



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

252980
(11) (B1)

(22) Prihlášené 19 12 85
(21) (PV 9505-85)

(40) Zverejnené 12 03 87

(45) Vydané 15 10 88

(51) Int. Cl.⁴
H 01 M 6/18
H 01 M 10/39

(75)

Autor vynálezu

TRNOVCOVÁ VIERA ing. CSc., BRATISLAVA (ČSSR),
SOBOLEV BORIS PAVLOVIČ DrSc., FEDOROV PAVEL PAVLOVIČ CSc.,
MOSKVA (SSSR), MARIANI EMIL ing. DrSc., BRATISLAVA (ČSSR)

(54) Tuhý elektrolyt

1

Účelom tuhého elektrolytu je jeho použitie v širokom rozsahu pracovných teplôt pri zníženej ekonomickej a technologickej náročnosti prípravy. Uvedený účel sa dosiahne použitím fluoridu prvku vzácnych zemín ortorombickou štruktúrou fluoridu ytritého ako tuhého elektrolytu. Tuhý elektrolyt má pri 300 °C aniónovú vodivosť fluoridovými iónmi 10^{-3} až 10^{-2} S · m⁻¹, rozsah pracovných teplôt je 160 až 1 050 °C a teplota tavenia je nižšia ako 1 200 °C. Tuhý elektrolyt možno použiť v chemických senzoroch plynov a prímiesí, v galvanických článkoch, v rezervných zdrojoch energie a v miniatúrnych vysokokapacitných kondenzátoroch, s využitím v chemickom a elektrotechnickom priemysle, jadrovej energetike, výpočtovej technike a v ekologických kontrolných systémoch.

2

Vynález sa týka tuhého elektrolytu s aniónovou vodivosťou fluoridovými iónmi.

Doteraz najpoužívanější tuhý elektrolyt s aniónovou vodivosťou je stabilizovaný oxid zirkoničitý s fluoritovou štruktúrou. Nevýhodou tohto tuhého elektrolytu je jeho nízka merná iónová vodivosť a vysoká teplota tavenia, vyše 2 500 °C, ktorá značne sťažuje jeho prípravu vo forme monokryštálov, keramik s vysokou hustotou a tenkých napařovaných vrstiev. Pre praktické účely sa pripravuje výhradne vo forme keramik syntetizovaných pri vysokých teplotách. V prípade senzorov plynov je často nutné používať monokryštalické tuhé elektrolyty, ktoré majú podstatne nižšiu permeabilitu pre plyn. Ako monokryštalický tuhý elektrolyt s aniónovou vodivosťou sa dosiaľ priemyselne vyrába iba heterovalentný tuhý 1% roztok fluoridu európnateho vo fluoride lantanit, ktorý má tysonitovú štruktúru. Nevýhodou tohto elektrolytu je jeho vysoká teplota tavenia, 1 500 °C, a tým náročná technológia prípravy. Vyhľadávanie aniónových vodičov s nižšími teplotami tavenia viedlo k skupine tuhých elektrolytov na báze fluoridu olovnateho, fluoridu cínateho a fluoridu bizmutitého so štruktúrou blízkou fluoritovej. Nevýhodou tejto skupiny tuhých elektrolytov je malý teplotný rozsah ich chemickej stability, nízke rozkladné napätie a silná korózia elektródových materiálov. Preto táto skupina tuhých elektrolytov má iba obmedzené použitie.

Uvedené nedostatky v podstatnej miere odstraňuje tuhý elektrolyt podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v použití fluoridu prvku vzácnych zemín s ortorombickou štruktúrou fluoridu ytřitého ako tuhého elektrolytu.

Použitie fluoridu prvku vzácnych zemín s ortorombickou štruktúrou fluoridu ytřitého ako tuhého elektrolytu je založené na zistení javu jeho rýchlej aniónovej vodivosti fluoridovými iónmi. V závislosti od druhu použitého fluoridu tuhý elektrolyt dosahuje pri 300 °C mernú iónovú vodivosť 10^{-3} až 10^{-2} S · m⁻¹ pri zanedbateľnej elektrónovej vodivosti. Rýchla iónová vodivosť tuhého elektrolytu súvisí s jeho atomárnou štruktúrou, ktorá obsahuje štruktúrne neekvivalentné fluoridové polohy, a so Schottkyho typom vlastných porúch, ktoré umožňujú rýchly transport jednomocných, dobre polarizovateľných, malých fluoridových iónov vakantným mechanizmom. Rýchla aniónová vodivosť a dobrá chemická stabilita tuhého elektrolytu umožňujú jeho priemyselné využitie v rozsahu teplôt 160 až 1 050 °C. Tuhý

elektrolyt má teplotu tavenia nižšiu ako 1 180 °C, čo značne znižuje technologickú náročnosť prípravy v monokryštalickej aj tenkovrstvovej forme.

Výhodou tuhého elektrolytu je, že súčasne spĺňa aj požiadavku rýchlej iónovej vodivosti a chemickej stability v širokom rozsahu teplôt aj požiadavku teploty tavenia nižšej ako 1 200 °C.

Príklad 1

Tuhý elektrolyt z monokryštálu fluoridu ytřitého s ortorombickou štruktúrou, pripravený Bridgmanovou metódou vo fluoridačnej atmosfére tvorenej produktami pyrolýzy teflónu, má mernú aniónovú vodivosť pri 300 °C rovnú $1 \cdot 10^{-3}$ S · m⁻¹, teda vhodnú pre priemyselné využitie. Jeho teplota tavenia je 1 143 °C. Aniónová vodivosť a chemická stabilita fluoridu ytřitého s ortorombickou štruktúrou umožňujú jeho použitie ako tuhého elektrolytu v rozsahu teplôt 160 až 1 050 °C.

Príklad 2

Tuhý elektrolyt z monokryštálu fluoridu terbitého s ortorombickou štruktúrou fluoridu ytřitého, pripravený Bridgmanovou metódou vo fluoridačnej atmosfére tvorenej produktami pyrolýzy teflónu, má mernú aniónovú vodivosť pri 300 °C rovnú $6 \cdot 10^{-3}$ S · m⁻¹ a teplotu tavenia 1 177 °C. Tento tuhý elektrolyt možno použiť v rozsahu teplôt 120 až 1 100 °C.

Príklad 3

Tuhý elektrolyt z monokryštálu fluoridu holmitého s ortorombickou štruktúrou fluoridu ytřitého, pripravený Bridgmanovou metódou vo fluoridačnej atmosfére tvorenej produktami pyrolýzy teflónu, má mernú aniónovú vodivosť pri 300 °C rovnú $4 \cdot 10^{-3}$ S · m⁻¹ a teplotu tavenia 1 143 °C. Tento tuhý elektrolyt možno použiť v rozsahu teplôt 150 až 1 100 °C.

Tuhý elektrolyt je vhodný na priemyselnú výrobu kryštalických elektrochemických membrán pre chemické senzory plynov a prímiesí, s použitím v chemickom a elektro-technickom priemysle, v jadrovej energetike a v ekologických kontrolných systémoch, a na priemyselnú výrobu tenkovrstvových dielektrík pre vysokokapacitné miniatúrne kondenzátory a rezervné zdroje energie, s použitím v mikroelektronike a výpočtovej technike.

PREDMET VYNÁLEZU

Použitie fluoridu prvku vzácnych zemín s ortorombickou štruktúrou fluoridu ytřitého ako tuhého elektrolytu.