nebo vlnovek a tedy pouze omezená oblast povrchu elektrod 7 je držena ve styku s membránou. Ve zbývající části povrchu elektrod 7 je dotykový tlak s membránou 6 nulový a během provozu může diferenciální rozpínání membrány 6 a elektrod 7 způsobit oddálení povrchů.

Tato zbývající část tudíž nijak nepřispívá k chování článku. Tyto úvahy mají vysvětlit proč dosavadní stav techniky popisuje připojení elektrod 7 k membráně 6 jako podstatný činitel pro dobré chování článků s kolektory 14 opatřenými drážkami nebo vlnovkami.

Optimální výsledky získané s elektrodami 7 nepřipojenými k membráně 6 jsou pravděpodobně také důsledkem druhého znaku kolektorů 14, totiž přetvořitelnosti a zbytkové pružnosti při stlačení. Tento znak umožňuje ve skutečnosti vyrovnat malé odchylky od rovinnosti rovinných bipolárních desek 1, které nebyly podrobeny mechanickému rovnání povrchu.

Vyrovnání závad rovinnosti zachovává rovnoměrně rozdělený dotyk v celém povrchu bipolárních desek 1, elektrod 7 a membrán 6, čímž jsou zajištěny optimální vlastnosti stejnoměrným rozdělením proudu. Jak bylo uvedeno, za účelem dosažení maximální přetvořitelnosti mohou mít elektrody 7 s výhodou přetvořitelnou strukturu. I když tedy mohou být elektrody 7 vyrobeny jako v dosavadním stavu techniky ve formě porézních listů získaných spékáním směsi obsahující prachy elektricky vodivých a elektrokatalytických materiálů, polymerového pojiva a dle volby činidel vhodných pro podporu vytváření pórů, výhodně se vyrábějí z pórovité přetvořitelné vrstvy vodivého materiálu. Na tuto vrstvu se nanese rozprašováním nebo natřením nebo podobnou technikou suspenze. Suspenze obsahuje kapalné pojivo, prachy elektrokatalytického materiálu a elektricky vodivého materiálu a polymerové pojivo, volitelně obsahující iontové skupiny, s hydrofóbními a hydrofilními vlastnostmi, řízené na řízení smáčitelnosti systému. Porézní vrstva se potom usuší a podrobí tepelnému zpracování zaměřenému na mechanické stabilizování naneseného materiálu. Vhodné vrstvy jsou vyrobeny z uhlíkové tkaniny nebo papíru, volitelně grafitizovaného. Uhlíková tkanina se používá přednostně vzhledem ke větší přetvořitelnosti a pružnosti, což usnadňuje zacházení a sestavování do článku. Výrobky tohoto typu obsahující platinu jako katalyzátor a polytetrafluorethylen jako polymerovou složku jsou na trhu například pod značkou ELAT od společnosti E-TEK, U.S.A. Tyto výrobky mohou být použity jako takové nebo po natření suspenzí nebo nátěrem obsahujícím iontový polymer podobný polymeru tvořícímu membránu 6. Další typy porézních vrstev

jsou vyrobeny z vrstev spékaných kovů nebo jemných mřížek nebo vícevrstevných tkanin, vyrobených například z nerezavící oceli, vysoce slitinových ocelí nebo slitin niklu, chromu a titanu. Obecně jsou vícevrstvé tkaniny používány přednostně s ohledem na jejich přetvořitelnost. V jiném provedení tyto vrstvy vyrobené z vícevrstvé tkaniny mohou působit současně jako kolektory 14 a elektrody 7. V tomto případě výše uvedená suspenze obsahující elektrokatalytické částičky je nanesena pouze na povrch, který má být uveden do styku s membránou 6.

Obr.6 znázorňuje sestavu vytvořenou z množství elementárních článků z obr.1 pro vytvoření elektrochemického článku podle předloženého vynálezu, obsahující bipolární desky 1, kolektory 14, elektrody 7, rámy 8, iontoměničové membrány 6, koncové desky 18 a tlačné desky 17. Bipolární desky 1 jsou provedeny s vnějšími přívody 16, které když byly připojeny, umožňují zkratovat dvě nebo více bipolárních desek 1 elementárních článků ve případě poruchy funkce. Tentýž výsledek by bylo možné získat s bipolárními deskami 1 opatřenými výklenky vhodného tvaru. Tento typ působení umožňuje bezpečný provoz článku obsahujícího velký počet elementárních článků spojených do serie a je tedy krajně užitečný z praktického hlediska. Dále budiž uvedeno, že zkratování je účinné pouze tehdy, jestliže ohmický úbytek ve zkratovaných bipolárních deskách 1 napříč protékaných elektrickým proudem je zanedbatelný: to se získá bipolárními deskami 1 vyrobenými z vysoce vodivých materiálů jako je hliník nebo jeho slitiny.

Vynález je podrobně vysvětlen na dále uvedených příkladech, které nikterak neomezují rozsah myšlenky vynálezu. Příklady jsou omezeny na palivové články.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Čtyři palivové články, každý sestávající ze tří elementárních článků obsahujících dvě tlačné desky 17 podle obr.6, dvě koncové desky 18 podle obr.6 a dvě bipolární desky 1, tři páry kolektorů 14, tři páry elektrod 7, tři membrány 6 a tři páry rámu 8 byly sestaveny, jak je znázorněno na obr.6. Obecné provozní podmínky udržované konstantní během všech zkoušek byly tyto:

- Rozměry elektrod 7 a kolektorů 14: $10 \times 10 \text{ cm}^2$
- membrány: Nafion(R) 117 společnosti Du Pont, USA
- aktivní plocha membrán: $10 \times 10 \text{ cm}^2$
- lité rámy 8 mající vnitřní rozměry $10 \times 10 \text{ cm}^2$ a vnější rozměry $20 \times 20 \text{ cm}^2$, tloušťku 2 mm, opatřeny otvory 9 a 10, kanály 11, žebry 22 výšky 0,1 mm, vnitřní osazení 13 hloubky 0,5 mm s vnějším rozměrem $11 \times 11 \text{ cm}^2$ podle obr.3. Konstruktivní materiál Hytrel(R) společnosti Du Pont, USA;
- bipolární desky 1 a koncové desky 18 s vnějšími rozměry $20 \times 20 \text{ cm}^2$, opatřené otvory 2 a 4a jiné znaky uvedené dále.
- napájení anodových oddílů čistým vodíkem tlaku 2 atm předehřátým a předem navlhčeným na 70°C ve vnějším sytiči, průtok zdvojen vzhledem ke stechiometrii reakce;
- napájení katodových oddílů čistěným vzduchem tlaku 2,1 atm předehřátým a předem navlhčeným na 50°C ve vnějším sytiči, průtok trojnásobný vzhledem ke stechiometrii reakce;
- pracovní teplota: 80°C
- celkový proud: 50 A, odpovídající proudové hustotě na aktivní ploše elektrod rovné 5000 A/m^2
- celková provozní doba pro každou zkoušku uvedena dále, vždy však mezi 300 a 400 hodin, se startem a koncem vždy na začátku a na konci každého pracovního dne.

Každý palivový článek byl opatřen kombinací těchto alternativ:

- A. bipolární desky 1 a koncové desky 18 ze slitiny hliníku UNI 5076 (italská norma) vyrobené tlakovým litím do forem, mající tloušťku 5 mm a opatřené vnitřními kanály 5 pro chlazení vyrobenými z nerezavící oceli typu s 18% chromu a 10% niklu a majícími průměr 3 mm a s kanály 3 podle obr.1 a 2
- B. stejné bipolární desky 1 a koncové desky 18 jako v A, rozdílný je pouze konstrukční materiál titan místo slitiny hliníku.
- C. bipolární desky 1 a koncové desky 18 ze slitiny hliníku Anticorodal 100 TA16 (italská norma) vyrobené vyřiznutím z komerčních plechů tloušťky 3 mm, bez vnitřních chladicích kanálů 5 a kanálů 3. V tomto případě byl vnější rozměr desek zvětšen na $30 \times 30 \text{ cm}^2$ pro umožnění chlazení dmychaným vzduchem
- D. stejné bipolární desky 1 jako v C. avšak s dotykovým povrchem s kolektory 14 povlečeným chromovým filmem vytvořeným

galvanickým ukládáním;

E. stejné bipolární desky 1 jako v C., avšak s dotykovým povrchem s kolektory 14 povlečeným vodivým filmem z polymeru ze skupiny polyanilinů.

F. elektrody 7 vyrobeny z ohebné vodivé uhlíkové tkaniny povlečené na jedné straně filmem obsahujícím elektrokatalytické částičky platiny nanesené na aktivním uhlí a polymerové pojivo a na druhé straně s hydrofóbním porézním a vodivým filmem na bázi polytetrafluoretylénu značky ELAT společnosti E-TEK, USA, o tloušťce 0,5 mm, s obsahem platiny 0,5 mg/cm².

G. Stejně elektrody 1 jako v F. s dalším nanesením polymeru podobného polymeru membrány na straně obsahující katalyzátor, nanesený natřením nebo nastříkáním roztokem perfluorovaného polymeru obsahujícího sulfonové skupiny a majícího značku Nafion Solution 5% společnosti Solution Technology, USA.

H. elektrody stejné jako v G., kde však ohebná uhlíková tkanina je nahrazena tuhým vodivým karbonovým grafitovým papírem značky TGHP 030 společnosti Toray, Japonsko;

I. elektrody stejné jako v G. kde však ohebná uhlíková tkanina je nahrazena vícevrstvou tkaninou z nerezavící oceli typu 18% chrómu, 10% niklu, 2% molybdenu;

L. kolektory ze mřížového materiálu podle obr.5 vyrobené ze slitiny 50% chrómu a 50% niklu se středním průměrem pórů 0,2 mm a o tloušťce 2 mm. Materiály tohoto typu jsou běžně dodávány rozličnými společnostmi a obvykle se označují jako kovová pěna;

M. kolektory stejné jako v L. mající střední průměr pórů 1 mm

N. kolektory stejné jako v L. mající střední průměr pórů 3 mm

O. kolektory sestávající ze tří na sebe položených sítí vyrobených ze drátu z nerezavící oceli o složení 18% chrómu a 10% niklu, drát má průměr 0,3 mm a sítě mají otvory 0,5x0,5 mm;

P. kolektory sestávají ze dvou expandovaných listů z titanu majících otvory tvaru diamantu s největším rozměrem 1 mm na straně expandovaného listu přilehlé k elektrodě a 3 mm na straně expandovaného listu přilehlé k bipolární desce, listy jsou vyrobeny z plechu tloušťky 0,5 mm povlečeného vrstvou platiny tloušťky 0,3 μm vytvořenou galvanickým ukládáním ;

Q. kolektory sestávají z vícevrstvé tkaniny z kovového drátu

o průměru 0,15 mm vyrobeného z nerezavící oceli typu s 18% chromu, 10% niklu a 2% molybdenu, tkanina má při stlačení tloušťku 2 mm a je dodávána společností Costacurta, Itálie.

R. kolektory jsou vyrobeny z vrstvy spékaného kovu jako je nerezavící ocel typu s 18% chromu, 10% niklu a vrstva má tloušťku 2 mm.

Střední napětí na jednom elementárním článku vyjádřená ve V jsou uvedena v tabulce 1 pro palivové články opatřené bipolárními deskami typu A.

Teplota desek byla řízena nuceným oběhem demineralizované vody při 75°C.

Tabulka I

elektroda	F	G	H	I (**)
kolektor				
L (*)	0,65	0,7	0,7	==
L	0,6	0,7	0,6	==
M	0,6	0,7	0,6	==
N	0,55	0,65	0,6	==
O	0,6	0,7	0,65	==
P	0,6	0,7	0,6	==
Q	0,6	0,7	0,65	0,7
R	0,45	0,5	0,45	==
L + P (***)	0,6	0,7	0,6	==
L + R (***)	0,6	0,65	0,6	==

(*) data získaná s elektrodami spojenými s membránou

(**) vícevrstvá tkanina působí současně jako elektroda i kolektor

(***) kolektory vyrobené ze spékaných materiálů typu R a navrstvené expandované sítě typu P instalované v snodových oddílech

Data uvedená v tabulce 1 mohou být vysvětlena takto:

- data získaná s elektrodami spojenými s membránou (řádek Lx) představují srovnání s dosavadním stavem techniky. Je zřejmé, že předběžné zpracování elektrod roztokem polymeru podobného polymeru membrány působí určité zlepšení chování.
- množství dotykových bodů na jednotku povrchu je významné pro optimální chování. Třírozměrná síť typu N vyznačená

póry o střední velikosti 3 mm je ve skutečnosti konstantně vyznačena nedostatečnými napětími.

- přetvořitelnost kolektorů a elektrod je klíčový činitel, jak je ukázáno nedostatečnými napětími získanými se spékanými materiály (řádek R) a s tuhým grafitovým papírem použitým jako podklad pro elektrody (sloupec H).
- ve případě kolektorů vyrobených ze spékaného materiálu (řádek R), neuspokojivé chování je také alespoň částečně působeno zaplavením oddílů, pravděpodobně katodových pozitivních oddílů vodným kondenzátem vytvářeným během provozu a zadržovaným působením kapilarity v malých pórech spékaného materiálu;
- optimální a stálé hodnoty napětí, typické pro všechny zkoušky, ukazují, že elektrický odpor mezi kolektory podle předloženého vynálezu a rovinnými bipolárními deskami ze slitin hliníku bez elektricky vodivého ochranného povlaku je krajně snížen. Tento výsledek je velmi překvapující vzhledem k tomu, že hliník a jeho slitiny se povlékají přírodním elektricky izolujícím oxidem, zejména za tepla a za přítomnosti vodní páry, což jsou typické provozní podmínky palivových článků. Potvrzení tohoto závěru je dáno napětími velmi podobnými napětím získaným s bipolárními deskami s ochranným povlakem z chromu (typ D) a vodivým polymerovým materiálem (typ E).

Příklad 2

Byla opakována stejná zkouška jako ve příkladu 1, vyznačená použitím elektrod typu G a kolektorů typu R ze spékaného materiálu, když napřed byly bipolární desky, koncové desky a kolektory hydrofobizovány ponořením do suspenze polytetrafluoretylénu značky Teflon 30N společnosti Du Pont a potom byly tepelně zpracovány při 150°C. Napětí měřená za stejných podmínek zkoušky jako ve příkladu 1 byla mezi 0,55 a 0,65 V. Toto zlepšení může být odůvodněno nižším sklonem spékaného materiálu zadržovat vodu vyvíjenou kondenzací během provozu.

Příklad 3

Byl použit stejný článek jako ve příkladu 1 vyznačený přítomností elektrod typu G a kolektorů typu L a byl podroben opakovanému zkratování druhého elementárního článku spojením vnějších přívodů 16 z obr.1 svorkami. Střední napětí jiných

elementárních článků se během period zkratování neměnilo a zkratovaný elementární článek dosáhl zanedlouho po rozpojení svorek normálního napětí. Maximální napětí mezi bipolárními deskami zkratovaného elementárního článku bylo 20 až 30 mV.

Příklad 4

Byl zkoušen vliv různého typu bipolárních desek a koncových desek na napětí opakovaním zkoušek z příkladu 1 při použití elektrod typu G a kolektorů typu L a nahrazením litých bipolárních desek a koncových desek ze slitiny hliníku (typ A) podobnými vyrobenými z titanu (typ B). Byla zjištěna střední napětí elementárních článků mezi 0,68 a 0,71 V v podstatě podobná napětím typickým pro palivový článek mající bipolární desky a koncové desky ze slitiny hliníku. Podobné výsledky byly získány další náhradou bipolárních desek typu B deskami typu C ze slitiny hliníku. Chlazení bylo prováděno nuceným oběhem předem ochlazeného vzduchu přiváděného oddělenými potrubími umístěnými pod každým elementárním článkem.

Příklad 5

Byla provedena řada zkoušek pro získání dalších srovnávacích dat s dosavadním stavem techniky. Dva palivové články byly vyrobeny ze tří elementárních článků obsahujících bipolární desky opatřené drážkami směrovanými tak, aby působily jako rozdělovače proudu, a sestávající z grafitu popřípadě ze slitiny hliníku typu UNI 5076. Bipolární desky a koncové desky byly dále opatřeny vnitřními kanály pro chlazení.

Drážky byly směrovány tak, aby se křížily v kolmém směru pro každý pár přilehlých stran bipolárních desek a koncových desek.

Elektrody byly typu G ze příkladu 1 a membrány byly typu Nafion(R) 117. Palivový článek opatřený bipolárními deskami a koncovými deskami z grafitu a s elektrodami spojenými s membránou byl provozován za stejných podmínek jako ve příkladu 1 a výsledek se vyznačoval nejlepšími středními hodnotami napětí ve vztahu k elementárním prvkům měřeným za různých podmínek a uváděným v tabulce 1 (0,7 V). Nicméně stejný palivový článek opatřený elektrodami typu G nespojenými s membránou měl zcela nevyhovující střední hodnoty napětí rovné od 0,5 do 0,55 V, což ukazuje, že pouze kolektory podle předloženého

vynálezu s jejich množstvím dotykových bodů jsou schopny zajistit uspokojivou a rozsáhlou spojitost mezi povrchy membrán a povrchy elektrod když tyto nebyly předběžně spojeny.

Jak bylo uvedeno výše, palivový článěk obsahující drážkované bipolární desky a koncové desky ze slitiny hliníku a elektrody typu G připojené k membráně, ukazoval velmi uspokojivé chování na začátku zkoušky. Nicméně napětí rychle klesla na nízké hodnoty (0,4 V) asi za 100 hodin provozu, což ukázalo, že pouze kolektory podle předloženého vynálezu mají schopnost udržet dotykový odpor na zanedbatelných hodnotách během času.

Pro potvrzení této skutečnosti byla provedena další zkouška s palivovým článkem obsahujícím drážkované bipolární desky a drážkované koncové desky ze slitiny hliníku, elektrody typu G ze příkladu 1 nepřipojené k membránám a kolektory podle předloženého vynálezu typu M podle příkladu 1. Výsledná napětí byla uspokojivá, rovná 0,60 až 0,65 V a stálá s časem. Toto provedení bylo zvláště účinné pro odtok vodného kondenzátu vyvíjeného v katodovém pozitivním oddílu, kde drážky bipolárních desek a koncových desek byly umístěny svisle.

Je zřejmé, že je možná řada obměn ve provedení vynálezu aniž by se vybočilo z rámce myšlenky vynálezu, kterou definují následující patentové nároky.

JUDr. Otakar ČVORČÍK
advokát

231167
 DOŠLO
 5. IV. 94
 ÚRAD
 KRAJSKÉHO
 PRŮMYŠLOVÉHO
 ÚSTŘEDNÍHO
 ÚŘADU
 PŘI
 Č. j.

PATENTOVÉ NÁROKY

s membránami pro výměnu iontů 2) *kovovými deskami*

1. Elektrochemický článek *s membránami pro výměnu iontů* 2) *s bipolárními deskami* opatřenými otvory pro přívod plyných reagentů a odvádění produktů a zbytkových reagentů, pár kolektorů proudu propustných pro proud plynu, pár elektrokatalytických porézních elektrod, iontoměničovou membránu a pár rámu, vyznačující se tím, že alespoň jeden z kolektorů (14) je z porézního materiálu majícího zbytkovou přetvořitelnost a pružnost při stlačení a je opatřen množstvím bodů pro elektrický dotyk mezi bipolárními deskami (1,18) a elektrodami (7).
2. Elektrochemický článek podle nároku 1, vyznačující se tím, že kolektor (14) mající zbytkovou přetvořitelnost a pružnost je třírozměrná síť kovových drátů obsahující koncové úseky (15) alespoň části zmíněných drátů.
3. Elektrochemický článek podle nároku 2, vyznačující se tím, že zmíněná třírozměrná síť má pórovitost alespoň rovnou 50% a průměr drátů od 0,01 do 1 mm.
4. Elektrochemický článek podle nároku 1, vyznačující se tím, že kolektor (14) mající zbytkovou přetvořitelnost a pružnost sestává z alespoň dvou na sobě uložených sítí.
5. Elektrochemický článek podle nároku 4, vyznačující se tím, že zmíněné sítě mají různou velikost ok, menší pro síť, která je ve styku s elektrodami (7) a větší pro síť, která je ve styku s bipolárními deskami (1,18).
6. Elektrochemický článek podle nároku 4, vyznačující se tím, že sítě jsou zvoleny ze skupiny zahrnující tkaniny kovových drátů a nebo expandované kovové listy.
7. Elektrochemický článek podle nároku 6, vyznačující se tím, že kovové dráty mají příčný průřez tvaru mnohoúhelníka.
8. Elektrochemický článek podle nároku 1, vyznačující se tím, že kolektor (14) mající zbytkovou přetvořitelnost a pružnost sestává z matrace vyrobené z propletených kovových šroubovitých cívek nebo z vícevrstvé tkaniny.
9. Elektrochemický článek podle nároku 1, vyznačující se tím, že oba kolektory (14) mají zbytkovou přetvořitelnost a pružnost.
10. Elektrochemický článek podle nároku 1, vyznačující se tím, že druhý kolektor (14) je tuhý porézní list.

11. Elektrochemický článek podle nároku 10, vyznačující se tím, že tuhý porézni list je spékaná kovová vrstva.
12. Elektrochemický článek podle nároku 2, 4 nebo 8, vyznačující se tím, že kolektory (14) mají mezery o velikosti od 0,1 do 3 mm.
13. Elektrochemický článek podle nároku 2 nebo 8, vyznačující se tím, že kolektory (14) mají tloušťku od 0,5 do 5 mm.
14. Elektrochemický článek podle nároku 2 nebo 8, vyznačující se tím, že kolektor (14) obsahuje jemnou kovovou síť přiléhající k elektrodám (7).
15. Elektrochemický článek podle nároku 1, vyznačující se tím, že kolektory (14) jsou z materiálu odolného proti korozi zvoleného ze skupiny zahrnující nerezavící oceli, vysoce slitinové oceli a slitiny niklu a chromu.
16. Elektrochemický článek podle nároku 1, vyznačující se tím, že kolektory (14) a bipolární desky (1,18) jsou hydrofóbní.
17. Elektrochemický článek podle nároku 1, vyznačující se tím, že bipolární desky (1,18) mají rovinný povrch.
18. Elektrochemický článek podle nároku 17, vyznačující se tím, že bipolární desky (1,18) jsou vyrobeny litím nebo stříháním z komerčních plechů bez dalšího opracování povrchu.
19. Elektrochemický článek podle nároku 1, vyznačující se tím, že bipolární desky (1,18) mají drážkovaný povrch.
20. Elektrochemický článek podle nároku 1, vyznačující se tím, že bipolární desky (1,18) jsou opatřeny kanály (3) pro rozvod a odvádění reagentů a výrobků.
21. Elektrochemický článek podle nároku 1, vyznačující se tím, že bipolární desky (1,18) jsou opatřeny vnitřními kanály (5) pro chlazení kapalným nebo plynným prostředkem.
22. Elektrochemický článek podle nároku 1, vyznačující se tím, že vnější rozměr bipolárních desek (1,18) je zvětšen pro umožnění chlazení plynným nebo kapalným prostředkem.
23. Elektrochemický článek podle nároku 1, vyznačující se tím, že bipolární desky (1,18) jsou vyrobeny z kovů nebo slitin deaktivovatelných ochrannými elektricky izolujícími oxidy zvolenými ze skupiny zahrnující hliník, titan, zirkon, niob, tantal a jejich slitiny.
24. Elektrochemický článek podle nároku 23, vyznačující se tím, že dotykový odpor mezi bipolárními deskami (1,18) a kolektory

(14) je mezi 100 a 5 miliohm/cm² a tlak vyvíjený na bipolární desky je od 0,1 do 80 kg/cm².

25. Elektrochemický článek podle nároku 1, vyznačující se tím, že bipolární desky (1,18) jsou z materiálu odolného proti korozi zvoleného ze skupiny zahrnující grafit, nerezavící oceli, vysoce slitinové oceli a slitiny niklu a chromu.

26. Elektrochemický článek podle nároku 23, vyznačující se tím, že bipolární desky (1,18) jsou opatřeny povlakem z elektricky vodivého materiálu zvoleného ze skupiny zahrnující chrom, kovy skupiny platiny nebo jejich oxidy a vodivé polymery.

27. Elektrochemický článek podle nároku 26, vyznačující se tím, že vodivé polymery jsou zvoleny ze skupiny polymerových matic obsahujících vodivé částičky a intrisikně vodivé polymery.

28. Elektrochemický článek podle nároku 1, vyznačující se tím, že rámy (8) jsou vyrobeny z elastomerového materiálu způsobilého k lití do forem a obsahují otvory (9) pro přívod a odvádění reagensů a výrobků a mají osazení (13) pro uložení elektrod (7) a žebra (12) proutěsnění a oddělení reagensů a výrobků.

29. Elektrochemický článek podle nároku 1, vyznačující se tím, že elektrody (7) jsou vyrobeny z porézní vodivé vrstvy opatřené povlakem obsahujícím katalyzátor a povrchem obsahujícím hydrofóbní materiál.

30. Elektrochemický článek podle nároku 29, vyznačující se tím, že zmíněná vrstva je ohebná uhlíková tkanina.

31. Elektrochemický článek podle nároku 29, vyznačující se tím, že zmíněná vrstva je karbonový papír.

32. Elektrochemický článek podle nároku 29, vyznačující se tím, že zmíněná vrstva je ohebná tkanina z kovu odolného proti korozi zvoleného ze skupiny zahrnující nerezavící oceli, vysoce slitinové oceli a slitiny niklu a chromu.

33. Elektrochemický článek podle nároku 29, vyznačující se tím, že elektrody (7) jsou opatřeny povlakem z polymeru majícího vlastností iontoměničce naneseným na povrch obsahující katalyzátor.

34. Elektrochemický článek podle nároku 1, vyznačující se tím, že elektrody (7) nejsou spojeny s membránou (6) před sestavením elektrochemického článku.

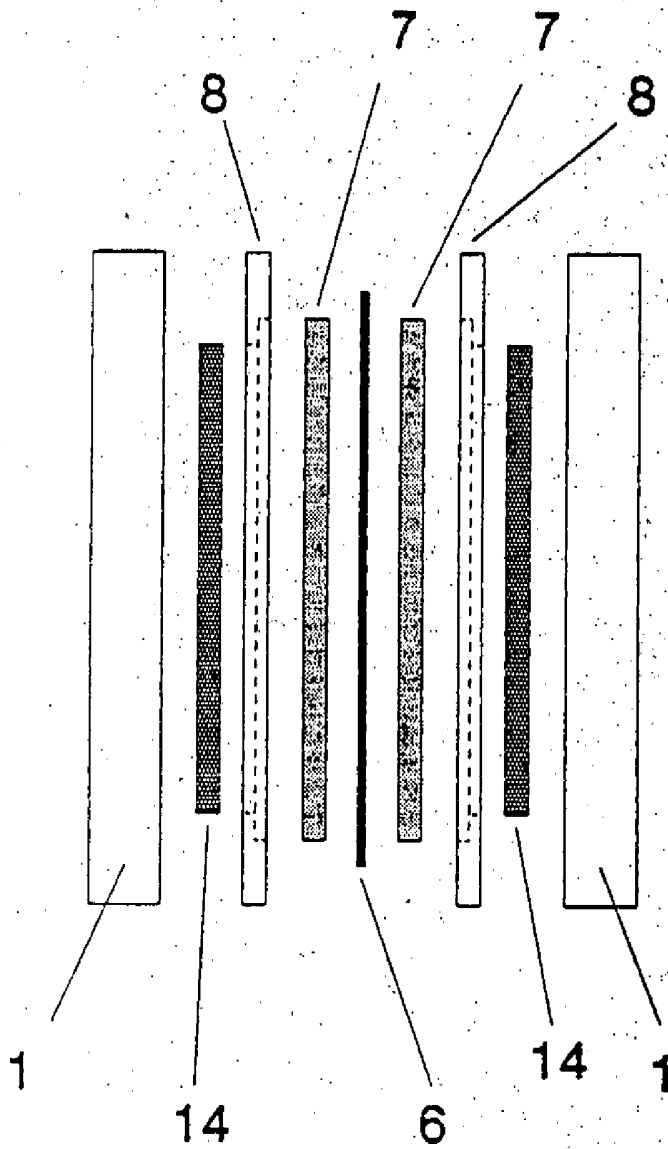
35. Elektrochemický článek podle nároku 1, vyznačující se tím, že elektrody (7) jsou před sestavením článku spojeny s membránou (6) a tvoří jednolitou strukturu.

36. Elektrochemický článek podle nároku 1, vyznačující se tím, že bipolární desky (1,18) jsou opatřeny vnějšími spojkami (16) vhodnými pro zkratování.

37. Elektrochemický článek podle nároku 1, vyznačující se tím, že je to palivový článek napájený plynnými reagensy obsahujícími vodík a kyslík.

Zastupuje:

JUDr. Otakar SVDRČEK
advokát

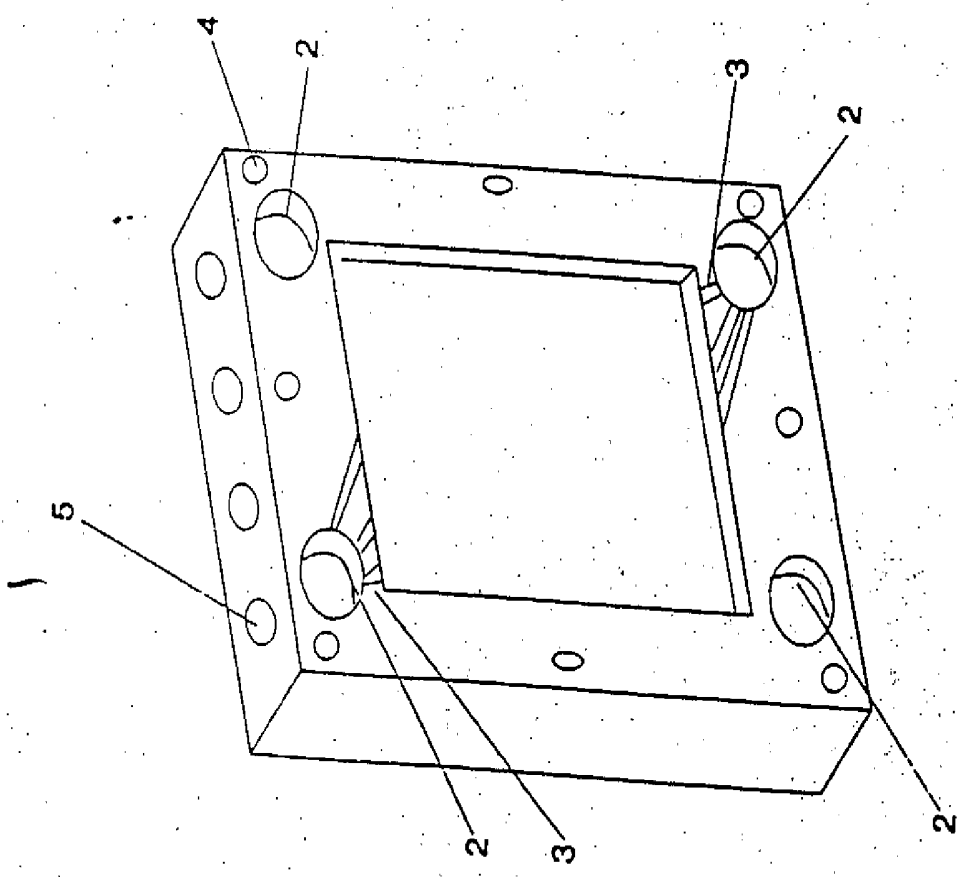


PRIL.
VLASTNICIJA
PROMISLOVEHO
GRAD
25. IV. 97
00510
0 2 3 1 1 6
2. J.

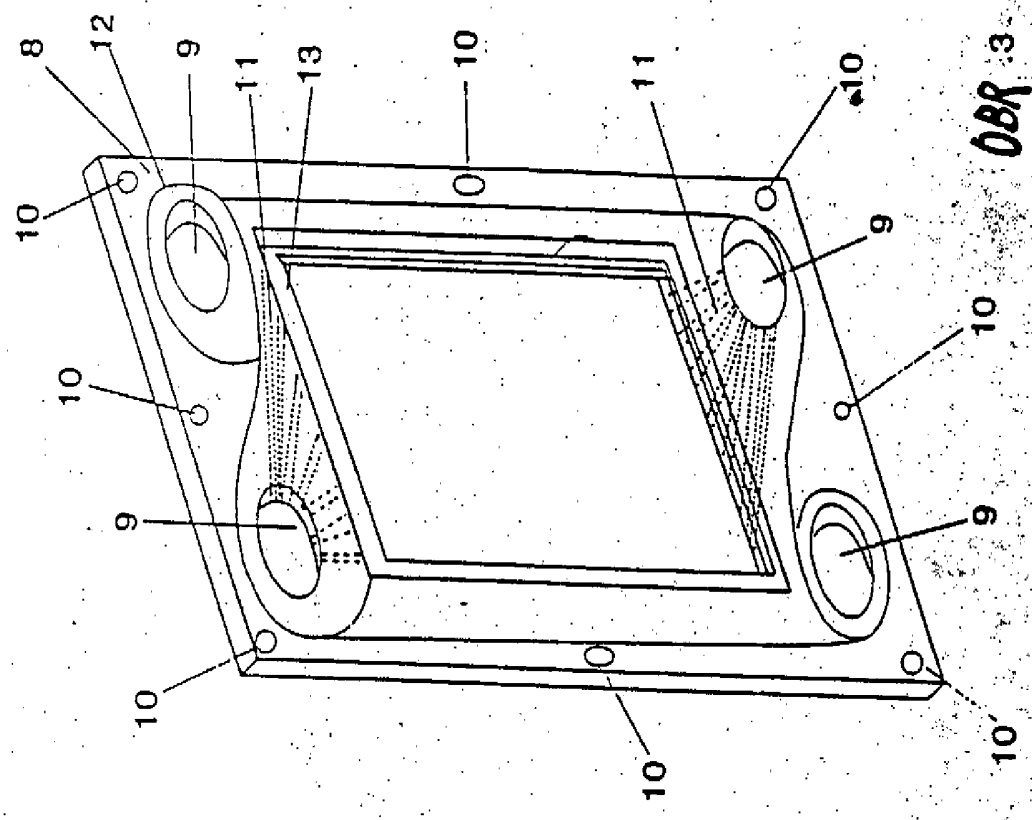
OBR. 1

10

44-986 Ad

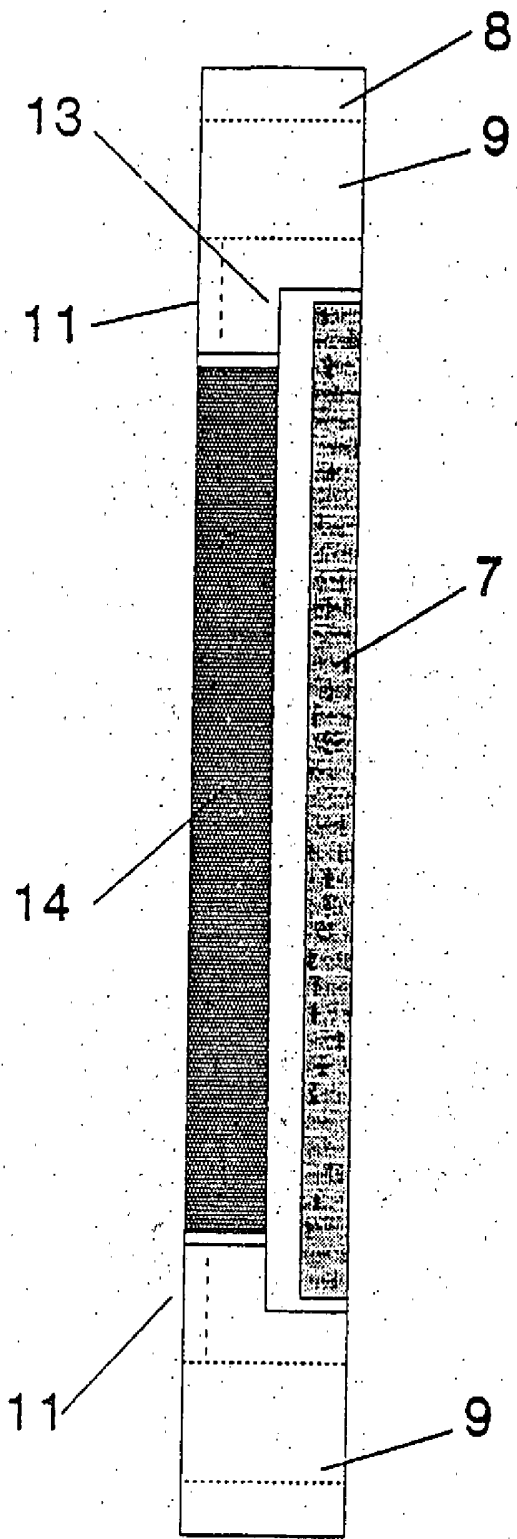


OBR.2



OBR.3

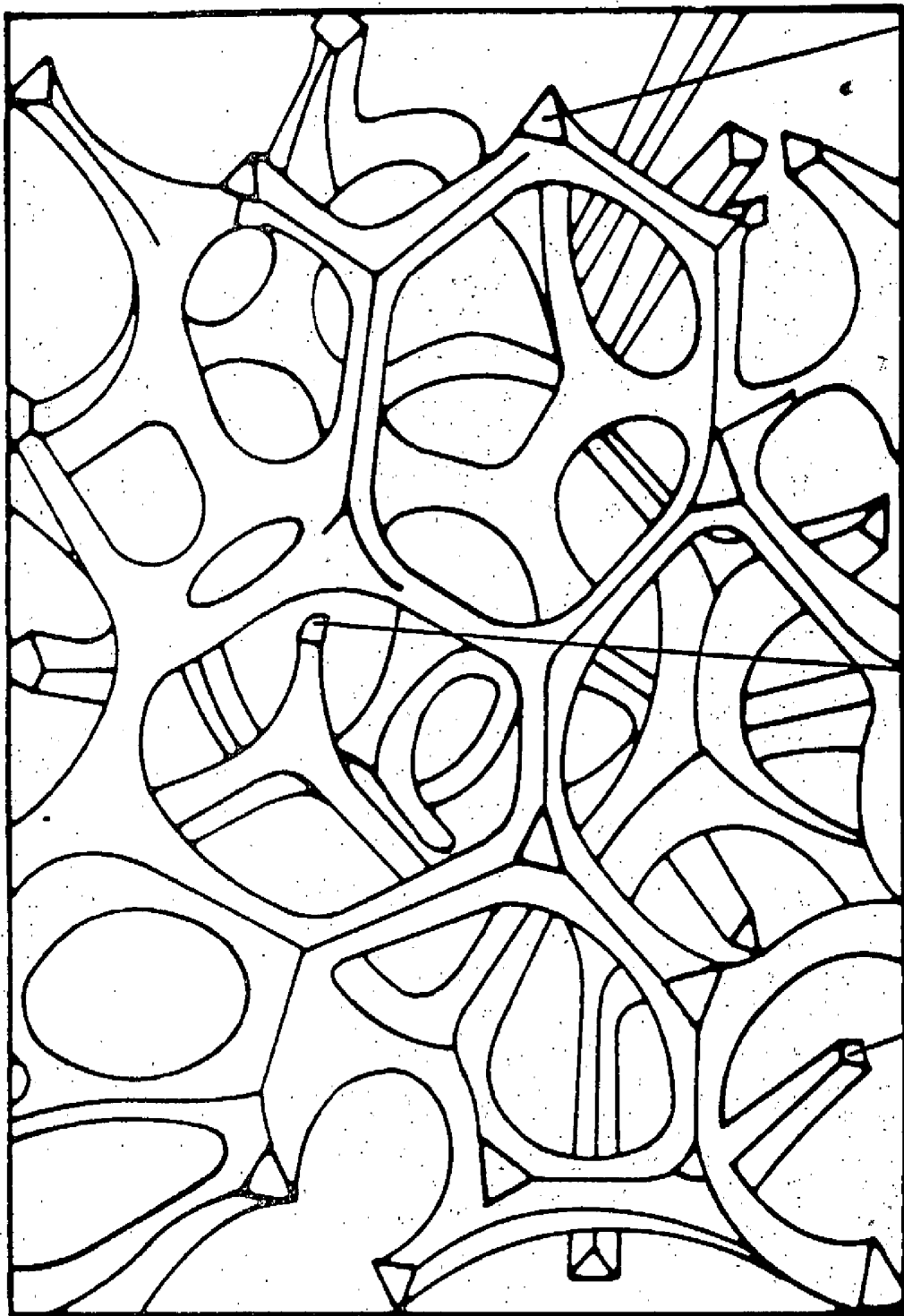
PRIL.
PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ
URAD
25. IV. 94
00510
0 2 3 1 1 6
g.j.



PRIL.
VLASTNICTVI
PRŮMYSLOVĚHO
URAD
25. IV. 97
00510
0 2 3 1 6
2. J.

OBR. 4

M



15

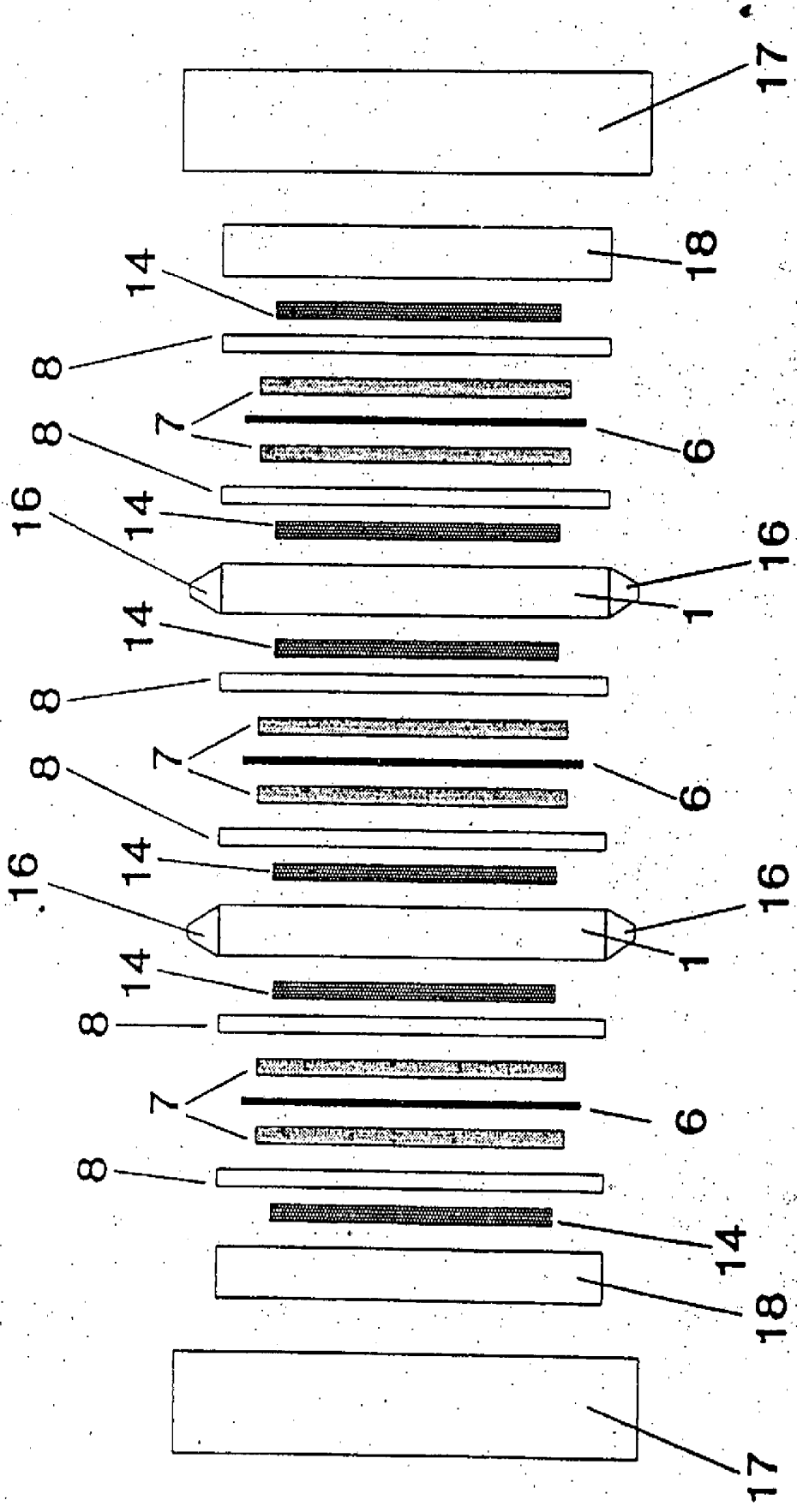
15

15

ABR, 5

Č. j.	1 2 3 1 1 6
00510	
25. IV. 94	
URAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	
Pril.	

M



0BR.6

PRIL.
VLASTNICTVI
PRŮMYSLŮVĚHO
GRAD
25. IV. 94
DOŠLO
23116
2. J.