

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

28 682

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

H01M 8/10 (2006.01)
H01M 8/00 (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2015-31232**
(22) Přihlášeno: **19.06.2015**
(47) Zapsáno: **06.10.2015**

- (73) Majitel:
Vysoké učení technické v Brně, Brno, CZ
- (72) Původce:
Dr. techn. Ing. Mária Bendová, Brno - Ponava, CZ
doc. Ing. Jaromír Hubálek, Ph.D., Brno - Štýřice,
CZ
- (74) Zástupce:
Ing. Dobroslav Musil, patentová kancelář, Ing.
Dobroslav Musil, Zábrdovická 11, 615 00 Brno

- (54) Název užitého vzoru:
**Membrána pro senzor vodíku a senzor
vodíku osazený touto membránou, a
membrána pro PEM palivový článek a PEM
palivový článek osazený touto membránou**

CZ 28682 U1

Membrána pro senzor vodíku a senzor vodíku osazený touto membránou, a membrána pro PEM palivový článek a PEM palivový článek osazený touto membránou

Oblast techniky

5 Technické řešení se týká membrány pro senzor vodíku a senzoru vodíku osazeného touto membránou.

Kromě toho se technické řešení týká také membrány pro PEM (Proton-Exchange-Membrane) palivový článek a PEM palivového článku osazeného touto membránou.

Dosavadní stav techniky

10 Nevýhodou v současné době známých membrán senzorů vodíku je, že tyto membrány nejsou díky používaným materiálům samonosné, takže je vždy potřeba je kombinovat s dalšími vrstvami materiálu, jako např. kovovými mřížkami, apod. Tyto vrstvy pak sice mohou tvořit jednu z elektrod senzoru vodíku, avšak současně zvyšují celkovou tloušťku membrány a překrývají část její reakční plochy, čímž snižují rychlost odezvy senzoru a jeho citlivost.

15 Podobná situace je také u membrán PEM palivových článků, přičemž velká tloušťka membrány navíc snižuje rychlost přenosu protonů přes membránu.

Cílem technického řešení je tak navrhnout membránu pro senzor vodíku a membránu pro PEM palivový článek, která by odstranila nevýhody stavu techniky, především tím, že by byla samonosná a přitom dosahovala funkčních parametrů srovnatelných nebo dokonce vyšších než stávající membrány.

20 Kromě toho je cílem technického řešení navrhnout senzor vodíku a PEM palivový článek osazený touto membránou.

Podstata technického řešení

25 Cíle technického řešení se dosáhne membránou pro senzor vodíku, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje vrstvu porézní aluminy, na jejímž jednom povrchu je uložena vrstva elektricky vodivého materiálu, která z této strany uzavírá póry vrstvy porézní aluminy, a na jejímž opačném povrchu je uložena porézní vrstva kovového katalyzátoru rozkladu vodíku průchodná pro vodík a jeho radikály, přičemž v pórech vrstvy porézní aluminy je uložen alespoň jeden polymerní vodič protonů, který je s těmito vrstvami v kontaktu. Toto uspořádání poskytuje membráně, zejména díky přítomnosti pevné vrstvy porézní aluminy, samonosnost a umožňuje vytvářet 30 senzory vodíku s tloušťkou až o tři řády menší než je tloušťka stávajících senzorů, a to při dosažení srovnatelné či dokonce vyšší rychlosti odezvy a citlivosti.

35 Vrstva elektricky vodivého materiálu je s výhodou tvořena kovem ze skupiny zlato, stříbro, palladium, platina, rhodium, nebo je tvořena slitinou obsahující alespoň jeden kov z této skupiny, nebo obsahuje alespoň jeden kov z této skupiny, nebo slitinu alespoň jednoho kovu z této skupiny.

Porézní vrstva kovového katalyzátoru rozkladu vodíku je pak s výhodou tvořena kovem ze skupiny palladium, platina, nikl, nebo je tvořena slitinou obsahující alespoň jeden kov z této skupiny, nebo obsahuje alespoň jeden kov z této skupiny, nebo slitinu alespoň jednoho kovu z této skupiny.

40 Vhodným polymerním vodičem protonů je zejména polymerní vodič ze skupiny polymer na bázi polytetrafluorethylenu obsahující sulfonovou funkční skupinu, polymer na bázi polybenzimidazol, polymer na bázi kyseliny fosforečné, polyether ether keton.

45 Pro technické využití membrány podle technického řešení je výhodné, pokud jsou vrstva elektricky vodivého materiálu a porézní vrstva kovového katalyzátoru rozkladu vodíku každá opatřena alespoň jedním elektrickým kontaktem, např. zlatým nebo stříbrným.

Cíle technického řešení se dosáhne také senzorem vodíku, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje membránu podle technického řešení, k jejíž vrstvě elektricky vodivého materiálu a porézní vrstvě kovového katalyzátoru rozkladu vodíku je připojený elektrický obvod pro měření vodivosti nebo změny vodivosti membrány nebo její vrstvy porézní aluminy s polymerním vodičem protonů.

Kromě toho se cíle technického řešení dosáhne také membránou pro PEM palivový článek, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje vrstvu porézní aluminy, na jejímž jednom povrchu je uložena porézní vrstva elektricky vodivého katalyzátoru reakce radikálů vodíku a kyslíku, případně radikálů kyslíku, za vzniku molekul vody, a na jejímž opačném povrchu je uložena porézní vrstva kovového katalyzátoru rozkladu vodíku, přičemž v pórech vrstvy aluminy je uložen alespoň jeden polymerní vodič protonů, a membrána jako celek je prostupná pouze pro radikály vodíku.

Porézní vrstva elektricky vodivého katalyzátoru reakce radikálů vodíku a kyslíku za vzniku molekul vody je s výhodou tvořena platinou, slitinou platiny, nebo oxidem ceria, nebo obsahuje platinu, slitinu platiny, nebo oxid ceria.

Porézní vrstva kovového katalyzátoru rozkladu vodíku je pak s výhodou tvořena kovem ze skupiny palladium, platina, nikl, nebo je tvořena slitinou obsahující alespoň jeden kov z této skupiny, nebo obsahuje alespoň jeden kov z této skupiny, nebo slitinu alespoň jednoho kovu z této skupiny.

Vhodným polymerním vodičem protonů je zejména polymerní vodič ze skupiny polymer na bázi polytetrafluorethylenu obsahující sulfonovou funkční skupinu, polymer na bázi polybenzimidazolu, polymer na bázi kyseliny fosforečné, polyether ether keton.

Pro technické využití membrány podle technického řešení je výhodné, pokud jsou její porézní vrstva elektricky vodivého katalyzátoru reakce radikálů vodíku a kyslíku, případně radikálů kyslíku, za vzniku molekul vody a porézní vrstva kovového katalyzátoru rozkladu vodíku každá opatřena alespoň jedním elektrickým kontaktem, např. zlatým nebo stříbrným.

Cíle technického řešení se dále dosáhne PEM palivovým článkem, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje membránu podle technického řešení, přičemž k porézní vrstvě elektricky vodivého katalyzátoru reakce radikálů vodíku a kyslíku za vzniku molekul vody, a k porézní vrstvě kovového katalyzátoru rozkladu vodíku je připojený elektrický obvod nebo elektrické zařízení pro využití elektrického proudu získaného rozkladem vodíku.

Objasnění výkresu

Na přiloženém výkrese je na obr. 1 schematicky znázorněn pohled na jednu variantu membrány pro senzor vodíku podle vynálezu.

Příklady uskutečnění technického řešení

Membrána 1 pro senzor vodíku podle technického řešení obsahuje vrstvu 2 aluminy s póry 20, které prochází přes celou její tloušťku, a které jsou ve výhodné variantě provedení paralelní nebo v podstatě paralelní. Takovou vrstvu 2 porézní aluminy je přitom možné jednoduše připravit např. anodickou oxidací hliníkové vrstvy v elektrolytu (např. zředěné kyselině šťavelové, kyselině sírové, kyselině fosforečné, kyselině citrónové, apod.), přičemž vhodnou volbou elektrolytu a podmínek anodické oxidace je možné připravit vrstvu 2 porézní aluminy s požadovanými geometrickými parametry – vnitřním průměrem pórů 20, jejich vzájemnou vzdáleností, atd. Po vytvoření této vrstvy 2 se chemickým nebo elektrochemickým selektivním odleptáním odstraní bariéra, která po výrobě z jedné strany uzavírá její póry 20, čímž se tyto póry 20 otevrou a zprůchodní.

Na jednom povrchu vrstvy 2 porézní aluminy (ve variantě znázorněné na obr. 1 na jejím spodním povrchu) je uložena vrstva 3 elektricky vodivého materiálu, která z této strany uzavírá její póry 20, a která je neprostupná pro radikály vodíku (protony). Ve výhodné variantě provedení je tato vrstva 3 vytvořena ze zlata nebo slitiny zlata, avšak v dalších variantách provedení může být

vytvořená z libovolného jiného elektricky vodivého a s výhodou chemicky odolného materiálu, např. stříbra, palladia, platiny, rhodia, apod., případně ze slitiny obsahující alespoň jeden z nich. Tato vrstva 3 se na povrchu vrstvy 2 porézní aluminy s výhodou vytváří napařováním nebo napařováním.

- 5 Na opačném povrchu vrstvy 2 porézní aluminy je pak uložena porézní vrstva 4 kovového katalyzátoru rozkladu vodíku, která je prostupná pro vodík i jeho radikály a současně je vodivá pro elektrony. Ve výhodné variantě provedení je tato porézní vrstva 4 tvořená nebo obsahuje palladium a/nebo platinu a/nebo nikl, případně jiný známý kovový katalyzátor rozkladu vodíku (např. sloučeninu na bázi železa), případně je vytvořená nebo obsahuje slitinu alespoň jednoho z nich.
10 Tato porézní vrstva 4 se přitom na povrchu vrstvy 2 porézní aluminy s výhodou vytváří galvanickým nanášením, napařováním nebo napařováním.

- Póry 20 vrstvy 2 porézní aluminy jsou s výhodou kompletně vyplněny polymerním vodičem 5 protonů, který je současně nevodičem elektronů, jako např. polymerem na bázi polytetrafluorethylenu obsahujícím sulfonovou funkční skupinu (který je komerčně dostupný pod označením Nafion®), polymerem na bázi polybenzimidazolu, polymerem na bázi kyseliny fosforečné, polyether ether ketonem, případně kombinací nebo směsí alespoň dvou z nich. Tento materiál se přitom do pórů 20 vrstvy 2 porézní aluminy s výhodou deponuje elektrochemickou depozicí, případně depozicí z roztoku při působení tlaku, a je v kontaktu s vrstvou 3 elektricky vodivého materiálu a současně i s porézní vrstvy 4 kovového katalyzátoru rozkladu vodíku.

- 20 V neznázorněné variantě provedení nemusí být póry 20 vrstvy 2 porézní aluminy polymerním vodičem 5 protonů vyplněny kompletně, avšak musí být, např. tvarováním vrstvy 3 elektricky vodivého materiálu a/nebo porézní vrstvy 4 kovového katalyzátoru rozkladu vodíku, resp. jejich příslušného povrchu, zajištěn kontakt mezi vodičem protonů uloženým v pórech 20 a oběma těmito vrstvami 3, 4.

- 25 Výsledná membrána 1 je jako celek neprostupná pro vodík, radikály vodíku (protony) i pro kyslík.

- Senzor vodíku podle technického řešení je tvořen membránou 1 podle technického řešení, jejíž vrstva 3 elektricky vodivého materiálu a porézní vrstva 4 kovového katalyzátoru rozkladu vodíku jsou opatřeny neznázorněnými kontakty, s výhodou zlatými nebo stříbrnými. Tyto kontakty jsou
30 pak propojené nebo opatřené prostředky k propojení s neznázorněným známým elektrickým obvodem pro měření vodivosti nebo změny vodivosti membrány 1, resp. její vrstvy 2 porézní aluminy s polymerním vodičem 5 protonů.

- Tento senzor vodíku pak pracuje tak, že vodík, který se s ním dostane do kontaktu, se na vrstvě 4 kovového katalyzátoru štěpení vodíku membrány 1 katalyticky rozštěpí, přičemž vzniklé radikály (protony) proniknou přes tuto vrstvu 4 do pórů 20 vrstvy 2 porézní aluminy a změni vodivost
35 v nich uloženého polymerního vodiče 5 protonů. Tato změna je pak indikována, resp. zaznamenána elektrickým obvodem senzoru s příslušným měřicím zařízením.

- Výhodou membrány 1 podle technického řešení je, že jí její složení, zejména díky přítomnosti pevné vrstvy 2 porézní aluminy, poskytuje samonosnost, což umožňuje vytvořit senzor vodíku
40 s velmi malou tloušťkou, již cca kolem 1 μm (zatímco tloušťka v současné době používaných senzorů vodíku je přitom minimálně o tři řády vyšší – cca kolem 0,5 mm), a malou plochou (cca již kolem 100 μm^2), avšak při dosažení srovnatelné či dokonce vyšší rychlosti odezvy a citlivosti. Senzor vodíku osazený takovou membránou je pak možné (při použití dalších technologických kroků, vč. fotolitografie k definování plochy membrány) zabudovat nebo použít tam, kde by bylo
45 použití stávajících senzorů z prostorového hlediska obtížné či dokonce nemožné.

- Membrána 1 pro PEM palivový článek podle technického řešení je pak stejná jako membrána 1 pro senzor vodíku s tím rozdílem, že její vrstva 3 elektricky vodivého materiálu je vytvořená jako porézní, přičemž umožňuje průnik radikálů vodíku nebo molekul kyslíku, a současně z materiálu, který je katalyzátorem známé reakce radikálů vodíku a kyslíku za vzniku molekul vody. Takovým katalyzátorem je s výhodou platina nebo slitina platiny, případně oxid ceria. Tato vrstva se
50

na povrchu vrstvy 2 porézní aluminy s výhodou vytváří zejména naprašováním nebo napařováním.

Výsledná membrána 1 je jako celek prostupná pouze pro radikály vodíku (protony).

5 PEM palivový článek podle technického řešení je pak tvořen membránou 1 pro PEM palivový
 článek podle technického řešení, jejíž porézní vrstva 3 elektricky vodivého katalyzátoru reakce
 kyslíku a radikálů vodíku za vzniku vody a porézní vrstva 4 kovového katalyzátoru rozkladu
 vodíku jsou opatřeny kontakty, s výhodou zlatými nebo stříbrnými. Tyto kontakty jsou pak pro-
 10 spojené nebo opatřené prostředky k propojení s neznázorněným známým elektrickým obvodem
 nebo elektrickým zařízením pro získání a využití elektrického proudu získaného rozkladem vo-
 díku, kdy porézní vrstva 4 kovového katalyzátoru rozkladu vodíku slouží jako anoda, která od-
 vádí elektrony získané rozkladem vodíku do elektrického obvodu nebo zařízení, a porézní vrstva
 3 elektricky vodivého katalyzátoru reakce kyslíku a radikálů vodíku slouží jako katoda, na které
 dochází k redukci kyslíku z elektrického obvodu nebo zařízení přiváděnými elektrony a při kataly-
 zované reakci radikálů vodíků s kyslíkem, případně radikály kyslíku, k tvorbě vody.

15

NÁROKY NA OCHRANU

1. Membrána pro senzor vodíku, **vyznačující se tím**, že obsahuje vrstvu (2) porézní aluminy, na jejímž jednom povrchu je uložena vrstva (3) elektricky vodivého materiálu, která z této strany uzavírá póry (20) vrstvy (2) porézní aluminy a na jejímž opačném povrchu je uložena porézní vrstva (4) kovového katalyzátoru rozkladu vodíku průchodná pro vodík a jeho radikály, přičemž v pórech (20) vrstvy (2) porézní aluminy je uložen alespoň jeden polymerní vodič (5) protonů, který je v kontaktu s vrstvou (3) elektricky vodivého materiálu a s porézní vrstvou (4) kovového katalyzátoru rozkladu vodíku.
2. Membrána podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že vrstva (3) elektricky vodivého materiálu je tvořena kovem ze skupiny zlato, stříbro, palladium, platina, rhodium, nebo je tvořena slitinou obsahující alespoň jeden kov z této skupiny, nebo obsahuje alespoň jeden kov z této skupiny, nebo slitinu alespoň jednoho kovu z této skupiny.
3. Membrána podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že porézní vrstva (4) kovového katalyzátoru rozkladu vodíku je tvořena kovem ze skupiny palladium, platina, nikl, nebo je tvořena slitinou obsahující alespoň jeden kov z této skupiny, nebo obsahuje alespoň jeden kov z této skupiny, nebo slitinu alespoň jednoho kovu z této skupiny.
4. Membrána podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že polymerním vodičem (5) protonů je polymerní vodič ze skupiny polymer na bázi polytetrafluorethylenu obsahující sulfonovou funkční skupinu, polymer na bázi polybenzimidazolu, polymer na bázi kyseliny fosforečné, polyether ether keton.
- 35 5. Membrána podle libovolného z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že vrstva (3) elektricky vodivého materiálu a porézní vrstva (4) kovového katalyzátoru rozkladu vodíku jsou každá opatřena alespoň jedním elektrickým kontaktem.
6. Senzor vodíku, **vyznačující se tím**, že obsahuje membránu (1), která obsahuje vrstvu (2) porézní aluminy, na jejímž jednom povrchu je uložena vrstva (3) elektricky vodivého materiálu, která z této strany uzavírá póry (20) vrstvy (2) porézní aluminy a na jejímž opačném povrchu je uložena porézní vrstva (4) kovového katalyzátoru rozkladu vodíku průchodná pro vodík a jeho radikály, přičemž v pórech (20) vrstvy (2) porézní aluminy je uložen alespoň jeden polymerní vodič (5) protonů, který je v kontaktu s vrstvou (3) elektricky vodivého materiálu a s porézní vrstvou (4) kovového katalyzátoru rozkladu vodíku, přičemž k vrstvě (3) elektricky vodivého materiálu a k porézní vrstvě (4) kovového katalyzátoru rozkladu vodíku je připojený
- 40
- 45

elektrický obvod pro měření vodivosti nebo změny vodivosti membrány (1) nebo její vrstvy (2) porézní aluminy s polymerním vodičem (5) protonů.

7. Senzor vodíku podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že vrstva (3) elektricky vodivého materiálu je tvořena kovem ze skupiny zlato, stříbro, palladium, platina, rhodium, nebo je tvořena slitinou obsahující alespoň jeden kov z této skupiny, nebo obsahuje alespoň jeden kov z této skupiny, nebo slitinu alespoň jednoho kovu z této skupiny.

8. Senzor vodíku podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že porézní vrstva (4) kovového katalyzátoru rozkladu vodíku je tvořena kovem ze skupiny palladium, platina, nikl, nebo je tvořena slitinou obsahující alespoň jeden kov z této skupiny, nebo obsahuje alespoň jeden kov z této skupiny, nebo slitinu alespoň jednoho kovu z této skupiny.

9. Senzor vodíku podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že polymerním vodičem (5) protonů je polymerní vodič ze skupiny polymer na bázi polytetrafluorethylenu obsahující sulfonovou funkční skupinu, polymer na bázi polybenzimidazolu, polymer na bázi kyseliny fosforečné, polyether ether keton.

10. Membrána pro PEM palivový článek, **vyznačující se tím**, že obsahuje vrstvu (2) porézní aluminy, na jejímž jednom povrchu je uložena porézní vrstva (3) elektricky vodivého katalyzátoru reakce radikálů vodíku a kyslíku za vzniku molekul vody, a na jejímž opačném povrchu je uložena porézní vrstva (4) kovového katalyzátoru rozkladu vodíku, přičemž v pórech (20) vrstvy (2) aluminy, je uložena alespoň jeden polymerní vodič (5) protonů, který je v kontaktu s vrstvou (3) elektricky vodivého materiálu a s porézní vrstvou (4) kovového katalyzátoru rozkladu vodíku, a membrána (1) jako celek je prostupná pouze pro radikály vodíku.

11. Membrána podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že porézní vrstva (3) elektricky vodivého katalyzátoru reakce radikálů vodíku a kyslíku za vzniku molekul vody je tvořena platinou, slitinou platiny, nebo oxidem ceria, nebo obsahuje platinu, slitinu platiny, nebo oxid ceria.

12. Membrána podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že porézní vrstva (4) kovového katalyzátoru rozkladu vodíku je tvořena kovem ze skupiny palladium, platina, nikl, nebo je tvořena slitinou obsahující alespoň jeden kov z této skupiny, nebo obsahuje alespoň jeden kov z této skupiny, nebo slitinu alespoň jednoho kovu z této skupiny.

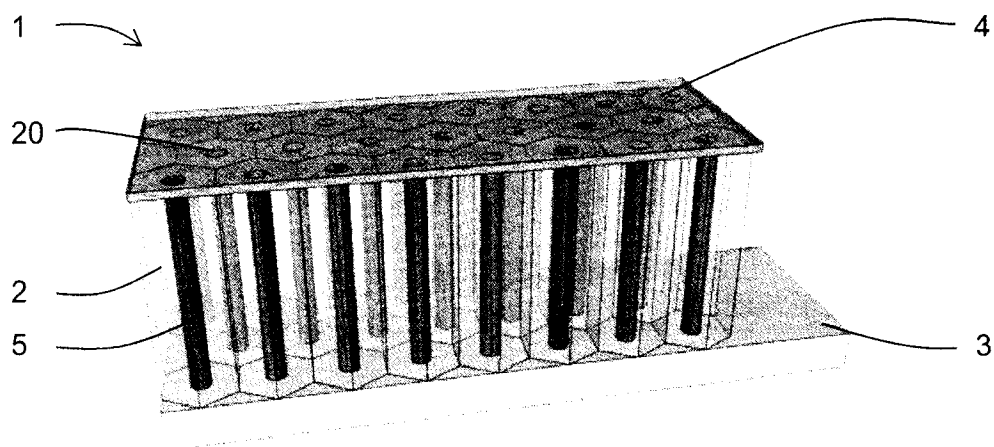
13. Membrána podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že polymerním vodičem (5) protonů je polymerní vodič ze skupiny polymer na bázi polytetrafluorethylenu obsahující sulfonovou funkční skupinu, polymer na bázi polybenzimidazolu, polymer na bázi kyseliny fosforečné, polyether ether keton.

14. Membrána podle libovolného z nároků 10 až 12, **vyznačující se tím**, že porézní vrstva (3) elektricky vodivého katalyzátoru reakce radikálů vodíku a kyslíku za vzniku molekul vody a porézní vrstva (4) kovového katalyzátoru rozkladu vodíku jsou každá opatřena alespoň jedním elektrickým kontaktem.

15. PEM palivový článek, **vyznačující se tím**, že obsahuje membránu (1), která obsahuje vrstvu (2) porézní aluminy, na jejímž jednom povrchu je uložena porézní vrstva (3) elektricky vodivého katalyzátoru reakce radikálů vodíku a kyslíku za vzniku molekul vody, a na jejímž opačném povrchu je uložena porézní vrstva (4) kovového katalyzátoru rozkladu vodíku, přičemž v pórech (20) vrstvy (2) aluminy, je uložena alespoň jeden polymerní vodič (5) protonů, který je v kontaktu s vrstvou (3) elektricky vodivého materiálu a s porézní vrstvou (4) kovového katalyzátoru rozkladu vodíku, a membrána (1) jako celek je prostupná pouze pro radikály vodíku, přičemž k porézní vrstvě (3) elektricky vodivého katalyzátoru reakce radikálů vodíku a kyslíku za vzniku molekul vody a k porézní vrstvě (4) kovového katalyzátoru rozkladu vodíku je připojený elektrický obvod nebo elektrické zařízení pro využití elektrického proudu získaného rozkladem vodíku.

16. PEM palivový článek podle nároku 15, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že porézní vrstva (3) elektricky vodivého katalyzátoru reakce radikálů vodíku a kyslíku za vzniku molekul vody je tvořena platinou, slitinou platiny, nebo oxidem ceria, nebo obsahuje platinu, slitinu platiny nebo oxid ceria.
- 5 17. PEM palivový článek podle nároku 15, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že porézní vrstva (4) kovového katalyzátoru rozkladu vodíku je tvořena kovem ze skupiny palladium, platina, nikl, nebo je tvořena slitinou obsahující alespoň jeden kov z této skupiny, nebo obsahuje alespoň jeden kov z této skupiny, nebo slitinu alespoň jednoho kovu z této skupiny.
- 10 18. PEM palivový článek podle nároku 15, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že polymerním vodičem (5) protonů je polymerní vodič ze skupiny polymer na bázi polytetrafluorethylenu obsahující sulfonovou funkční skupinu, polymer na bázi polybenzimidazolu, polymer na bázi kyseliny fosforečné, polyether ether keton.

1 výkres



Obr. 1

Konec dokumentu