

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **238086**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **412130**

(51) Int.Cl.
H01M 8/1253 (2016.01)

(22) Data zgłoszenia: **27.04.2015**

(54) **Sposób wytwarzania materiału elektrolitowego do ogniw paliwowych typu IT-SOFC**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
07.11.2016 BUP 23/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
05.07.2021 WUP 14/21

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**TOMASZ BRYLEWSKI, Kraków, PL
KATARZYNA OBAL, Brzesko, PL
JAN WYRWA, Bochnia, PL
MIECZYSLAW REKAS, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Maciej Magoński

PL 238086 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania materiału elektrolitowego, znajdującego zastosowanie w konstrukcji średnitemperaturowych ogniw paliwowych typu IT-SOFC (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell) na suporcie anodowym.

Ogniwo paliwowe to urządzenie elektrochemiczne, które bezpośrednio przekształca energię chemiczną, uwolnioną w wyniku utleniania paliwa gazowego, w energię elektryczną oraz ciepło, a jego sprawność energetyczna sięga 70%. Pojedyncza cела ogniwa zbudowana jest z anody oraz katody, które rozdzielone są materiałem przewodzącym jony zwanym elektrolitem. Elektrolit jest tak istotnym elementem, że zazwyczaj względem niego dobierane są materiały na pozostałe komponenty ogniwa. W ogniwie typu SOFC materiałem najczęściej stosowanym na anody jest porowaty cermet typu Ni/YSZ, gdzie YSZ – oznacza tlenek ZrO_2 stabilizowany Y_2O_3 , katodę stanowi perowskit $LaSrMnO_3$, a elektrolitem jest zestalony, nieporowaty YSZ.

Zadaniem elektrolitu jest transportowanie jonów tlenowych od katody do anody, natomiast elektrony, biorące udział w reakcjach elektrochemicznych zachodzących na katodzie i anodzie, przepływają przez zewnętrzny obwód elektryczny. Elektrolit musi być gazoszczelny, gdyż oddziela paliwo od utleniacza. Z tego też względu materiał elektrolitowy musi być chemicznie stabilny, zarówno w atmosferze utleniającej, jak i redukcyjnej. Powinien on także posiadać, w szerokim zakresie ciśnień parcyjnych tlenu, możliwie jak najwyższe przewodnictwo jonowe, przy jak najniższym przewodnictwie elektronowym.

W ogniwie typu SOFC powszechnie stosowanym materiałem elektrolitowym jest całkowicie stabilizowany ditlenek cyrkonu o strukturze regularnej C-YSZ (Cubic Yttrium Stabilized Zirconia), zawierający 8% molowych Y_2O_3 . Materiał ten charakteryzuje się wysokim przewodnictwem jonowym oraz wysoką stabilnością chemiczną w kontakcie z materiałami elektrodowymi. Jednak rozpowszechnienie na szeroką skalę ogniw z tego typu elektrolitem nie nastąpiło, gdyż barierą okazały się: stosunkowo niska wytrzymałość mechaniczna i słaba odporność na szoki termiczne materiału elektrolitowego oraz konieczność pracy w zbyt wysokim zakresie temperatury od 900 do 1200°C.

W ogniwie typu IT-SOFC, pracującym w zakresie temperatur 600–800°C, dotychczasowy elektrolit C-YSZ zastąpiono elektrolitem wykonanym z częściowo stabilizowanego ditlenku cyrkonu o strukturze tetragonalnej 3Y-TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals), zawierającego 3% molowe Y_2O_3 .

W publikacji Bućko M., Zych Ł., Haberk K. „Hydrotermalna preparatyka proszków ZrO_2 – przykłady wykorzystania w technologii ceramiki”, Materiały Ceramiczne, nr 2/2002, str. 46–52, opisano hydrotermalną metodę otrzymywania proszków manometrycznych, w którym żel, uzyskany przez współstrącanie amoniakiem soli $ZrOCl_2$ i YCl_3 , umieszczono w autoklawie w zawiesinie wody destylowanej i przetrzymywano w temperaturze 240°C przez 4 godziny.

Natomiast w publikacji Kluczowski R. i Śliwa R. „Technologia wytwarzania materiałów przeznaczonych na elektrolity jonowe stałotlenkowych ogniw paliwowych”, Inżynieria Materiałowa, nr 6/2007, str. 925–929 przedstawiono sposób wytwarzania nanoproszku 6Sc-3-YSZ metodą współstrącania i obróbki hydrotermalnej oraz wytworzenie cienkiej warstwy elektrolitu metodą sitodruku na anodowym podłożu z tlenku niklu. Współstrącanie dokonywano poprzez wkroplenie roztworu $ZrOCl_2$, YCl_3 i $ScCl_3$ o stężeniu 2,1 mol/dm³ do roztworu amoniaku, a po wymieszaniu otrzymaną zawiesinę żelu odfiltrowano i przemywano do zaniku jonów Cl⁻. Odfiltrowany żel poddano obróbce hydrotermalnej w autoklawie przez okres 4 godzin w temperaturze 200°C, a następnie zawiesinę podsuszone i dodano bezwodnego alkoholu etylowego, próbkę dokładnie wymieszano, a następnie podsuszone do zawartości wilgoci 50%, przy czym zabieg ten powtarzano 4-krotnie. W ostatnim etapie proszek wysuszone i zabezpieczono przed wilgocią.

Celem wynalazku jest otrzymanie materiału elektrolitowego, zapewniającego wyższe przewodnictwo elektryczne.

Sposób wytwarzania materiału elektrolitowego do ogniw paliwowych typu IT-SOFC, według wynalazku, polegający na przygotowaniu proszku tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru 3-YSZ na drodze współstrącania i obróbki hydrotermalnej, charakteryzuje się tym, że proszek ten wprowadza się do roztworu azotanu (V) glinu, a uzyskaną zawiesinę wygrzewa się w temperaturze 500–700°C. Następnie poddaje się ją prasowaniu izostatycznemu pod ciśnieniem 200–300 MPa uzyskując wypraskę, którą z kolei poddaje się spiekaniu w powietrzu w temperaturze 1450–1550°C przez okres 1–3 godzin.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymanie gęstego materiału elektrolitowego do ogniw IT-SOFC w układzie 3Y-TZP/Al₂O₃, który wykazuje zdecydowanie wyższe przewodnictwo elektryczne w porównaniu do niemodyfikowanego elektrolitu 3Y-TZP.

Wynalazek został bliżej wyjaśniony w przykładzie wykonania. Pomiary przewodnictwa elektrycznego wykonano metodą spektroskopii impedancyjnej, a wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli.

Proszek ditlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru w ilości 3% molowych (3-YSZ) otrzymano metodą współstrącenia i obróbki hydrotermalnej. Żel, otrzymany przez współstrącenie 25% wodnym roztworem amoniaku NH₃ soli tlenochlorku cyrkonu ZrOCl₂ o stężeniu 1,53 mol/dm³ oraz chlorku itru YCl₃ o stężeniu 0,684 mol/dm³, umieszczono w autoklawie i przetrzymywano w temperaturze 240°C przez okres 2 godzin. W autoklawie żel był w zawieszinie wody destylowanej i w tych warunkach krystalizował. Mieszaninę tlenku cyrkonu i tlenku itru w postaci uwodnionych związków przemyto wodą destylowaną i roztworem alkoholu izopropylenowego na lejku Büchnera. Otrzymany osad wysuszone i zmieszano w młynie mieszadłowym, a następnie poddano impregnacji. W tym celu proszek umieszczono w naczyniu, do którego wprowadzono roztwór alkoholowy azotanu (V) glinu Al(NO₃)₃ o stężeniu 0,0816 mol/dm³ w przeliczeniu na 20 g proszku 3-YSZ. Zawiesinę wygrzewano w powietrzu w temperaturze 500°C przez godzinę, a następnie poddano ją prasowaniu izostatycznemu na zimno pod ciśnieniem 250 MPa uzyskując wypraskę, którą z kolei poddano spiekaniu w atmosferze powietrza w temperaturze 1500°C przez okres 2 godzin. Powyższym sposobem otrzymano materiał elektrolitowy, który stanowi częściowo stabilizowany ditlenek cyrkonu o strukturze tetragonalnej 3Y-TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals), zawierający 3% molowe Y₂O₃ oraz dodatek 0,5% molowych Al₂O₃ (3Y-TZP/0,5% mol. Al₂O₃) przeznaczony dla ogniwa pracującego w temperaturze 600°C.

T a b e l a

Rodzaj badanego materiału	Przewodnictwo elektryczne [S/cm]	
	wnętrza ziaren	granic międzyziarnowych
3Y-TZP	$7,35 \cdot 10^{-5}$	$3,31 \cdot 10^{-5}$
3Y-TZP/0,5%mol.Al ₂ O ₃	0,010	0,0017

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania materiału elektrolitowego do ogniw paliwowych typu IT-SOFC polegający na przygotowaniu proszku tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru 3-YSZ na drodze współstrącenia i obróbki hydrotermalnej, **znamienny tym**, że proszek ten wprowadza się do roztworu azotanu (V) glinu, a uzyskaną zawiesinę wygrzewa się w temperaturze 500–700°C, a następnie poddaje się ją prasowaniu izostatycznemu pod ciśnieniem 200–300 MPa uzyskując wypraskę, którą z kolei poddaje się spiekaniu w powietrzu w temperaturze 1450–1550°C przez okres 1–3 godzin.