



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2008134995/07, 29.08.2008**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.08.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
31.08.2007 DK PA200701246(43) Дата публикации заявки: **10.03.2010** Бюл. № 7(45) Опубликовано: **20.04.2013** Бюл. № 11(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **US 20040018409 A1 29.01.2004. US 4849254**
A 18.07.1989. RU 2125324 C1 20.01.1999. RU
2236722 C1 20.09.2004.

Адрес для переписки:

**105064, Москва, а/я 88, ООО "КВАШНИН,
САПЕЛЬНИКОВ И ПАРТНЕРЫ", пат.пов.
В.П.Квашнину, рег.№ 4**

(72) Автор(ы):

**БЛЕННОВ Петер (SE),
МОГЕНСЕН Могенс (DK),
ХАНСЕН Кент Каммер (DK)**

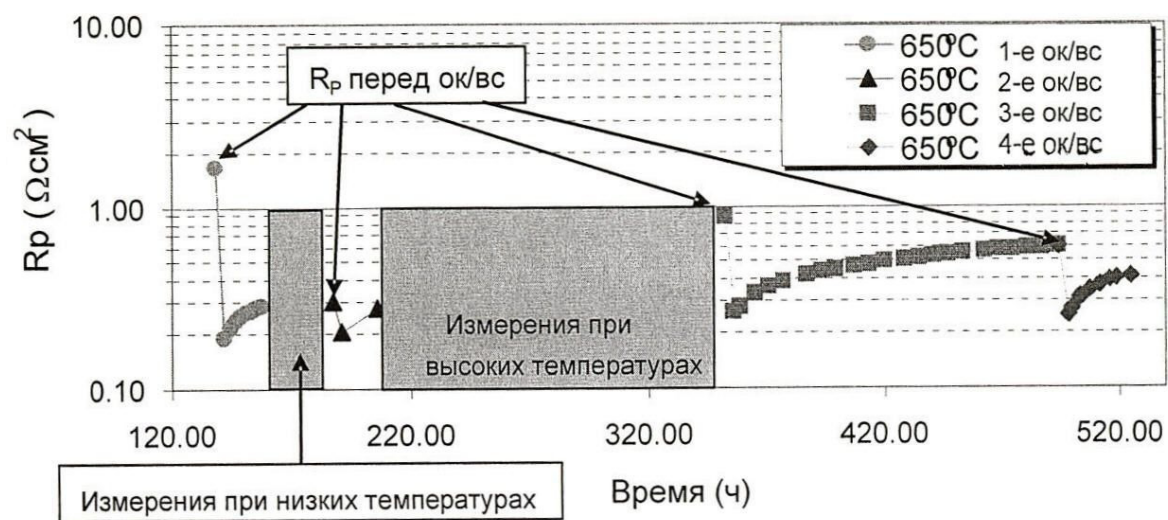
(73) Патентообладатель(и):

**ДАНМАРКС ТЕКНИСКЕ
УНИВЕРСИТЕТ (DK)****(54) КЕРАМИЧЕСКАЯ АНОДНАЯ СТРУКТУРА (ЕЕ ВАРИАНТЫ) И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области электрохимии. Получение керамической анодной структуры включает стадии: (а) получение суспензии диспергированием порошка электропроводной фазы (легированный ниобием титанат стронция, легированный ванадием титанат стронция, легированный танталом титанат стронция и их смесь) и добавление связующего вещества в дисперсию; (в) спекание суспензии со стадии (а); (с) получение раствора предшественника

двуокиси церия, где раствор содержит растворитель и поверхностно-активное вещество; d) пропитка полученной спеченной структуры со стадии (b) раствором предшественника со стадии (с); (е) обжиг полученной структуры со стадии (d), и (f) проведение стадий (d)-(е), по крайней мере, один раз. Изобретение позволяет получить более устойчивую к изменениям окружающей атмосферы анодную структуру. 5 н. и 15 з.п. ф-лы, 2 табл., 5 ил.



ФИГ. 2

RU 2 4 7 9 8 9 3 C 2

RU 2 4 7 9 8 9 3 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

H01M 8/10 (2006.01)**H01M 4/88** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2008134995/07, 29.08.2008**(24) Effective date for property rights:
29.08.2008

Priority:

(30) Convention priority:
31.08.2007 DK PA200701246(43) Application published: **10.03.2010 Bull. 7**(45) Date of publication: **20.04.2013 Bull. 11**

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, OOO "KVASHNIN,
SAPEL'NIKOV I PARTNER", pat.pov.
V.P.Kvashninu, reg. № 4**

(72) Inventor(s):

**BLENNOV Peter (SE),
MOGENSEN Mogens (DK),
KhANSEN Kent Kammer (DK)**

(73) Proprietor(s):

DANMARKS TEKNISKE UNIVERSITET (DK)**(54) CERAMIC ANODE STRUCTURE (ITS VERSIONS) AND ITS APPLICATION**

(57) Abstract:

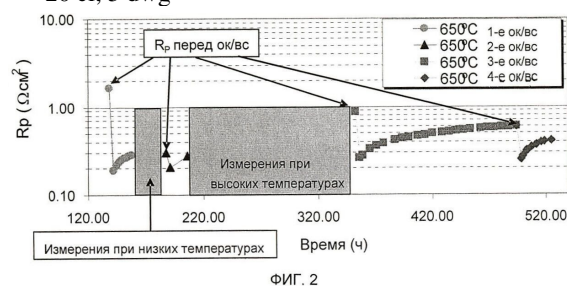
FIELD: electricity.

SUBSTANCE: production of a ceramic anode structure includes stages: (A) production of a suspension by dispersion of a powder of electroconductive phase (niobium-alloyed strontium titanate, vanadium-alloyed strontium titanate, tantalum-alloyed strontium titanate and their mixture) and addition of a binder into the dispersion. (B) sintering of the suspension from the stage (A). (C) production of a precursor solution of cerium dioxide, where the solution contains a dissolvent and a surfactant. D) impregnation of the produced sintered structure from the stage (B) with the precursor solution from the stage (C). (E) baking

of the produced structure from the stage (D), and (F) performance of stages (D)-(E), at least once.

EFFECT: invention makes it possible to produce an anode structure more resistant to environmental variations.

20 cl, 5 dwg



ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Данное изобретение относится к области электрохимии, более конкретно к новой керамической анодной структуре (ее вариантам) и ее применению, например, в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) в качестве электрода в мембранах для отделения кислорода, мембранах для отделения водорода, в электролизерах и электрохимических элементах для очистки дымовых газов или в качестве анодной подложки в ТОТЭ на анодной подложке.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Для применения в топливных элементах, таких как твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), аноды (топливные электроды) должны обладать высокой эффективностью в плане высокой электрохимической активности и высокой стойкости к окислению-восстановлению. Текущее состояние области техники, относящейся к Ni-YSZ анодам, обеспечивает приемлемую электрохимическую активность при высоких рабочих температурах, часто выше 800°C, но обычно не обеспечивает стабильность к окислению-восстановлению. Изменения объема в Ni-YSZ анодах вследствие восстановления и окисления Ni вызывают нецелесообразное механическое напряжение в материале анода, что ухудшает эффективность топливного элемента.

В «Synthesis of Nb-doped SrTiO₃ by a modified glycine-nitrate process», Journal of the European Ceramic Society, 2007 by Blennow et al. описан способ получения субмикронных частиц легированного Nb титаната стронция для применения в анодах ТОТЭ.

В US-A1-2005/0250000 Marina et al. описан анод, имеющий две отдельные фазы, одна из легированного титаната стронция и одна из легированной двуокиси церия; двуокись церия содержит Nb, V, Sb или Ta. Фаза титаната стронция более электропроводна, но имеет плохую электрокаталитическую активность. Двуокись церия, с другой стороны, активна при окислении углеводорода, но имеет плохую электропроводность.

В «Ni/YSZ and Ni-CeO₂/YSZ anodes prepared by impregnation of solid oxide fuel cell», Journal of Power Sources, Qiao et al, описано получение Ni-CeO₂/YSZ анодов пленочным литьем и вакуумной пропиткой. Сказано, что добавление CeO₂ улучшает эффективность элемента.

В патенте США №5350641 Mogensen et al., описано применение основанных на CeO₂ керамических изделий в качестве анода в топливных элементах.

В патенте США №6752979 Talbot et al., описано получение наночастиц двуокиси церия со структурообразующими поверхностно-активными веществами. Удаление поверхностно-активного вещества и сопутствующее образование наночастиц, имеющих размеры кристаллов 2-10 нм, достигается обжигом при температуре, например, 300°C.

В «Mesoporous thin films of high-surface-area crystalline cerium dioxide», Microporous and Mesoporous Materials 54 (2002), 97-103, Lunderg et al. описано получение цериевых наночастиц удалением структурообразующего поверхностно-активного вещества в процессе обжига при температуре около 400°C.

В WO-A-2006/116153 описан способ получения непрерывной сети тонкодисперсных частиц в стенке пористой структуры в одну стадию удалением растворителя из раствора, содержащего соль металла, поверхностно-активное вещество и растворитель, перед пропиткой. Удаление растворителя проводят нагреванием.

В WO-A-2005/122300 описаны анодные структуры на металлической подложке, полученные из порошковых суспензий, содержащих сплав FeCr, слой для пропитки анода, содержащий ScYSZ и сплав FeCr, слой электролита. Полученные таким образом полуэлементы спекают, и анодный слой пропитывают раствором нитратов Ni, Ce, Gd с применением вакуумной инфильтрации, что дает анод, содержащий 40% об. Ni. Катодный слой далее накладывают на поверхность электролита. В этой заявке, однако, ничего не сказано о присутствии наночастиц двуокиси церия в электропроводной фазе легированного титаната стронция, действующей в качестве анодной подложки.

US-A1-2004/0018409 относится к производству твердооксидных топливных элементов, в которых анод, катод и электролит получают термическим напылением. Анод может содержать легированный иттрием титанат стронция. В этой заявке, однако, также ничего не сказано о присутствии, через пропитку, наночастиц двуокиси церия в электропроводной фазе легированного титаната стронция.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Авторы изобретения обнаружили, что неожиданно высокую эффективность, т.е. высокую электрохимическую активность в широком интервале температур (650-800°C), получают с применением нового керамического электрода, получаемого способом, в котором наночастицы двуокиси церия представлены в структуре основы электропроводной фазы легированного титаната стронция.

Следовательно, в соответствии с данным изобретением представлена керамическая анодная структура, получаемая способом, включающим стадии:

(a) получение суспензии диспергированием порошка электропроводной фазы и добавлением связующего вещества в дисперсию, в которой указанный порошок выбирают из группы, включающей легированный ниобием титанат стронция, легированный ванадием титанат стронция, легированный танталом титанат стронция и их смеси,

(b) спекание суспензии со стадии (a),

(c) получение раствора предшественника двуокиси церия, где указанный раствор содержит растворитель и поверхностно-активное вещество,

(d) пропитка полученной спеченной структуры со стадии (b) раствором предшественника со стадии (c),

(e) обжиг полученной структуры со стадии (d), и

(f) проведение стадий (d)-(e), по крайней мере, один раз.

В предпочтительном варианте электролит, т.е. проводящая ион кислорода фаза, такая как двуокись циркония, стабилизированная иттрием (YSZ), также представлена объединением электропроводного компонента с указанным электролитом. Поэтому данное изобретение охватывает также керамическую анодную структуру, получаемую способом, включающим стадии:

(a) получение суспензии диспергированием порошка электропроводной фазы и добавлением связующего вещества в дисперсию, в которой указанный порошок выбирают из группы, включающей легированный ниобием титанат стронция, легированный ванадием титанат стронция, легированный танталом титанат стронция и их смеси,

(b) объединение указанной суспензии электропроводной фазы с электролитом,

(c) спекание полученной многослойной структуры,

(d) получение раствора предшественника двуокиси церия, где указанный раствор содержит растворитель и поверхностно-активное вещество,

(е) пропитка полученной спеченной многослойной структуры со стадии (с) раствором предшественника со стадии (d),
 (f) обжиг полученной структуры со стадии (е), и
 (g) проведение стадий (е)-(f), по крайней мере, один раз.

В одном конкретном варианте варианта, содержащего электролит, суспензию электропроводной фазы наносят на электролит, например окраской распылением суспензии на электролит. Электролит может быть в виде предварительной спеченной YSZ пленки, например TZ8Y (Tosoh) подходящей толщины, например около 100-200 мкм.

Для обеспечения возможности получения элемента на анодной подложке, в другом конкретном варианте электролит предпочтительно наносят на электропроводную фазу, действующую как токоприемник. Полученную таким образом многослойную структуру спекают с получением структуры на анодной подложке, где электролит, например TZ8Y (Tosoh), имеет форму тонкого слоя, например около 10 мкм, в то время как толщина анодной подложки, например, электропроводной токоприемной фазы, предпочтительно намного больше, например, 100 мкм. Следовательно, вариант, содержащий стадию электролита (b), может включать получение слоя электропроводной фазы пленочным литьем указанной суспензии электропроводной фазы и нанесением на нее электролита. Полученная таким образом многослойная структура затем может быть спечена.

Электропроводная фаза на стадии (a) любого из представленных выше вариантов (с или без электролита) может также изначально содержать дополнительную проводящую ион кислорода фазу, например двуокись циркония, стабилизированную иттрием (YSZ), или смешанную проводящую ион кислорода и электропроводную фазу, например Gd-легированную двуокись церия (CGO ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$)). Таким образом, электропроводная фаза может включать около 20-50% об. YSZ (20-50% об. 50/50 1 мкм/7 мкм YSZ) с получением композита.

В данном описании термин «многослойная структура» охватывает структуру, содержащую две или более фаз до пропитки и обжига. Многослойная структура может содержать электропроводную фазу, объединенную с электролитом, или электропроводную фазу и фазу, проводящую ион кислорода, объединенную с электролитом, или электропроводную фазу и смешанную проводящую ион кислорода и электропроводную фазу, объединенную с электролитом.

В данном описании термин «структура основы» служит для определения электропроводной фазы легированного титаната стронция, необязательно смешанной изначально с проводящей ион кислорода фазой, например YSZ, или смешанной проводящей ион кислорода и электропроводной фазой, например CGO. Должно быть понятно, что хотя YSZ проводит только ионы кислорода, CGO является смешанным проводником в восстанавливающих условиях, таких как преобладающие в анодных отделениях ТОТЭ.

В данном описании термин «порошок» означает совокупность частиц со средним диаметром частиц в интервале 0,2-100 мкм, предпочтительно, 0,1-10 мкм, таким как, например, 0,2, 0,5, 1,0 или 5 мкм.

В данном описании термин «фаза» и «компонент» применяют взаимозаменяемо, таким образом, электропроводная фаза имеет то же значение, что и электропроводный компонент.

В соответствии с данным изобретением частицы двуокиси церия смешивают с многослойной структурой, как описано выше, в то время как стадию обжига

проводят для in-situ получения наночастиц двуокиси церия/кристаллитов, которые покрывают поверхность многослойной структуры и, частично, структуру основы, содержащей электропроводную фазу. Таким образом, наночастицы двуокиси церия тонко диспергированы в многослойной структуре, тем самым полностью покрывая
5 поверхности ее частиц.

Термин «in-situ» означает - во время обработки или при проведении процесса получения анодной структуры.

Под термином «наночастицы или кристаллиты двуокиси церия» понимают
10 частицы, имеющие размер кристалла (средний диаметр частиц) 1-100 нм, предпочтительно, от 1 до 50 нм, например от 5 до 40 нм, такой как от 5 до 20 нм.

Пропитка, которую предпочтительно проводят в вакууме для того, чтобы обеспечить проникновение раствора предшественника двуокиси церия, содержащего
15 поверхностно-активное вещество, в поры многослойной структуры, и последующий обжиг спеченной структуры с раствором предшественника двуокиси церия позволяют вводить полученные наночастицы двуокиси церия в многослойную структуру.

В соответствии с данным изобретением наночастицы двуокиси церия получают удалением структурообразующего поверхностно-активного вещества. Частицы образуют наноразмерную поверхностную структуру, которая в сочетании с
20 недостаточной химией легированного SrTiO_3 , где легирующей примесью является Nb, Ta или V, дает неожиданно высокую электрохимическую активность (низкое сопротивление поляризации) в широком диапазоне температур, а также высокую стойкость к окислению-восстановлению.

В одном варианте данного изобретения поверхностно-активное вещество выбирают из группы, включающей анионные поверхностно-активные вещества, неионные поверхностно-активные вещества, катионные поверхностно-активные
30 вещества и цвиттерионные поверхностно-активные вещества. Предпочтительно, поверхностно-активным веществом является неионное поверхностно-активное вещество, такое как поверхностно-активное вещество под наименованием Pluronic P123 (BASF).

В другом варианте раствор предшественника двуокиси церия содержит
35 гадолиний (Gd). Гадолиний служит в качестве легирующей добавки и дает, после пропитки и обжига, слой наночастиц CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$), покрывающих поверхности частиц в многослойной структуре. Другие подходящие легирующие добавки включают Sm, Y и Ca и их смеси. Следовательно, раствор предшественника
40 двуокиси церия может содержать легирующую добавку, выбранную из группы, включающей Gd, Sm, Y, Ca и их смеси.

Двуокись церия, легированная двухвалентными или трехвалентными катионами, описана в литературе (например, у Mogensen et. al. Solid State Ionics, 129 (2000) 63-94), как обладающая достаточно высокой ионной проводимостью, делающей ее
45 привлекательной для применения в ТОТЭ. Многие легирующие добавки, такие как щелочи, редкоземельные оксиды и Y_2O_3 , обладают высокой растворимостью в подрешетке Ce. Замещение Ce^{4+} на +3 или +2 катионы приводит к образованию вакантных анионных сайтов для компенсации зарядов в решетке. Выбор
50 легирующих добавок важен для увеличения проводимости. Наиболее высокую ионную проводимость получают в решетках без напряжения, т.е. в которых ионный радиус легирующей добавки максимально близок к «соответствующему» радиусу (см., например, Mogensen et. al. Solid State Ionics, 174 (2004) 279-286). Следовательно,

Gd, Sm, Y и, до некоторой степени, Ca, являются подходящими легирующими добавками для двуокиси церия (CeO_2).

Количество легирующей добавки (Gd, Sm, Y, Ca) в растворе предшественника двуокиси церия составляет от 5 до 50% мас., предпочтительно, от 10 до 40% мас., в зависимости от растворимости и легирующей добавки.

Проведением стадий пропитки и обжига, по крайней мере, один раз, предпочтительно, вплоть до пяти раз, обеспечивают то, что увеличенное количество двуокиси церия проникает и покрывает частицы в многослойной структуре.

Для сохранения размера частиц двуокиси церия (кристаллитов) ниже около 20 нм, стадию обжига предпочтительно проводят при температурах 650°C или ниже, более предпочтительно, при температурах 350°C или ниже. Для обеспечения обжига температуру поддерживают в течение времени выдержки 0,5 ч или более, предпочтительно, более 1 ч, такого как 3 ч, или 5, ч или 10 ч. Обжиг могут проводить в кислородной среде, предпочтительно в воздухе (около 20% об./об. кислорода), но другие атмосферы также подходят, например атмосфера H_2/N_2 , содержащая, например, 9% об./об. H_2 и N_2 в качестве баланса. Более низкий размер кристалла (размер кристаллита) полученных in-situ частиц двуокиси церия и, следовательно, большую площадь поверхности ВЕТ получают при более низких температурах обжига, относительно коротком времени выдержки и в кислородсодержащих атмосферах. Следовательно, в предпочтительном варианте стадию обжига проводят при температуре 350°C в течение 4 ч в воздухе с получением частиц двуокиси церия около 5 нм. Чем меньше частицы двуокиси церия, тем более тонкой становится их дисперсия, особенно в структуре основы анода, содержащей электропроводную фазу, и необязательно изначально смешанной, например, с проводящей ион кислорода фазой. Кроме того, более низкие температуры обжига, например, около 250°C могут ускорить процедуру обжига и тем самым способствуют ускорению цикла пропитки, что позволяет провести множество пропиток за более короткое время. Время, затраченное на весь процесс получения, может быть значительно снижено.

Анодная структура в соответствии с данным изобретением превосходит обычные Ni-YSZ анодные структуры. Дополнительно, присутствие Ni-металлического катализатора в аноде может быть практически исключено или, по крайней мере, существенно снижено. Следовательно, с применением данного изобретения может быть получен полный керамический топливный электрод, не содержащий металлического катализатора, например, Ni или любого металла с подобной активностью. Только незначительные количества металлических катализаторов в интервале нескольких % мас., например менее около 10% от массы анода, могут применяться для дальнейшего улучшения эффективности.

В одном варианте данного изобретения процесс также включает объединение раствора предшественника двуокиси церия с раствором предшественника никеля, где общее количество никеля в получаемом аноде составляет ниже 10% мас. Раствор предшественника никеля предпочтительно представляет собой водный раствор никеля, например $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Количество Ni в полученной анодной структуре преимущественно составляет 0,05-10% мас., например 1-5% мас. или 5-10% мас. Обеспечение небольших количеств никеля (ниже 10% мас. Ni в полученном аноде) улучшает эффективность в смысле более высокой электрохимической активности, особенно при температурах от 650 до 850°C. Это отличается от анодов известного уровня техники, в которых количество Ni в полученном аноде может быть намного

выше, например 40% мас. или даже выше. Высокие количества Ni дают частицы никеля, которые при спекании соединяются и тем самым образуют никелевые огрубления, которые ответственны за более сильное разрушение или потерю активности элемента в течение времени. При незначительных количествах никеля частицы никеля отделены друг от друга и скорее служат в качестве неких каталитических вспомогательных центров в CGO фазе.

В данном описании термин «полученный анод» относится к структурной основе, т.е. включает электропроводную фазу легированного титаната стронция, необязательно смешанного изначально с проводящей ион кислорода фазой, например YSZ, или смешанную проводящую ион кислорода и электропроводную фазу, например CGO. Но он не включает элеткролит. Раствор предшественника Ni также может быть получен отдельно, по той же методике, что раствор легированной двуокиси церия (раствор никеля, содержащий поверхностно-активное вещество и растворитель). Пропитка раствором предшественника никеля затем может проводиться в виде отдельной стадии после пропитки двуокисью церия.

Во время получения раствора предшественника двуокиси церия, содержащего растворитель и поверхностно-активное вещество, растворы, содержащие церий и гадолиний, могут быть смешаны сначала с подходящим растворителем, таким как этанол. Например, растворы в этаноле нитрата церия и нитрата гадолиния могут быть получены раздельно. Поверхностно-активное вещество, предпочтительно Pluronic P123, затем может быть растворено в растворе нитрата церия или в объединенном растворе нитрата гадолиния и церия при, например, комнатной температуре.

Два раствора могут быть получены раздельно, один с нитратами церия и гадолиния и один с поверхностно-активным веществом Pluronic P123. Растворы могут быть смешаны, когда вещества полностью растворятся в растворителях. В качестве растворителя может применяться не только этанол; могут применяться другие растворители или смеси растворителей, которые могут растворять нитраты и поверхностно-активное вещество, например вода.

Для улучшения смачивания раствора предшественника двуокиси церия при пропитке спеченной структуры одно или более поверхностно-активных веществ могут быть добавлены в раствор поверхностно-активного вещества - нитрата двуокиси церия или раствора поверхностно-активного вещества - нитрата гадолиния и церия. Одним или более дополнительными поверхностно-активными веществами предпочтительно является неионное поверхностно-активное вещество, отличное от первого поверхностно-активного вещества (Pluronic P123), такое как Triton X-45 или Triton X-100.

В еще одном варианте данного изобретения количество Nb-легированного SrTiO_3 составляет 50-80% от массы анода, и проникшее количество двуокиси церия составляет 20-50% массы анода. Предпочтительно, количество Nb-легированного SrTiO_3 составляет около 75% массы анода, и проникшее количество двуокиси церия составляет около 25% массы анода (полученного анода, как определено выше).

Должно быть понятно, что после обжига оксидная фаза на основе двуокиси церия состоит из сети кристаллических или полукристаллических наноразмерных кристаллитов, например, в интервале 5 нм, после обжига в воздухе при температуре 350°C в течение 4 ч. Эти кристаллиты покрывают поверхность частиц многослойной структуры. Полагают, что эта особенная структура поверхности в

сочетании с нестандартной недостаточной химией легированного SrTiO_3 и, предпочтительно, Nb-легированного SrTiO_3 вызывает высокую электрохимическую активность анода.

При измерении на симметричных элементах при напряжении разомкнутой цепи (НРЦ) в одноатмосферной установке электрохимическая активность сохраняется или даже улучшается по сравнению с известным уровнем техники Ni-YSZ топливного электрода в твердооксидных топливных элементах. Из-за явно низкой энергии активации электрода (около 0,7 эВ) эффективность также сохраняется при более низких рабочих температурах. Другими словами, чувствительность к изменению температуры снижается, и эффективность сохраняется в широком интервале температур (650-850°C).

В данном описании термин «симметричный элемент» относится к элементу, в котором материал электрода наносят на обе стороны предварительно спеченного материала электролита. Измерения проводят в одноатмосферной установке, где газовая композиция и температура могут варьироваться соответственно.

Далее, было показано, что электродная композиция является устойчивой к окислению-восстановлению. Устойчивость к окислению-восстановлению особенно улучшается по сравнению с применяемыми в настоящее время Ni-YSZ электродами. В результате более высокой устойчивости к окислению-восстановлению новая композитная анодная структура становится более устойчивой к изменениям в окружающей атмосфере и не расширяется или не сокращается в такой степени при окислении/восстановлении.

Могут применяться различные методики производства, применяемые в настоящее время для производства электродов для твердооксидных топливных элементов или подобных областей применения. Новые композитные анодные структуры могут дополнять или заменять применяемые в настоящее время топливные электроды (аноды) в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) и катоды в твердооксидных электролизерах (ТОЭ). Поэтому данное изобретение охватывает твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), содержащие анодную структуру в соответствии с данным изобретением, как указано в пункте 11.

Таким образом, при применении в ТОТЭ, анодная структура сама по себе не содержит электролит. Конечно, для получения ТОТЭ отдельно от самой анодной структуры по пункту 1 также требуется электролит и катодный слой. Затем может быть собран блок ТОТЭ, который включает множество таких ТОТЭ.

Легированный SrTiO_3 может применяться как слой токоприемника, и/или он может применяться в качестве слоя подложки электрода благодаря его высокой электропроводности. Высокая электропроводность позволяет получать ТОТЭ на анодной подложке с применением легированного SrTiO_3 в качестве анодной подложки.

Анодная структура в соответствии с данным изобретением может применяться в качестве электрода в других областях, отличных от топливных элементов, где анод (и катод) может работать по-иному, чем в топливных элементах. Такие области применения включают электролизеры и разделительные мембраны. Поэтому также представлено применение анодной структуры, полученной в соответствии с данным изобретением, в качестве электрода в мембранах для выделения кислорода, мембранах для разделения водорода, в электролизерах и электрохимических элементах для очистки дымовых газов, как указано в пункте 12.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

На Фиг.1 показан спектр спектроскопии электрического импеданса (СЭИ) в симметричных элементах с применением анода в соответствии с данным изобретением в качестве электродов. Спектр скорректирован на сопротивление от электролита.

На Фиг.2 показан график сопротивления поляризации (R_p) во время циклов восстановления-окисления анода в соответствии с данным изобретением, измеренного в симметричных элементах.

На Фиг.3 показаны изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) разломленной поверхности пропитанной CGO структурной основы Nb-легированного SrTiO_3 (STN).

На Фиг.4 показаны изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) обожженных образцов пропитанной CGO структурной основы Nb-легированного SrTiO_3 .

На Фиг.5 показаны изображения СЭМ разломленной поверхности исследуемых симметричных элементов композитной структурной основы Nb-легированного SrTiO_3 и YSZ, пропитанного CGO.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Измерения спектроскопии электрического импеданса (СЭИ) в симметричных элементах проводят с применением нового полностью керамического анода в качестве электродов. Типовой спектр импеданса показан на Фиг.1. Данные представляют измерение в увлажненном H_2 (приблизительно 3% H_2O) при различных температурах.

Подобные измерения, такие как на Фиг.1, проводят при температурах от 600 до 850°C. Электродное сопротивление поляризации (R_p) сравнивают с подобными измерениями известного уровня техники топливного электрода Ni-YSZ. Электроды Ni-YSZ применяют с подобной предварительно спеченной YSZ электролитной пленкой из той же производственной партии. Поэтому результаты сравнимы. Для большего понимания неожиданно высокой электрохимической эффективности нового керамического электрода измерения также проводят на однокомпонентных Nb-легированных SrTiO_3 электродах и на электродах с Nb-легированной SrTiO_3 /YSZ композитной структурой. Сопротивление поляризации (R_p) при различных температурах для различных композиций электродов показано в Таблице 1.

Таблица 1. Сопротивление поляризации (R_p) в $\Omega \text{ см}^2$ для различных композиций электродов, измеренное в симметричных элементах с одинаковым предварительно спеченным электролитом (200 мкм YSZ). STN= $\text{Sr}_{0,94}\text{Ti}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_3$, CGO= $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (пропитанный). LT=начальные измерения при 650°C перед повышением температуры до 850°C. Измерения проводят в увлажненном H_2 (приблизительно 3% H_2O).

Таблица 1							
Электрод	650°C (LT)	850°C	800°C	750°C	700°C	650°C	600°C
STN	-	163	-	670	-	-	-
STN/YSZ	-	36	94	245	-	-	-
Ni-YSZ	-	0,125	-	0,274	-	0,821	-
STN/CGO (1-я серия)	-	0,115	0,141	0,188	0,275	0,44	0,74
STN/CGO (2-я серия)	0,26	0,138	0,186	0,261	0,388	0,61	-
STN/CGO-Ni	0,22	0,062	0,08	0,11	0,17	0,3	-

Из таблицы 1 понятно, что новый керамический электрод действует так же, как Ni-YSZ электрод при температуре 850°C, но обладает более высокой эффективностью при более низких температурах из-за неожиданно низкой энергии активации (приблизительно 0,7 эВ). Эти результаты основаны на измерениях в симметричном элементе при напряжении разомкнутой цепи (т.е. без поляризации), где электроды имеют одинаковую предварительно спеченную YSZ пленку в качестве электролита. Все образцы с CGO пропитывают три раза и обжигают на воздухе при температуре 350°C в течение 4 часов после каждой пропитки. Полагают, что различие в эффективности между двумя различными сериями образцов STN/CGO возникает из-за более низкого количества CGO во второй серии.

STN/CGO-Ni представляет собой электрод с Nb-легированной SrTiO₃ структурной основой, которую 3 раза пропитывают CGO (так же, как и другие элементы) и затем, последний раз, раствором предшественника Ni.

Общее количество Ni в электроде, то есть анодной структуре без электролита, составляет менее 10% мас., приблизительно 5-10% мас. Добавление незначительного количества Ni в электрод улучшает эффективность. Без связи с какой-либо теорией полагают, что фаза двуокиси церия дополнительно является основным электрокаталитически активным компонентом. Ni может улучшать каталитическую эффективность до некоторой степени, но в основном улучшает удаление и/или распределение электронов в и из частиц двуокиси церия и электропроводной фазы Nb-легированного SrTiO₃.

Другим неожиданным результатом является стойкость к восстановлению-окислению керамического электрода в соответствии с данным изобретением. На Фиг.2 показано, как на сопротивление поляризации (R_p) влияет проведение цикла окисления-восстановления. Стрелки показывают исходное R_p до цикла окисления-восстановления. Оставшиеся данные иллюстрируют как R_p развивается после цикла окисления-восстановления. Заштрихованные области показывают, что различные измерения проводят между циклами окисления-восстановления.

Цикл окисления-восстановления в данном контексте означает, что топливный газ (увлажненный H₂) резко меняют на воздух. Образцы обрабатывают воздухом при температуре 650°C в течение около 1 часа, чтобы быть уверенными в полном окислении образцов (P(O₂)) одновременно измеряют in-situ). Затем газ меняют опять на увлажненный H₂ и при достижении стабильного P(O₂) измеряют сопротивление поляризации в течение некоторого времени.

На Фиг.2 показано, что даже если R_p изначально является относительно высоким (>1 $\Omega \text{ см}^2$) для этих серий образцов, сопротивление поляризации изначально падает на коэффициент 10 (от 1,66 до 0,19 $\Omega \text{ см}^2$) после первого цикла окисления-восстановления при температуре 650°C. Такая реактивация и стабильность по отношению к циклам окисления-восстановления являются очень ценной характеристикой. Это явление повторяется в трех сериях образцов с похожим результатом, что показывает воспроизводимость процесса и неожиданных результатов.

Изображения СЭМ на Фиг.3 показывают, как хорошо распределены частицы CGO. Твердая часть в верхней части верхнего изображения представляет собой YSZ электролит. Наночастицы CGO полностью покрывают все частицы Nb-легированного SrTiO₃ в пористой микроструктуре во всем электролите. Частицы CGO видны в виде тонкого слоя (50-100 нм) и покрывают все частицы Nb-легированного SrTiO₃ большего размера. Изображения получают после трех

пропиток и обжига при температуре 350°C на воздухе в течение 4 часов между каждой пропиткой, но перед электрохимическим исследованием.

ДРА проводят в симметричных элементах, состоящих из YSZ в качестве электролита и Nb-легированного SrTiO₃ в качестве структурной основы, которая пропитана раствором CGO три раза и обожжена при температуре 350°C на воздухе в течение 4 ч между каждой пропиткой. Элементы затем далее нагревают до различных температур в интервале от 650°C и 850°C и в различных атмосферах (либо воздух, либо 9% H₂/N₂) в течение 48 ч. Из разности в расширении пиков CG пиков в дифрактограммах было обнаружено, что температура оказывает влияние на размер частиц обожженной CGO фазы.

Средний размер кристалла d_{avg} CGO фазы рассчитывают из ДРА дифрактограмм с применением уравнения Шеррера (1):

$$d_{avg} \approx \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}$$

где k , λ , β и θ являются коэффициентом формы (взятым как 0,9), длиной волны облучения Cu K $_{\alpha}$ (1,54056 Å), полной шириной при половине максимума (FWHM) (1 1 1) отражения (при приблизительно 28,5° 2 θ) и углом Брага (1 1 1) отражения, соответственно. Средний размер кристаллов показан в таблице 2.

Эксперименты с абсорбцией/десорбцией азота (БЕТ) также проводят на тех же образцах для определения удельной площади поверхности (УПП) и влияния на нее различных температур и атмосфер. Результаты удельной площади поверхности также показаны в таблице 2. Для сравнения, единственный компонент Nb-легированного SrTiO₃ имеет УПП приблизительно 11 м²/г.

Таблица 2. Подсчитанный размер кристаллов частиц CGO из ДРА вместе с удельной площадью поверхности БЕТ (УПП) образцов с 76% Nb-легированного SrTiO₃ и 24% CGO. Общее время обжига дано в скобках.

Таблица 2			
Температура(°C)	Атмосфера	Размер кристалла (нм)	УПП (м ² /г)
350 (12 ч)	воздух	5	54,5
650 (48 ч)	воздух	12	19,6
650 (48 ч)	9% H ₂ /N ₂	16	12,3
850 (48 ч)	9% H ₂ /N ₂	38	7,8

Образцы, обожженные при температуре 350°C на воздухе (после пропитки три раза) и при температуре 650°C в 9% H₂/N₂, также исследуют с применением ПЭМ.

Микрофотографии ПЭМ показаны на Фиг.4, где А) и В) представляют образцы после трехразовой пропитки и обжига на воздухе при температуре 350°C в целом в течение 12 часов (4 часа после каждой пропитки). С) и D) представляют образцы после дальнейшей тепловой обработки при температуре 650°C в 9% H₂/N₂ в течение 48 ч. Отсчетные шкалы: А) 50 нм, В) 5 нм, С) 50 нм, D) 20 нм. На всех микрофотографиях фаза Nb-легированного SrTiO₃ представлена большими частицами, и CGO маленькими нанокристаллами. Изображения ПЭМ подтверждают расчеты размера кристаллов из ДРА. После обжига при температуре 350°C средний размер кристалла CGO составляет приблизительно 5 нм (см. Фиг.4 А-В) и после обжига при температуре 650°C в 9% H₂/N₂ в течение 48 часов средний размер кристалла составляет около 20 нм (см. Фиг.4 С-Д).

Полагают, что неожиданно высокая электрохимическая активность связана с энергией межфазного взаимодействия, благодаря которой получают нужный вид

активных граней полученных нанокристаллов двуокиси церия в больших количествах. Доказательство того, что нанокристаллы двуокиси церия имеют различную морфологию в различных материалах, представлено на Фиг.5. Здесь представлена композитная структурная основа, содержащая Nb-легированный SrTiO_3 и YSZ, пропитанная раствором двуокиси церия и исследованная во влажном H_2 при максимальной температуре 850°C . А) соответствует областям, где кристаллы CGO покрывают частицы YSZ и В) соответствует областям, где кристаллы CGO покрывают частицы Nb-легированного SrTiO_3 . Существует заметное различие в морфологии между частицами CGO на различных частицах структурной основы. Твердая часть в верхней части микрофотографий относится к YSZ электролиту. Так как YSZ и двуокись церия имеют схожую структуру кристалла (структуру флюорита), фаза двуокиси церия имеет тенденцию к размазыванию вокруг поверхности YSZ. Nb-легированный SrTiO_3 имеет структуру перовскита, и поэтому энергия межфазного взаимодействия отличается на межфазовой поверхности титаната/двуокиси церия и межфазовой поверхности YSZ/двуокиси церия. Морфология двуокиси церия отличается на Nb-легированном SrTiO_3 и образует более электрохимически активные грани.

ПРИМЕРЫ

Пример 1

Следующую методику применяют для получения раствора для инфильтрации, который применяют для получения полностью керамического анода ТОТЭ.

1. Получают раствор этанола (около 10 г этанола), содержащий 0,8 моль/литр нитрата церия и 0,2 моль/литр нитрата гадолиния.

2. 1 г поверхностно-активного вещества Pluronic P123 растворяют в растворе нитратов при комнатной температуре.

3. (Необязательно) Два раствора можно получать отдельно. Один содержит нитраты церия и гадолиния, и один содержит поверхностно-активное вещество Pluronic P123. Растворы смешивают, когда вещества полностью растворятся в растворителях. Может применяться не только этанол. Могут применяться другие растворители (или смеси растворителей), которые могут растворять нитраты и поверхностно-активное вещество (например, вода).

4. (Необязательно) Дополнительное поверхностно-активное вещество (например, Triton X-45 или Triton X-100) может быть добавлено для улучшения смачивания пропитываемого раствора. В одном эксперименте приблизительно 0,3 г Triton X-100 добавляют к раствору нитрата и Pluronic P123.

5. Получают основу пористой электропроводной фазы. Электропроводная фаза состоит из легированного ниобием (Nb) SrTiO_3 (номинальный состав = $\text{Sr}_{(1-x/2)}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$). Ванадий (V) или тантал (Ta) также могут применяться вместо Nb в титанате стронция.

6. Суспензию материала основы получают диспергированием порошков Nb-легированного SrTiO_3 . Связующее вещество добавляют после диспергирования и суспензию наносят напылением на предварительно спеченную YSZ пленку (TZ8Y (Tosoh), 200 мкм толщиной).

7. После нанесения распылением слоя электрода полуэлемент спекают в воздухе или смеси H_2/N_2 при температуре $1200-1300^\circ\text{C}$.

8. После получения структурной основы анода, полученным пропиточным раствором двуокиси церия пропитывают открытые поры структурной основы анода. Пропитку проводят в вакууме.

9. После пропитки элемент обжигают при температуре 350°C в воздухе. Тепловая обработка удаляет поверхностно-активное вещество и образует желаемый оксид ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$).

10. (Необязательно) Стадии 8-9 повторяют множество раз для увеличения количества фазы легированной двуокиси церия.

Эти стадии дают новую композитную полностью керамическую анодную структуру. Полученная фаза легированной двуокиси церия имеет высокую площадь поверхности (см. Таблицу 2) и содержит кристаллы приблизительно 5 нм в диаметре после обжига при температуре 350°C (см. Таблицу 2). Конечный керамический композит состоит из двух фаз: одной электропроводной фазы и одной смешанной проводящей ионы электропроводной фазы с высокой каталитической активностью. Новая композитная структура обеспечивает высокую электропроводность в восстанавливающей атмосфере (из легированного титаната стронция) и демонстрирует высокую электрохимическую активность в качестве топливного электрода в твердооксидных топливных элементах.

Пример 2

Такой же способ, как и в примере 1, но стадию 6 слегка изменяют: суспензия на стадии 6 содержит Nb-легированный SrTiO_3 и 8-мольную стабилизированную оксидом иттрия двуокись циркония в объемном соотношении приблизительно 1:1.

Пример 3

Такой же способ, как и в примере 1, но стадию 6 слегка изменяют: суспензия на стадии 6 содержит Nb-легированный SrTiO_3 и Gd-легированный CeO_2 в объемном соотношении приблизительно 1:1.

Формула изобретения

1. Керамическая анодная структура, получаемая способом, включающим стадии:

(a) получение суспензии диспергированием порошка электропроводной фазы и добавлением связующего вещества в дисперсию, в которой указанный порошок выбирают из группы, включающей легированный ниобием титанат стронция, легированный ванадием титанат стронция, легированный танталом титанат стронция и их смеси,

(b) спекание суспензии со стадии (a),

(c) получение раствора предшественника двуокиси церия, где указанный раствор содержит растворитель и поверхностно-активное вещество,

(d) пропитка полученной спеченной структуры со стадии (b) раствором предшественника со стадии (c),

(e) обжиг полученной структуры со стадии (d) и

(f) проведение стадий (d)-(e), по крайней мере, один раз.

2. Керамическая анодная структура по п.1, где электропроводная фаза на стадии (a) также изначально содержит дополнительную проводящую ионы кислорода фазу или смешанную проводящую ионы кислорода и электропроводную фазу.

3. Керамическая анодная структура по п.1, где поверхностно-активное вещество выбирают из группы, включающей анионные поверхностно-активные вещества, неионные поверхностно-активные вещества, катионные поверхностно-активные вещества и цвиттерионные поверхностно-активные вещества.

4. Керамическая анодная структура по п.3, где поверхностно-активным веществом является неионное поверхностно-активное вещество.

5. Керамическая анодная структура по п.1, где раствор предшественника двуокиси

церия содержит легирующую добавку, выбранную из группы, включающей Gd, Sm, Y, Ca и их смеси.

6. Керамическая анодная структура по п.1, где стадии пропитки и обжига спеченной структуры проводят вплоть до пяти раз.

7. Керамическая анодная структура по п.1, где стадию обжига проводят на воздухе при температуре 250°C или ниже.

8. Керамическая структура по любому из пп.1-7, также содержащая объединение раствора предшественника двуокиси церия и раствора предшественника никеля и где общее количество никеля в полученном аноде составляет ниже 10 мас. %.

9. Керамическая анодная структура, получаемая способом, включающим стадии:

(а) получение суспензии диспергированием порошка электропроводного компонента и добавлением связующего вещества в дисперсию, в которой указанный порошок выбирают из группы, включающей легированный ниобием титанат стронция, легированный ванадием титанат стронция, легированный танталом титанат стронция и их смеси,

(b) объединение указанной суспензии электропроводной фазы с электролитом,

(с) спекание полученной многослойной структуры,

(d) получение раствора предшественника двуокиси церия, где указанный раствор содержит растворитель и поверхностно-активное вещество,

(е) пропитка полученной спеченной многослойной структуры со стадии (с) раствором предшественника со стадии (d),

(f) обжиг полученной структуры со стадии (е) и

(д) проведение стадий (е)-(f), по крайней мере, один раз.

10. Керамическая анодная структура по п. 9, где стадия (b) включает получение слоя электропроводной фазы пленочным литьем указанной суспензии электропроводной фазы и нанесение на нее электролита.

11. Керамическая анодная структура по п.9, где электропроводная фаза на стадии (а) также изначально содержит дополнительную проводящую ионы кислорода фазу или смешанную проводящую ионы кислорода и электропроводную фазу.

12. Керамическая анодная структура по п.9, где поверхностно-активное вещество выбирают из группы, включающей анионные поверхностно-активные вещества, неионные поверхностно-активные вещества, катионные поверхностно-активные вещества и цвиттерионные поверхностно-активные вещества.

13. Керамическая анодная структура по п.12, где поверхностно-активным веществом является неионное поверхностно-активное вещество.

14. Керамическая анодная структура по п.9, где раствор предшественника двуокиси церия содержит легирующую добавку, выбранную из группы, включающей Gd, Sm, Y, Ca и их смеси.

15. Керамическая анодная структура по п.9, где стадии пропитки и обжига спеченной структуры проводят вплоть до пяти раз.

16. Керамическая анодная структура по п.9, где стадию обжига проводят на воздухе при температуре 250°C или ниже.

17. Керамическая структура по любому из пп.9-16, также содержащая объединение раствора предшественника двуокиси церия и раствора предшественника никеля и где общее количество никеля в полученном аноде составляет ниже 10 мас. %.

18. Твердооксидный топливный элемент, содержащий керамическую анодную структуру по любому из пп.1-8.

19. Применение керамической анодной структуры по любому из пп.1-17 в качестве электрода в мембранах для отделения кислорода, мембранах для отделения водорода, электролизерах и электрохимических элементах для очистки дымовых газов.

⁵ 20. Применение керамической анодной структуры по любому из пп.1-17 в качестве подложки анода в ТОТЭ на анодной подложке.

10

15

20

25

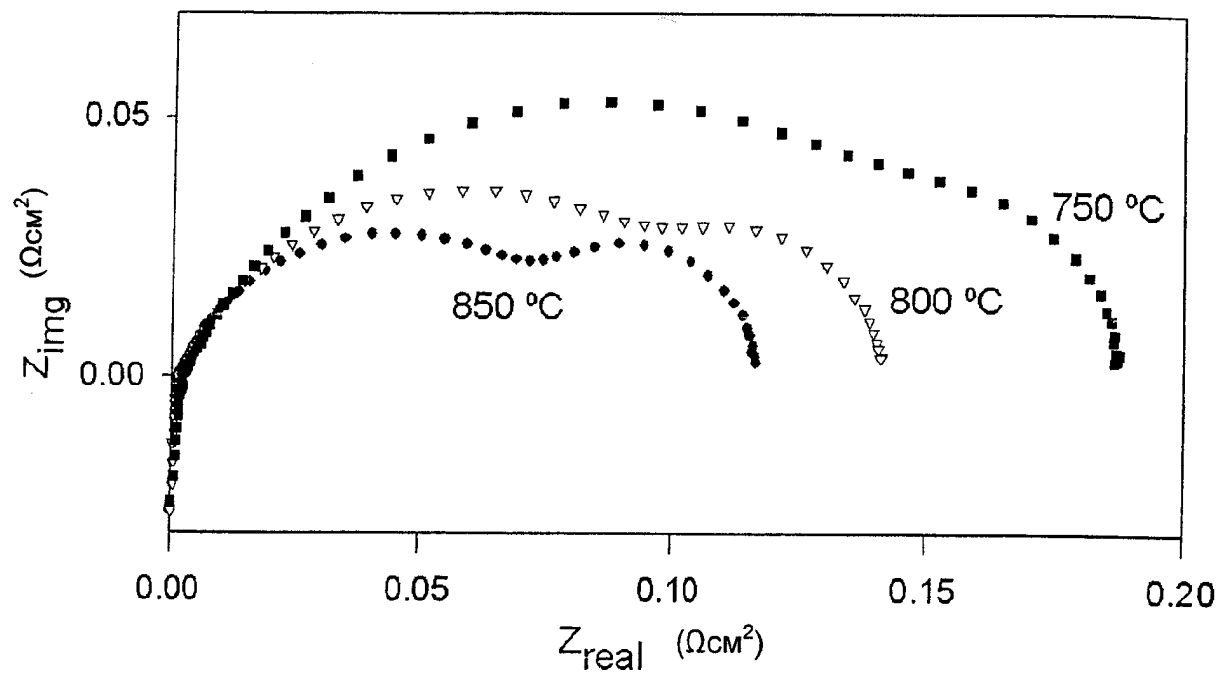
30

35

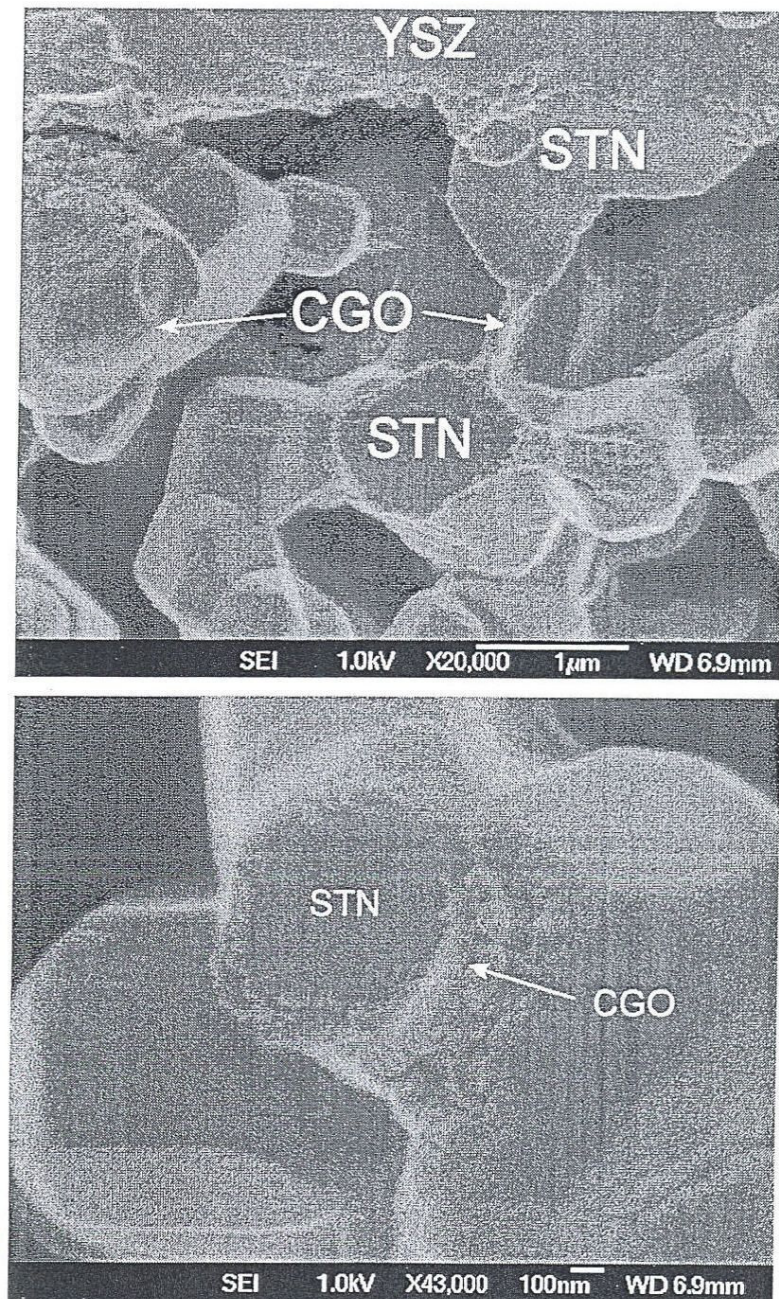
40

45

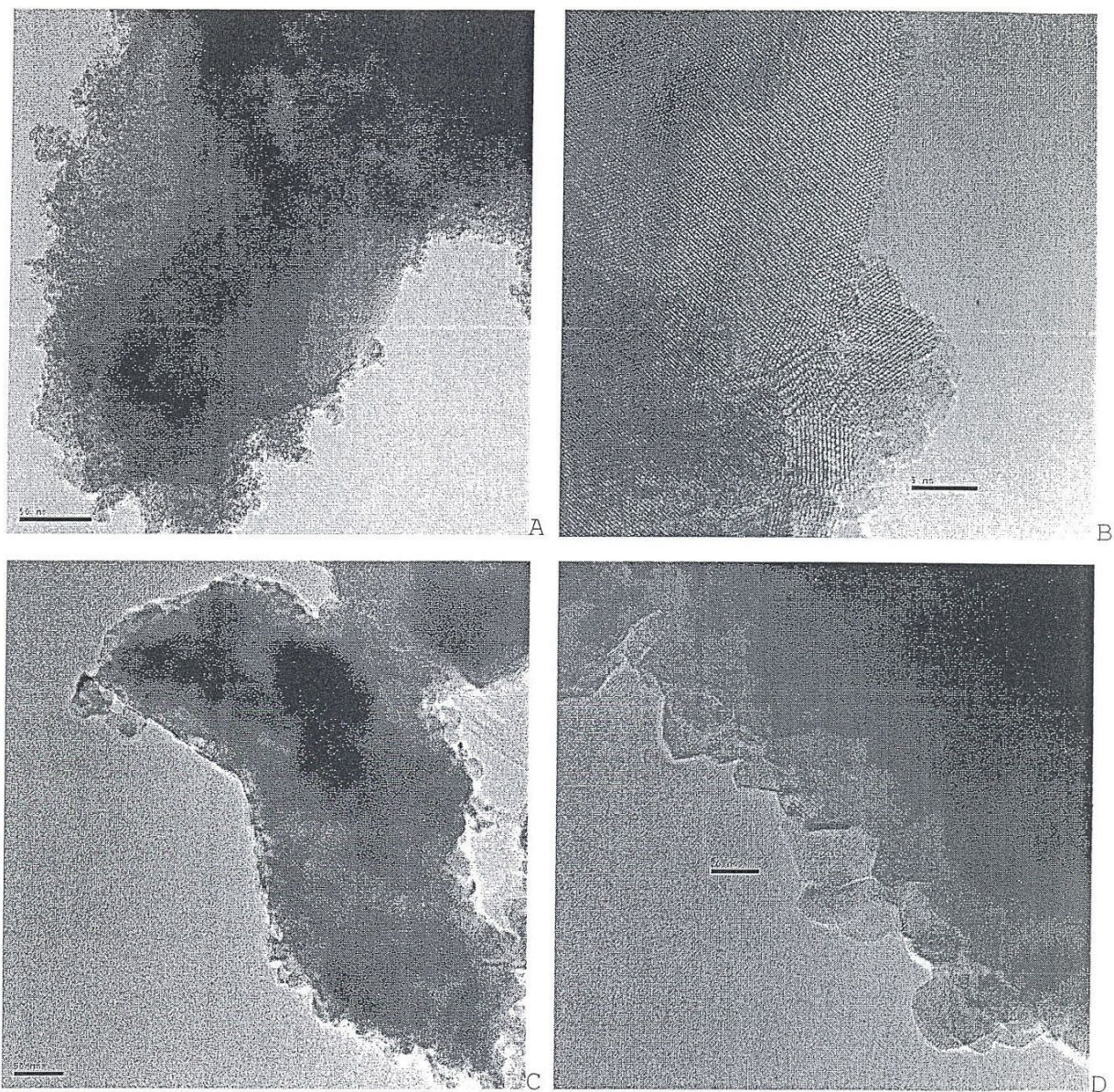
50



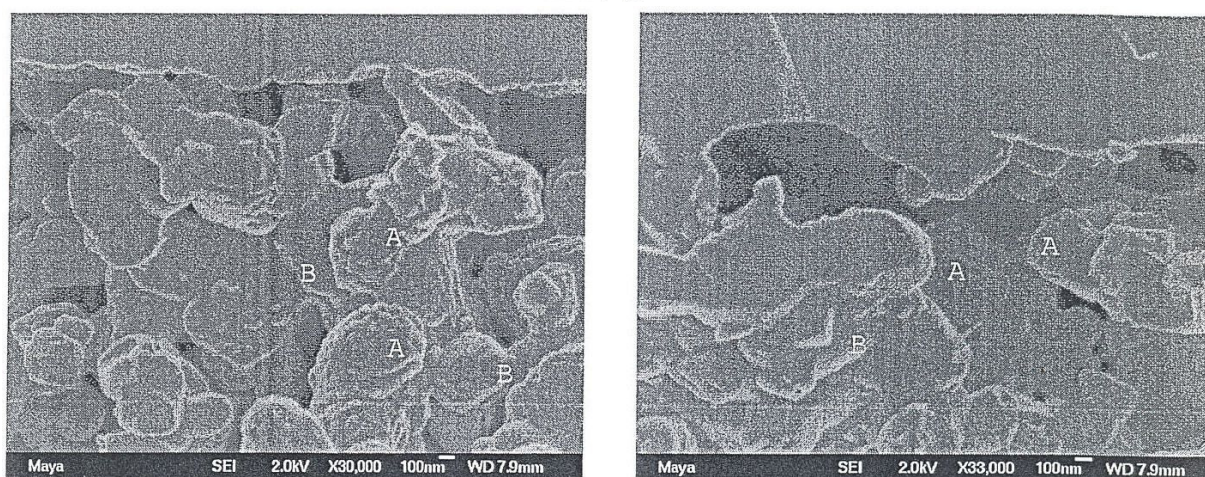
ФИГ. 1



ФИГ. 3



ФИГ. 4



ФИГ. 5