

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 17.10.2008

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 02.06.2010
(Věstník č. 22/2010)

(21) Číslo dokumentu:

2008-630

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

B82B 3/00	(2006.01)
B82B 1/00	(2006.01)
B01J 23/52	(2006.01)
C01F 17/00	(2006.01)
B01D 53/94	(2006.01)

(71) Přihlašovatel:

Univerzita Karlova v Praze, Praha 1, CZ

(72) Původce:

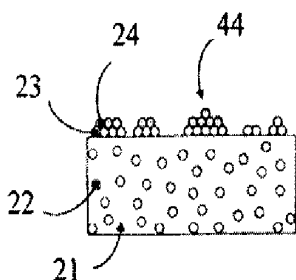
Matolín Vladimír Dr., Zdíby, CZ

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Katalyzátor na bázi kov-CeO₂ pro použití
obzvláště v palivových člancích a způsob jeho
přípravy**

(57) Anotace:

Vysoce aktivní katalyzátor na bázi kov-CeO₂ pro použití zejména v palivových člancích, při výrobě vodíku reakcí vody a kyslíčnicku uhelnatého, při úpravě výfukových plynů spalovacích motorů a při katalýze jiných chemických reakcí, obsahuje tenkou vrstvu oxidu ceru CeO₂ a nejméně jeden následující kov: zlato, platina, palladium, cín, ruthenium a nikl. Katalyzátor se připraví pomocí vysokofrekvenčního naprašování z terče (10), který obsahuje oxid ceru a nejméně jeden kov, vybraný ze skupiny zlato, platina, palladium, cín, ruthenium a nikl. Kov je na terči s výhodou umístěn ve formě objektu (12). Naprašování lze rovněž provést ze dvou terčů, kde první terč obsahuje oxid ceru a druhý terč obsahuje nejméně jeden kov vybraný ze skupiny zlato, platina, palladium, cín, ruthenium a nikl.



Katalyzátor na bázi kov-CeO₂ pro použití obzvláště v palivových článcích a způsob jeho přípravy

Oblast techniky

Vynález se týká oxidačního katalyzátoru obsahujícího oxid ceru a kov, a způsobu jeho přípravy.

Dosavadní stav techniky

Oxidační katalyzátory využívající oxidu ceritého CeO₂ a kovu jsou známy z nepatentové i patentové literatury.

Práce Fu a kol, publikovaná v časopise Science (2003) popisuje katalytickou aktivitu katalyzátoru CeO₂ a Au pro reakci vody a kyslíčnicku uhelnatého. Produkty zmíněné reakce jsou kyslíčník uhličitý a vodík. Tato reakce je klíčová při výrobě vodíku reformingem uhlovodíků a při oxidaci methanolu nebo ethanolu v přímých palivových článcích (DMFC). V této práci je katalytický systém CeO₂-Au použit ve formě prášku, připraveného za použití tradičních metod ko-precipitace a difúze zlata do povrchu CeO₂.

Patentová přihláška EP1724012A1 popisuje katalyzátor, který používá zlato. To je nanášeno na krystalickém práškovém CeO₂, s průměrnou velikostí primárních krystalů 5-20 nm, a agregáty těchto krystalů do shluků ve velikosti 20-100 nm.

Patentová přihláška EP1920831A2 popisuje katalyzátor pro oxidaci pevných částic ve výfukových plynech dieselových motorů, založený na kombinaci směsí oxidů dvou kovů, včetně ceru, a dalšího kovu: Ga, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Yt, Zr, Mo, Ag, La, Pr, Nd, Au. Katalytický materiál požadovaného složení byl připraven srážením z roztoků.

Řada dalších patentových přihlášek popisuje oxidační katalyzátory které používají kombinaci CeO₂ s dalším kovem: EP1676625A1, EP1683574A1, EP1787719A2, EP1889651A1, EP1852181A1, WO2005/100249A1. V těchto přihláškách jsou katalyzátory připravovány tradičními postupy, například srážením z roztoků.

Některé katalytické materiály se připravují pomocí naprašování. Naprašování je metoda depozice tenkých vrstev z proudu částic (atomů, molekul) rozprášených z terče vlivem dopadu energetických iontů, většinou argonu. Práce W.D. Westwood, publikovaná v monografii Sputter Deposition, AVS Education Committee Book Series, Vol. 2 (2003) ISBN 0-7354-0105-5, popisuje řadu známých naprašovacích metod. Pro naprašování se obvykle používá zařízení nazvané magnetron.

Patentová přihláška EP0682982A2 popisuje zlepšení adheze katalyticky aktivního kovu tím, že se na monolytický oxidický nosič nanese pomocí naprašování mezivrstva oxidu základního kovu. Základní kov je kov ze skupiny kovů vzácných zemin, nebo mangan. Na tuto mezivrstvu se nanese katalyticky aktivní kov ze skupiny vzácných kovů, konkrétně platina. V kontrastu s tímto stavem techniky je ve vynálezu, tak jak je popsán dále, používáno průběžné dopování naprašovaných vrstev oxidu ceričitého CeO_2 kovem tak, aby docházelo k co nejvyššímu rozptýlení atomů kovu v naprašovaných vrstvách CeO_2 .

Nevýhodou výše popsaných známých katalyzátorů je buď jejich nedostatečná katalytická aktivita, nebo vysoký obsah vzácných kovů, zejména zlata a platiny. Nevýhodou katalyzátorů ve formě prášku, obsahujících CeO_2 a vzácný kov, je nízké rozptýlení atomů vzácného kovu v CeO_2 . Další nevýhodou výše popsaných katalyzátorů je rovněž citlivost vůči katalytickým jedům.

Známe postupy přípravy katalyzátoru na bázi CeO_2 - kov dosud neumožnily přípravu katalyzátoru s takovou aktivitou, aby bylo možné tento katalyzátor využít například pro oxidaci methanolu nebo ethanolu v přímých palivových článcích.

Použití velkého množství vzácných kovů zvyšuje výrobní náklady takového katalyzátoru. Masová výroba katalyzátorů s vysokým obsahem vzácných kovů rovněž zatěžuje životní prostředí.

Cílem předkládaného vynálezu je vyvinutí takového katalyzátoru, který by ve srovnání se známými katalyzátory vykazoval stejnou nebo vyšší katalytickou aktivitu, a současně se vyznačoval výrazně nižším obsahem vzácných kovů. Dalším cílem vynálezu je vyvinutí vysoce aktivního katalyzátoru pro vodíkové palivové články, který by měl dobrou toleranci vůči obsahu oxidu uhelnatého ve vodíku. Průmyslově vyráběný vodík

obsahuje zbytky CO a jejich odstranění je nákladné. Dále se předpokládá použití katalyzátoru dle vynálezu při výrobě vodíku reakcí vody a kyslíčnicku uhelnatého, při úpravě výfukových plynů spalovacích motorů a při katalýze řady dalších chemických reakcí.

Podstata vynálezu

Výše uvedené nedostatky v podstatě odstraňuje a vytyčený cíl splňuje katalyzátor na bázi kov – CeO_2 pro použití zejména v palivových článcích, při výrobě vodíku reakcí vody a kyslíčnicku uhelnatého, při úpravě výfukových plynů spalovacích motorů a při katalýze jiných chemických reakcí, obsahující tenkou vrstvu oxidu ceru a nejméně jeden následující kov: zlato, platina, palladium, cín, ruthenium a nikl, jehož podstata spočívá v tom, že katalyzátor se připraví pomocí vysokofrekvenčního naprašování z terče (10), který obsahuje oxid ceru a nejméně jeden kov, který je s výhodou ve formě objektu (12), vybraný ze skupiny zlato, platina, palladium, cín, ruthenium a nikl.

Toto opatření umožní průběžné přidávání atomů tohoto kovu při ukládání a růstu tenkých vrstev oxidu ceru na nosiči, rozptýlení tohoto kovu na atomární úrovni uvnitř vrstvy oxidu ceru a způsobuje přítomnost tohoto kovu v iontové formě.

Rovněž se dosáhne interakce atomů výše vedeného kovu s oxidem ceru, jeho vysoké katalytické aktivity a dobré odolnosti vůči katalytickým jedům. Příkladem je dobrá tolerance vůči obsahu kyslíčnicku uhelnatého ve vodíku při reakcích probíhajících ve vodíkovém palivovém článku.

Dále podstata vynálezu spočívá v tom, že se katalyzátor připraví pomocí vysokofrekvenčního naprašování z nejméně dvou terčů, kde první terč obsahuje oxid ceru a druhý terč obsahuje nejméně jeden kov vybraný ze skupiny zlato, platina, palladium, cín, ruthenium a nikl.

Tímto opatřením se dosáhne stejných výhod, které jsou popsány výše. Jedná se však o odlišné uspořádání terčů, sloužících k naprašování a přípravě katalyzátoru.

Je výhodné obsahuje-li katalyzátor zlato ve formě kationtů Au^{+1} a Au^{+3} v koncentraci která je v rozmezí od 25 % do 99 hmotnostních % vztaheno na celkovou hmotnost zlata v katalyzátoru. Tím se dosáhne zvýšené katalytické aktivity na povrchu i uvnitř tenké vrstvy katalyzátoru. Tato aktivita je důsledkem přítomnosti zlata ve formě iontů.

Dále je výhodné, pokud obsahuje zlato ve formě kationtů Au^{+1} a Au^{+3} v koncentraci která je menší než 4 atomová % vztaheno na celkový obsah atomů v katalyzátoru. Tím se dosáhne výrazné úspory zlata při výrobě tohoto katalyzátoru, při zachování vysoké katalytické aktivity.

Dále je výhodné, pokud katalyzátor obsahuje zlato, jehož atomy vytváří na povrchu vrstvy (21) oxidu ceru shluky (44) o velikosti 1 až 20 nm.

Tím se dosáhne výrazné povrchové katalytické aktivity katalyzátoru.

Pro některé případy je výhodné, pokud katalyzátor obsahuje platinu ve formě kationtů Pt^{+2} a Pt^{+4} v koncentraci, která je v rozmezí od 30 % do 100 hmotnostních % vztaheno na celkovou hmotnost platiny v katalyzátoru. Přítomností vysokých koncentrací platiny v iontové formě se dosáhne vysoké selektivní katalytické aktivity pro některé chemické reakce, například pro reakce probíhající v přímém palivovém článku s výměnou protonů s použitím vodíku jako paliva článku.

Je rovněž výhodné, pokud katalyzátor obsahuje platinu ve formě kationtů Pt^{+2} a Pt^{+4} v koncentraci která je menší než 4 atomová % vztaheno na obsah všech atomů obsažených v katalyzátoru. Tím se dosáhne výrazné úspory platiny při výrobě tohoto katalyzátoru, při zachování vysoké katalytické aktivity katalyzátoru.

Přehled obrázků na výkresech

Vynález je blíže vysvětlen pomocí výkresů, kde jednotlivé výkresy zobrazují:

Obr. 1a – Fotografie magnetronu.

Obr. 1b – Schema magnetronu; nanášení tenké vrstvy CeO_2 a rozptýlení atomů kovů pomocí nereaktivního vysokofrekvenčního naprašování.

Obr. 2 – Grafické zobrazení atomů kovu uvnitř vrstvy oxidu ceru – příklad provedení 2. Model příčného řezu tenkou vrstvou katalyzátoru.

Obr. 3 – Grafické zobrazení atomů kovu uvnitř vrstvy oxidu ceru – příklad provedení 3. Model příčného řezu tenkou vrstvou katalyzátoru.

Obr. 4a – Mikroskopický snímek morfologie povrchu katalyzátoru z příkladu provedení 1.

Obr. 4b – Mikroskopický snímek morfologie povrchu katalyzátoru $\text{Au}-\text{CeO}_2$ z příkladu provedení 2.

Obr. 4c – Mikroskopický snímek a tloušťky vrstvy katalyzátoru $\text{Au}-\text{CeO}_2$ z příkladu provedení 2.

Obr. 5 – Mikroskopický snímek morfologie povrchu pro $\text{Pt}-\text{CeO}_2$

Obr. 6 – Palivový článek s membránou pro výměnu protonů (PEM)

Obr. 7 – Graf měrného výkonu palivového článku pro referenční katalyzátor Pt/Ru

Obr. 8 – Graf měrného výkonu palivového článku pro katalyzátor $\text{Pt}-\text{CeO}_2$; H_2

Obr. 9 – Grafy fotoelektronových spekter XPS pro katalyzátor $\text{Au}-\text{CeO}_2$

Obr. 10 – Grafy fotoelektronových spekter XPS pro katalyzátor $\text{Pt}-\text{CeO}_2$

Obr. 11 – Graf měrného výkonu palivového článku pro katalyzátor $\text{Au}-\text{CeO}_2$; methanol

Příklady provedení vynálezu

Popis přípravy katalyzátoru pomocí nereaktivního vysokofrekvenčního magnetronového naprašování je následující. Obr 1a zobrazuje tzv. magnetron, to jest zařízení které umožňuje provádět nereaktivní vysokofrekvenční naprašování. Obr 1b zobrazuje příčný řez tímto magnetronem. Magnetron obsahuje následující části: terč 10

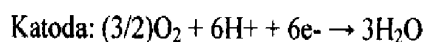
je materiál, ze kterého se za pomoci argonových iontů vyrážejí molekuly CeO_2 a atomy 12 kovu ze skupiny Au, Pt, Pd, Sn, Ru, Ni. Terč 10 magnetronu obsahoval dvě části – destičku z CeO_2 10, na kterou byl položen objekt 12 ve tvaru drátu z kovu ze skupiny Au, Pt, Pd, Sn, Ru, Ni; jednalo se o tzv. kompozitní terč. Atomy vyražené z terče 10 se usazují na tzv. substrátu 14, a postupně vytváří tenkou vrstvu katalyzátoru. Magnetron je připojen ke zdroji 16 vysokofrekvenčního střídavého napětí. Magnetické siločáry jsou zobrazeny křivkami 18. Naprašování se provádí v argonové atmosféře a při velmi nízkém tlaku, 0,6 Pa. Proto je magnetron uzavřen v plášti 19 z nerezové oceli. Při postupném ukládání a růstu tenkých vrstev CeO_2 na nosiči z nekovového materiálu, tak zvaného substrátu 14 dochází ke spojitému dopování těchto vrstev atomy řečeného kovu a rozptýlení těchto atomů uvnitř vrstvy CeO_2 . Jsou-li vrstvy CeO_2 dopovány nejméně jedním z řečených kovů, lze měřením dokázat vysokou katalytickou účinnost takového tenké katalytické vrstvy.

V případě použití zlata se projevuje aktivita tohoto katalyzátoru přítomností iontů Au^{+1} a Au^{+3} . Přítomnost těchto iontů v katalyzátoru byla prokázána měřením s použitím fotoelektronové spektroskopie (XPS). Ve známých materiálech katalyzátorů se zlato se ve formě kationtů prakticky nevyskytuje, případně se tyto kationty vyskytují v zanedbatelných koncentracích. Model graficky zobrazující tenkou vrstvu katalyzátoru obsahujícího ionty zlata dispergovaného v oxidu ceru je zobrazen na Obr. 2 a Obr. 3. Atomy zlata 22, 23, 24 jsou pomocí nereaktivního vysokofrekvenčního naprašování dispergovány uvnitř vrstvy oxidu ceru CeO_2 21. XPS měření popsaná dále indikují následující rozložení atomů zlata v kovové a iontové formě. Protože atomy zlata 22 jsou schopny v oxidu ceru migrovat, vytváří se na povrchu shluky těchto atomů o velikosti přibližně 1 až 20 nm. Tyto shluky 44 jsou rovněž patrné z mikroskopického snímku povrchu tenké vrstvy katalyzátoru na Obr. 4b. Snímek byl pořízen rastrovacím elektronovým mikroskopem. Tyto shluky 44 obsahují na povrchu kovové zlato, Au^0 24. Pod povrchem kovového zlata na atomárním shluku se vyskytují atomy zlata v iontové formě Au^{+1} 23 a uvnitř tenké vrstvy katalyzátoru se vyskytují rozptýlené atomy zlata v iontové formě Au^{+3} 22.

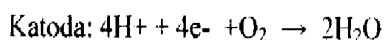
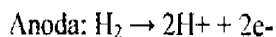
V případě použití platiny se aktivita tohoto katalyzátoru projevuje přítomností iontů Pt^{+2} a Pt^{+4} . Přítomnost těchto iontů v katalyzátoru byla prokázána měřením s použitím fotoelektronové spektroskopie (XPS). Uvnitř katalytické vrstvy se atomy platiny vyskytují prakticky 100% ve formě zmíněných iontů; spektroskopické měření neprokázalo uvnitř vrstvy existenci kovové platiny Pt^0 . Protože atomy platiny nemigrují v CeO_2 tak dobře jako atomy zlata, netvoří se na povrchu katalyzátoru tak výrazné shluky jako u zlata.

Katalytické vlastnosti výše popsaného katalyzátoru kov- CeO_2 byly ověřeny zapojením katalyzátoru do obvodu přímého palivového článku. Schéma palivového článku s katalyzátorem je zobrazeno na Obr. 6. Základní veličinou pro měření účinnosti katalytického systému palivového článku je měrný výkon, měřený v mW/cm^2 katalyzátoru.

Palivový článek s katalyzátorem Au- CeO_2 vykazoval velmi dobrý měrný výkon pro použití methanolu jako paliva článku. V případě použití methanolu jako paliva probíhá v palivovém článku následující chemická reakce katalyzovaná katalyzátorem kov- CeO_2 :



Palivový článek s katalyzátorem Pt- CeO_2 naopak pro methanol nevykazoval příliš dobrý měrný výkon, ale vykazoval dobrý měrný výkon při použití vodíku jako paliva článku. Toto je způsobeno tím že velké molekuly methanolu reagují se zlatem Au^{1+} migrovaným k povrchu vrstvy katalyzátoru – viz. Obr. 2 23,24. U platiny k takto výrazné migraci atomů platiny k povrchu nedochází. Velké molekuly methanolu do tenké vrstvy Pt- CeO_2 katalyzátoru neproniknou, a z tohoto důvodu reakce popsaná výše probíhá velmi zvolna. Při použití vodíku jako paliva probíhá v palivovém článku následující chemická reakce katalyzovaná katalyzátorem kov- CeO_2 :



Palivový článek Pt- CeO_2 pro použití vodíku jako paliva vykazoval výtečné proudové charakteristiky. To je způsobeno tím, že malé atomy vodíku snadno proniknou do vrstvy katalyzátoru, kde za přítomnosti iontů Pt^{+2} a Pt^{+4} reagují a uvolňují elektrony, tak jak je

popsáno v rovnici pro anodu. Atomy vodíku vznikají disociací molekul H_2 na povrchu katalyzátoru.

Katalyzátor dle vynálezu byl připraven následujícím způsobem. Naprašování tenkých vrstev CeO_2 a jejich průběžné dopování níže uvedeným kovem se provádělo známým způsobem, pomocí nereaktivního vysokofrekvenčního magnetronového naprašování, za použití magnetronu. Kov je kovem z následujícího seznamu: {Au, Pt, Pd, Sn, Ru, Ni}. Schéma uspořádání magnetronu je zobrazeno na Obr. 1.

Příklad provedení 1-3 : katalyzátor Au- CeO_2 .

Při naprašování materiálu Au- CeO_2 byly provedeny 3 příklady provedení. V prvním příkladu se naprašoval pouze CeO_2 , ve druhém a třetím příkladu provedení se provádělo dopování vrstev CeO_2 zlatem. Naprašování se provádělo z terče kruhového tvaru 10 o průměru 5.08 cm a vzdálenosti 90 mm od křemíkového substrátu 14 s výkonem magnetronu 80 W. Naprašování se provádělo při pokojové teplotě substrátu v argonové atmosféře. Tlak v komoře byl udržován konstantní na hodnotě 0.6 Pa. Tenké vrstvy katalyzátoru rostly rychlostí 1 nm / min. Naprašování za těchto podmínek se provádělo po dobu potřebnou k dosažení žádané tloušťky tenké vrstvy katalyzátoru. Tato doba byla obvykle 20-60 minut.

V příkladech provedení 2 a 3 byl na povrchu terče z CeO_2 položen drát ze zlata (Au) 12 o průměru 1 mm a délce 10 mm, který byl umístěn v radiálním směru. Při příkladu provedení č. 2 byl na terč položen pouze jeden výše popsáný Au drát. Při příkladu provedení č. 3, byly na terč položeny dva identické výše popsané dráty Au. Podmínky naprašování byly stejné jako v příkladu provedení č. 1.

Získané katalyzátory sestávající se z vrstev CeO_2 dopovaných zlatem z příkladu provedení 2 a 3 byly zkoumány různými měřicími technikami a byla vyhodnocena jejich katalytická aktivita v palivovém článku.

Morfologie povrchu a tloušťka výsledné tenké vrstvy katalyzátoru byla zkoumána pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Na Obr. 4 jsou zobrazeny tři pohledy na vrstvy katalyzátoru: Obr. 4c zobrazuje pohled na řez 41 tenkou vrstvou katalyzátoru získanou v příkladu provedení 3. Obr. 4b zobrazuje pohled shora 42 na stejnou vrstvu

katalyzátoru. Obr. 4a zobrazuje pohled shora 43 na vrstvu CeO_2 (bez dopování Au) z příkladu č. 1. Tloušťka vrstvy 41 změřená pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu je 65nm. Z pohledu 42 a je zřejmý polykrystalický charakter povrchu tenké vrstvy CeO_2 . Na povrchu katalyzátoru se vytvořily shluky atomů zlata 44, tak jak je zobrazeno na Obr. 2 23, 24. Tvorba shluků zlata je dána schopností atomů zlata rozptýlených uvnitř vrstvy CeO_2 migrovat směrem k povrchu.

Vlastnosti vytvořeného katalyzátoru Au- CeO_2 byly zkoumány metodou fotoelektronové spektroskopie a byla ověřena jeho aktivita v palivovém článku s použitím methanolu jako paliva. Jednalo se o tzv. přímý methanolvý palivový článek. Obr. 9 zobrazuje fotoelektronové spektrum XPS hladiny Au 4f pro katalyzátor Au- CeO_2 , měřené pro tři různé energie fotonů. Spektrum je tvořeno 3 dublety Au 4f_{5/2} – Au 4f_{7/2}, představujícími tři různé chemické stavy zlata - Au^0 , Au^+ a Au^{3+} .

Miniaturizovaný přímý palivový článek, na kterém byly ověřeny vlastnosti katalyzátoru Au- CeO_2 z příkladu č. 2 je zobrazen na Obr. 6. Jedná se palivový článek s obvykle používanou membránou Nafion 67 pro výměnu protonů (proton exchange – PEM palivový článek).

Anoda je zobrazena na 61 katoda na 62, přívod paliva na 63 a odvod přebytkového paliva 64. Přívod kyslíku 65 a odvod nespotřebovaného kyslíku a vodní páry 66. Katalyzátor anody Au- CeO_2 byl nanesen na mikroporézním GDL (Toray carbon paper, teflonated) tak aby byl v kontaktu s membránou 67. Šrouby uchycující anodu 61 a katodu 62 jsou odděleny izolantem 68. Obr. 6 zobrazuje pohled na článek z předu, membrána s katalyzátorem 67 je umístěna kolmo k rovině pohledu, ve vodorovném směru. Napětí a proud byly měřeny mezi 61 a 62. Příprava membrány Nafion 67 byla provedena standardním procesem: varem v peroxidu vodíku, ředění kyselině sírové a vodě. Katoda 62 palivového článku byla použita v běžném provedení, to jest Pt prášek na uhlíkovém nosiči, smíšený s roztokem Nafionu, byl nanesen na mikroporézním GDL (Toray carbon paper, teflonated). Obsah platiny na katalytické vrstvě anody byl $5\text{mg}/\text{cm}^2$.

Palivem článku byl methanol, s průtokem 30 ml/min, přiváděný k anodě 61. Ke katodě 62 byl přiváděn kyslík s průtokem 30 ml/min. Měření se provádělo při teplotě 23 stupňů Celsia, palivo i kyslík se přiváděl za atmosférického tlaku. Polarizační V-I

křivky zobrazující na ose x napětí, na levé ose y proud a na pravé ose y výstupní výkon palivového článku, jsou zobrazeny na Obr. 11. Křivka pro napětí je označena jako 110, křivka pro výkon článku je označena jako 120. Plocha katalyzátoru v palivovém článku byla 1 cm^2 . Maximální hustota výkonu 130 získaná tímto katalyzátorem byla $0,67 \text{ mW/cm}^2$.

Příklady provedení 4 a 5 : katalyzátor Pt-CeO₂.

Pro naprašování katalyzátoru Pt-CeO₂ byly provedeny 2 příklady. Naprašování se provádělo pomocí stejného magnetronu jako při příkladech 1*3. Podmínky naprašování byly rovněž identické jako ve výše popsaných příkladech 1*3. Při příkladu 4 byl na povrchu terče z CeO₂ 10 položen drát z platiny (Pt) 12 o průměru 0,5 mm a délce 10 mm, který byl umístěn v radiálním směru – viz obr 1b. Při příkladu č. 5 byly na terč položeny dva identické výše popsané dráty Pt.

Získané materiály sestávající se ze z vrstev CeO₂ dopovaných platinou byly opět zkoumány pomocí fotoemisní spektroskopie a byla vyhodnocena jejich katalytická aktivita v palivovém článku. Obr. 5 zobrazuje povrch katalyzátoru z příkladu č. 5, který je nanesen na mikroporézním GDL (Toray carbon paper, teflonated) palivového článku. Snímek byl získaný pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Atomy platiny, nebo jejich shluky, se na snímku povrchu katalytické vrstvy jeví jako tmavé oblasti 51 zobrazené na pozadí 52 oxidu ceru.

Obr. 10 zobrazuje fotoelektronové spektrum XPS pro katalyzátor Pt-CeO₂ měřené pro 3 různé energie fotonů a dva různé emisní úhly. Z analýzy spektra vyplývá, že atomy Pt⁺² se vyskytují pouze na povrchu tenké vrstvy Pt - CeO₂, zatímco uvnitř vrstvy se prakticky všechny atomy platiny vyskytují v iontové formě Pt⁺⁴.

Vlastnosti katalyzátoru z příkladu 4 a 5 v palivovém článku jsou následující. Podobně jako v příkladech 1*3 byl použit palivový článek s membránou pro výměnu protonů, zobrazený na Obr. 6. Jako palivo přiváděné k anodě 61 byl v tomto případě použit vodík, s průtokem 30.0 ml/min, kyslík přiváděný ke katodě 62 měl průtok 30.0 ml/min.

Polarizační V-I křivky popsané výše pro katalyzátor Pt-CeO₂ z příkladu č. 5 jsou zobrazeny na Obr. 8. Plocha katalyzátoru v palivovém článku byla 1 cm^2 . Křivka

pro výstupní napětí je označena jako 81, křivka pro výstupní výkon článku je označena jako 82. Maximální hustota výkonu získaná katalyzátorem z příkladu č. 5 byla 12.3 mW/cm^2 83. Obsah platiny na katalyzátoru byl přibližně $2.5 \times 10^{-4} \text{ mg/cm}^2$. Tato hodnota byla vypočtena z tloušťky vrstvy Pt-CeO₂ a její hustoty. Maximální výkon přepočtený na 1 mg platiny v katalyzátoru tak dosahoval hodnoty 70 W/mg(Pt).

Měření referenčních hodnot – experiment 6.

Pro získání referenčních hodnot byl na výše popsaném palivovém článku proveden experiment č. 6 s komerčně dostupnými katalyzátory PtRu na anodě (50%Pt, 50%Ru) a identickým Pt/C katalyzátorem na katodě jako v předchozích příkladech. Vyhodnocení aktivity tohoto katalyzátoru bylo provedeno za identických podmínek provozu palivového článku jako v příkladu provedení č. 5. Polarizační V-I křivky pro referenční katalyzátor PtRu z experimentu č. 6 jsou zobrazeny na Obr. 7. Maximální hustota výkonu 73 získaná tímto katalyzátorem byla 196 mW/cm^2 . Maximální výkon přepočtený na 1 mg platiny v katalyzátoru tak dosahoval hodnoty 39.2 mW/mg(Pt/Ru). Tato hodnota je typicky publikována pro palivové články s membránou pro výměnu protonů s použitím standardních katalyzátorů PtRu (anoda) a Pt/C (katoda). Tím byla ověřena správná, standardní funkce palivového článku.

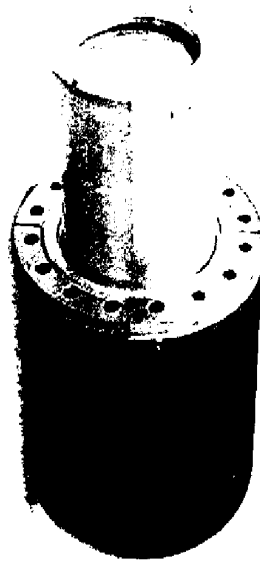
^{12'}
Příklady provedení vynálezu 2*5 prokázaly vysokou katalytickou aktivitu materiálů kov-CeO₂ v tenkých vrstvách, připravených výše uvedeným způsobem. Při použití v palivovém článku je měrný výkon nového Pt-CeO₂ katalyzátoru přepočtený na 1 mg Pt přibližně o 3 řády vyšší ve srovnání se známými katalyzátory. U vodíkových palivových článků se rovněž předpokládá dobrá tolerance těchto katalyzátorů vůči obsahu kyslíčnicku uhelnatého ve vodíku.

PATENTOVÉ NÁROKY

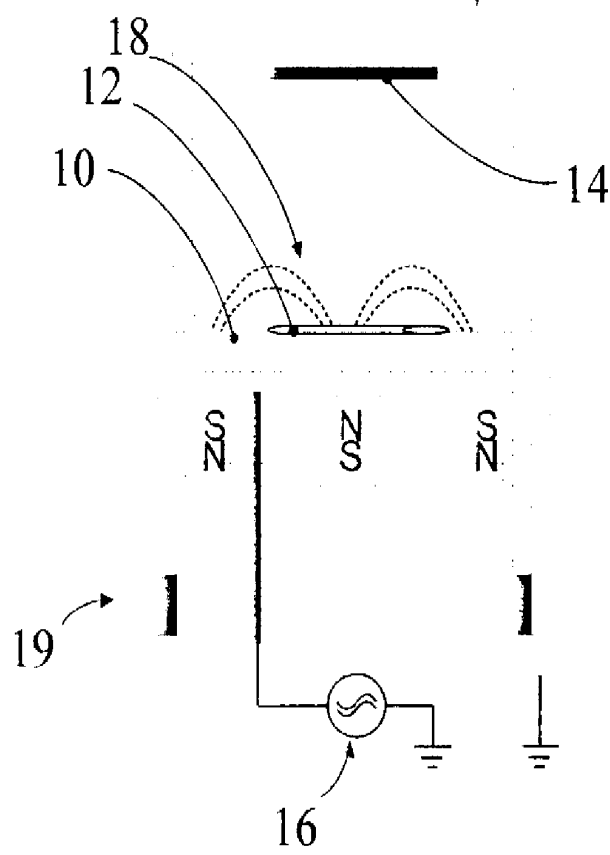
1. Způsob výroby katalyzátoru na bázi kov – CeO_2 pro použití zejména v palivových článcích, při výrobě vodíku reakcí vody a kyslíčnicku uhelnatého, při úpravě výfukových plynů spalovacích motorů a při katalýze jiných chemických reakcí, obsahující tenkou vrstvu oxidu ceru a nejméně jeden kov vybraný ze skupiny zlato, platina, palladium, cín, ruthenium a nikl,
v y z n a ě n ý t í m,
že katalyzátor se připraví pomocí vysokofrekvenčního naprašování z terče (10), který obsahuje oxid ceru a nejméně jeden kov, který je s výhodou ve formě objektu (12), vybraný ze skupiny zlato, platina, palladium, cín, ruthenium a nikl.
2. Způsob výroby katalyzátoru na bázi kov – CeO_2 pro použití zejména v palivových článcích, při výrobě vodíku reakcí vody a kyslíčnicku uhelnatého, při úpravě výfukových plynů spalovacích motorů a při katalýze jiných chemických reakcí, obsahující tenkou vrstvu oxidu ceru a nejméně jeden kov vybraný ze skupiny zlato, platina, palladium, cín, ruthenium a nikl,
v y z n a ě n ý t í m,
že katalyzátor se připraví pomocí vysokofrekvenčního naprašování z nejméně dvou terčů, kde první terč obsahuje oxid ceru a druhý terč obsahuje nejméně jeden kov vybraný ze skupiny zlato, platina, palladium, cín, ruthenium a nikl.
3. Katalyzátor připravený způsobem podle nároku 1 nebo 2,
v y z n a ě n ý t í m,
že obsahuje zlato ve formě kationtů Au^{+1} a Au^{+3} v koncentraci, která je v rozmezí od 25 % do 99 hmotnostních % vztaženo na celkovou hmotnost zlata v katalyzátoru.
4. Katalyzátor připravený způsobem podle nároku 1 nebo 2,
v y z n a ě n ý t í m,
že obsahuje zlato ve formě kationtů Au^{+1} a Au^{+3} v koncentraci, která je menší než 4

atomová %, vztaženo na celkový obsah atomů v katalyzátoru.

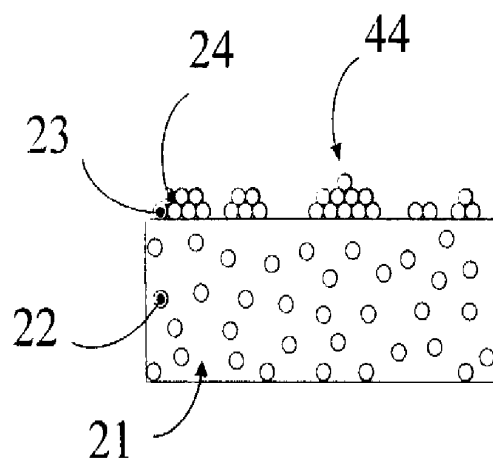
5. Katalyzátor podle nároku 3 nebo 4,
v y z n a č e n ý t í m,
že obsahuje zlato, jehož atomy vytváří na povrchu vrstvy (21) oxidu ceru sluky
(44) o velikosti 1 až 20 nm.
6. Katalyzátor připravený způsobem podle nároku 1 nebo 2,
v y z n a č e n ý t í m,
že obsahuje platinu ve formě kationtů Pt^{+2} a Pt^{+4} v koncentraci, která je v rozmezí
od 30 % do 100 ~~hmotnostních~~ %, vztaženo na celkovou hmotnost platiny v
katalyzátoru.
7. Katalyzátor připravený způsobem podle nároku 1 nebo 2,
v y z n a č e n ý t í m,
že obsahuje platinu ve formě kationtů Pt^{+2} a Pt^{+4} v koncentraci, která je menší než 4
atomová %, vztaženo na obsah všech atomů obsažených v katalyzátoru.



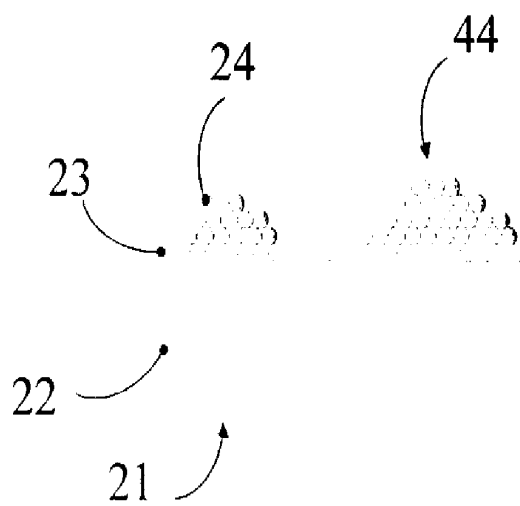
Obr.1a



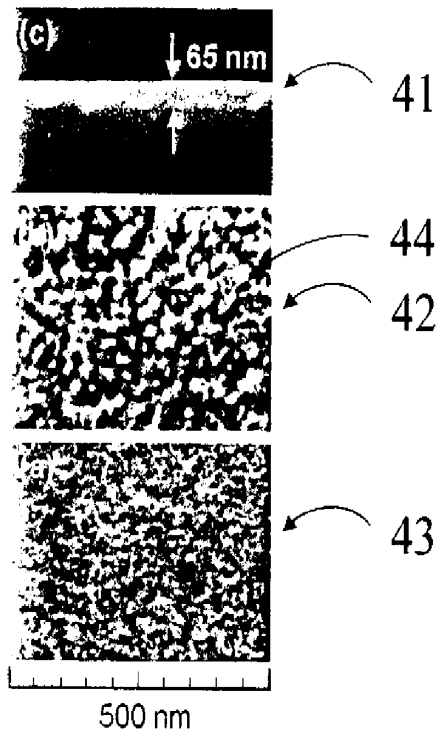
Obr.1b



Obr. 2



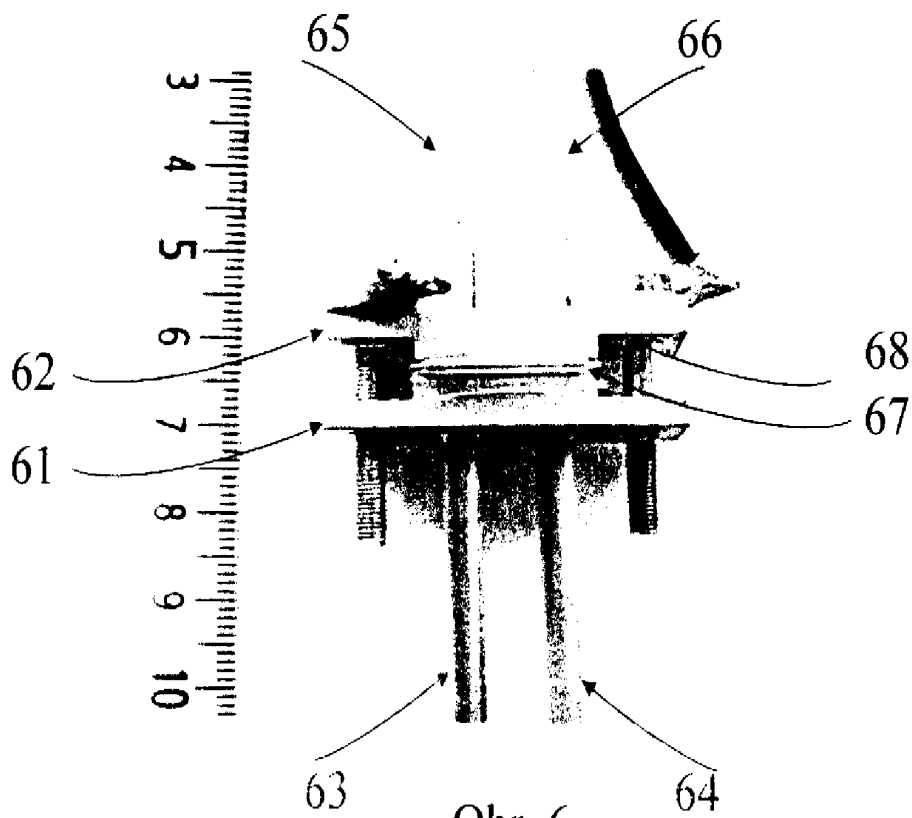
Obr. 3



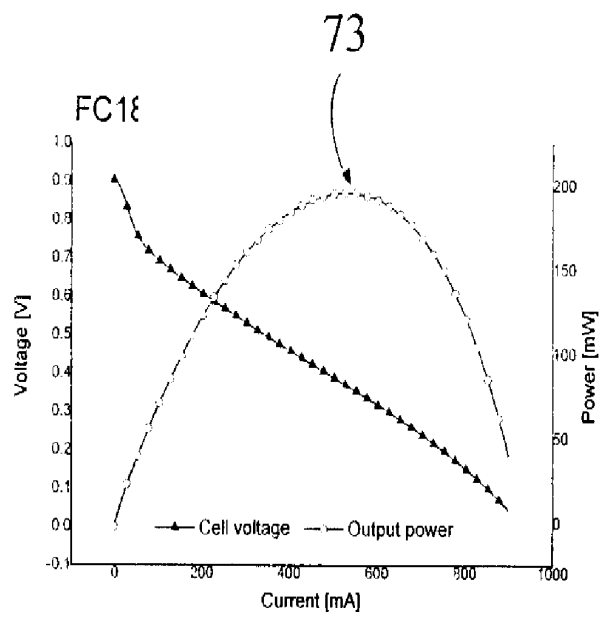
Obr. 4a, 4b, 4c



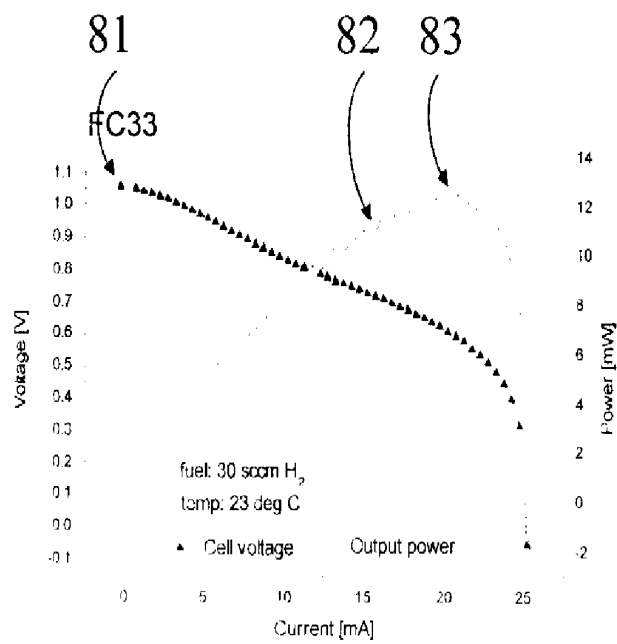
Obr. 5



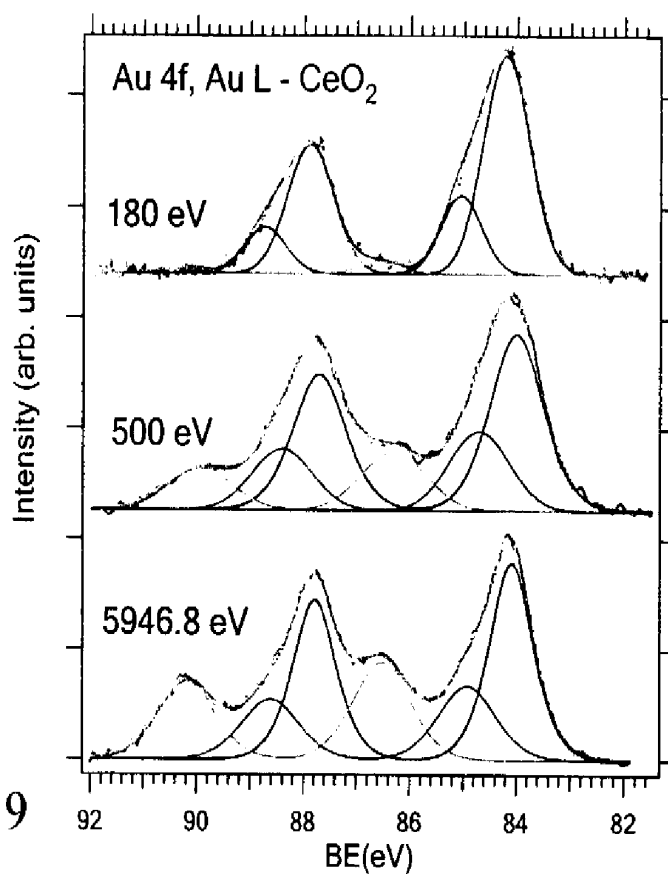
4/6



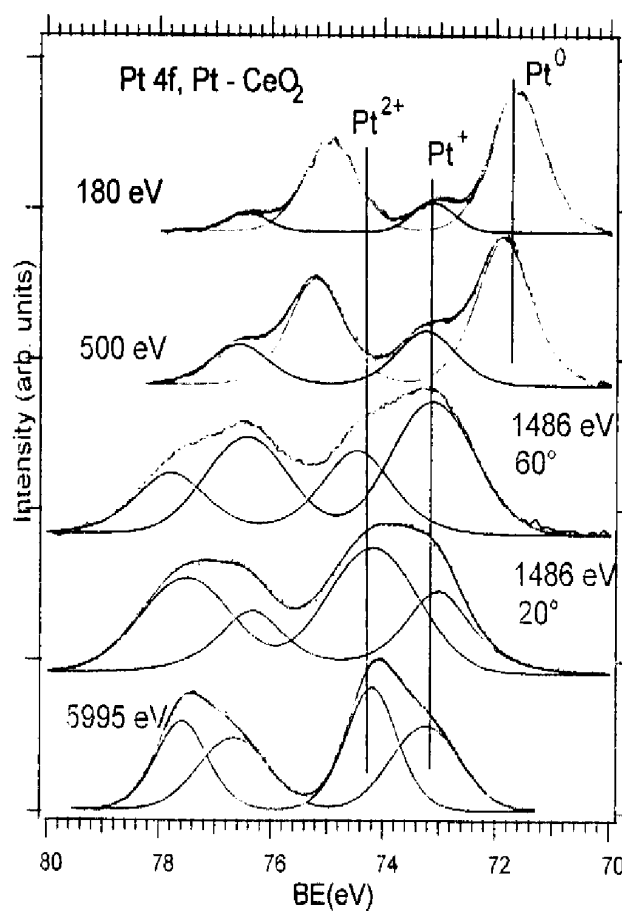
Obr. 7



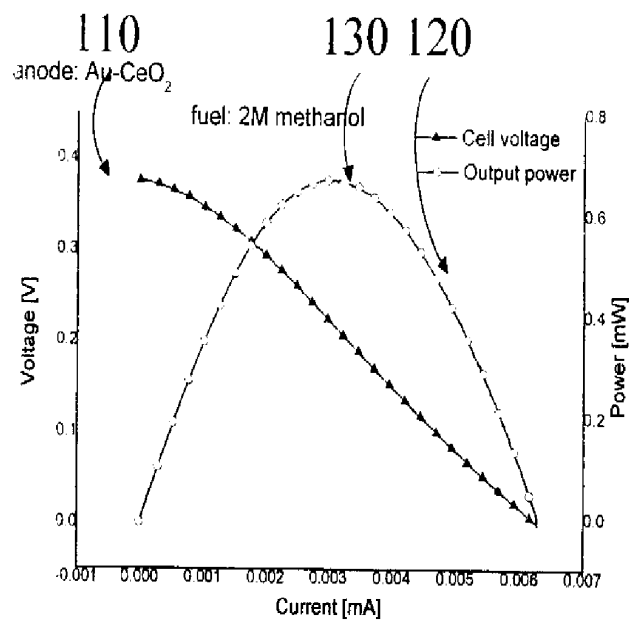
Obr. 8



Obr. 9



Obr. 10



Obr. 11