



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 236 722⁽¹³⁾ C1
(51) МПК⁷ H 01 M 8/10, 8/12

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2003117218/09, 10.06.2003
(24) Дата начала действия патента: 10.06.2003
(46) Дата публикации: 20.09.2004
(56) Ссылки: RU 2001101170 A, 27.03.2003. US 2002127455 A, 12.09.2002. JP 10154523 A, 09.06.1998. JP 2003020277 A, 24.01.2003. WO 02/073729 A2, 19.09.2002. US 5001021 A, 19.03.1991.
(98) Адрес для переписки:
119049, Москва, Ленинский пр-кт, 52, кв.289,
Пат.пов. Т.В.Райковой, рег.№ 660

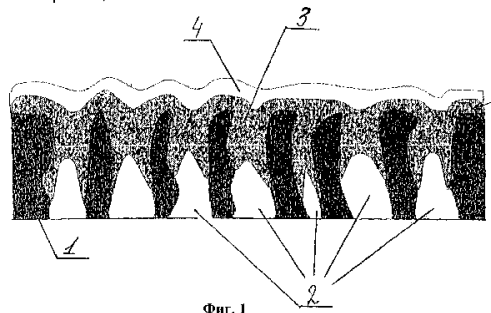
(72) Изобретатель: Мятеев А.А. (RU)
(73) Патентообладатель:
Мятеев Ата Атаевич (RU),
Хильченко Галина Витальевна (RU)

(54) ЭЛЕКТРОД-ЭЛЕКТРОЛИТНАЯ ПАРА НА ОСНОВЕ ДВУОКСИ ЦЕРИЯ (ВАРИАНТЫ), СПОСОБ ЕЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ (ВАРИАНТЫ) И ОРГАНОГЕЛЬ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области получения электрической энергии за счет прямого преобразования химической энергии газообразного топлива в электрическую энергию с помощью твердооксидных топливных элементов. Техническим результатом изобретения является производство низкостоимостной электрод-электролитной пары на основе двуокиси церия. Согласно изобретению электрод-электролитная пара содержит микропористый электрод, на поверхности которого нанесен мультислойный твердый электролит на основе двуокиси церия со стабилизирующими добавками. Способ изготовления электрод-электролитной пары включает формирование на поверхности электрода мультислойного твердого электролита путем пропитки электрода

органогелем, состоящим из наноразмерных частиц двуокиси церия со стабилизирующими добавками и органического раствора органических солей церия и металлов стабилизирующих добавок, и последующей термической деструкции органогеля. 5 н. и 34 з.п. ф-лы, 2 ил.



Фиг. 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 236 722** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁷ **H 01 M 8/10, 8/12**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2003117218/09, 10.06.2003

(24) Effective date for property rights: 10.06.2003

(46) Date of publication: 20.09.2004

(98) Mail address:
119049, Moskva, Leninskij pr-kt, 52, kv.289,
Pat.pov. T.V.Rajkovej, reg.№ 660

(72) Inventor: **Mjatiev A.A. (RU)**

(73) Proprietor:
Mjatiev Ata Ataevich (RU),
Khil'chenko Galina Vital'evna (RU)

(54) **ELECTRODE-ELECTROLYTE PAIR ON BASE OF CERIUM DIOXIDE (VARIANTS), METHOD FOR MAKING IT (VARIANTS) AND ORGANOGEL**

(57) Abstract:

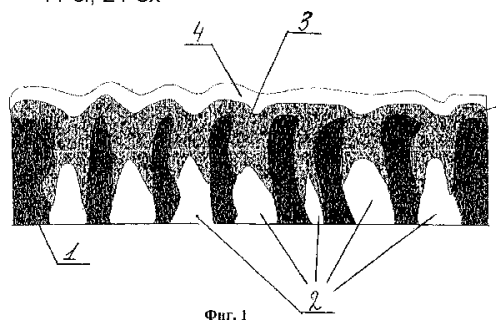
FIELD: production of electric energy by means of direct conversion of chemical energy of gaseous fuel to electric energy with use of solid-oxide fuel elements.

SUBSTANCE: electrode-electrolyte pair includes micro-porous electrode. On surface of said electrode multi-layer solid electrolyte on base of cerium dioxide with stabilizing additives is applied. Method for making electrode-electrolyte pair comprises steps of forming on surface of electrode multi-layer solid electrolyte due to impregnating electrode with organic gel containing nano-particles of cerium dioxide with stabilizing additives and organic solution of organic salts of cerium and metals of stabilizing additives; further

destruction of organogel.

EFFECT: production of low-cost electrode-electrolyte pair on base of cerium dioxide.

41 cl, 21 ex



Изобретение относится к области получения электрической энергии за счет прямого преобразования химической энергии газообразного топлива в электрическую энергию с помощью высокотемпературных твердоокисных топливных элементов.

Кроме того, изобретение может использоваться для изготовления миниатюрных тонкопленочных датчиков кислорода, в электрохимических устройствах для получения кислорода из воздуха, в каталитических электрохимических устройствах очистки выхлопных газов или конверсии углеводородного топлива.

В последние годы весьма серьезные усилия в мировой практике предпринимаются в области разработки высокотемпературных окисных топливных элементов - оригинальных устройств для генерации электрической энергии из газообразного топлива.

Высокотемпературный топливный элемент состоит из двух пористых электродов, обладающих электронной проводимостью, и плотного электролита между ними, обладающего ионной проводимостью. Со стороны одного из электродов - анода находится газообразное топливо. Со стороны другого электрода - катода находится окислитель, в качестве которого используется воздух.

Важнейшей компонентой конструкции оксидного топливного элемента, от которой зависит эффективность генерации электрического тока, является электрод-электролитная пара. В качестве электролита в топливном элементе используют легированные двуокиси некоторых металлов. С точки зрения эффективности предпочтительнее использование электролита на основе двуокиси церия, поскольку он обладает высокой ионной проводимостью. Кроме того, использование электролита из двуокиси церия позволяет понизить рабочую температуру топливного элемента с 900-1000 до 600-700°C. Отметим, что цель снижения рабочей температуры является приоритетной в современных разработках в этой области.

Аналогами первого и третьего объектов предложенного изобретения (вариантов) являются следующие электрод-электролитные пары.

Известна катод-электролитная пара с рабочей температурой 950°C, в которой с целью снижения катодного перенапряжения и химического взаимодействия между основным электролитом, состоящим из стабилизированной иттрием двуокиси циркония, и материалом катода, состоящего из манганита лантана, вводится разделительный слой из двуокиси церия, легированной гадолинием (US 6,139,985 A, опублик. 2000 г.).

Однако двуокись церия в этой электрод-электролитной паре не является самостоятельным электролитом, а лишь выполняет вспомогательную функцию.

Известна анод-электролитная пара с рабочей температурой 700°C, в которой пористая поверхность анода модифицирована пленкой двуокиси церия, легированной самарием, с целью понижения анодного перенапряжения (S.P.Yoon, J.Han, S.W.Nam et al. Performance of anode-supported SOFC with Ni-YSZ or Ni-ceria

anode modified by sol-gel coating technique, 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 2002, Lucerne/Switzerland, Proceedings, pp.148-155).

Однако электролитом в этой паре служит стабилизированная двуокись циркония, а не двуокись церия, что ограничивает эффективность топливного элемента.

Известна электрод-электролитная пара с рабочей температурой 600-750°C, в которой основным электролитом служит двуокись церия, легированная иттрием, или гадолинием, или самарием (S.J.Visco, C.Jacobson, L.V.De Jonghe, Thin-film fuel Cells, Lawrence Berkeley National Laboratory).

Однако такая пара обладает недостаточной эффективностью. Кроме того, коэффициент термического расширения двуокиси церия существенно отличается от коэффициента термического расширения традиционных материалов электродов. В результате термические напряжения могут привести к разрушению слоя электролита и/или электрода. Причем, чем тоньше слой электролита, тем выше вероятность образования трещин в электролите.

Аналогами второго и четвертого объектов предложенного изобретения (вариантов) являются следующие.

Известен способ изготовления электрод-электролитной пары с помощью нанесения покрытия из водных растворов с полимеризующимся органическим растворителем (US 5494700 A, опублик. 1996), который включает:

- изготовление водного раствора нитратов, хлоридов или карбонатов церия и самария;
- смешение водного раствора с этиленгликолем, который является полимеризатором;

- добавление азотной, соляной, лимонной или щавелевой кислоты для оптимизации pH раствора;

- нагрев полученной смеси до 25-100°C с целью ее полимеризации и оптимизации вязкости;

- нанесение полученной смеси на поверхность пористого электрода;

- сушку нанесенной смеси при температуре около 300°C;

- отжиг при высокой температуре с целью удаления всех примесей и кристаллизации двуокиси церия, легированной самарием.

Недостатками данного способа являются сильная зависимость свойств получаемого электролитного слоя от степени полимеризации и вязкости исходной смеси; слабая адгезия слоя к материалу электрода; высокое содержание примесей, ухудшающих электрохимические свойства электролита и пары электрод-электролит; плохая воспроизводимость метода из-за сложной химии изготовления полимерного раствора; недостаточная универсальность метода в выборе состава электролита, материала и свойств электрода.

Известен способ получения электролитной пленки из двуокиси церия, легированной иттрием, из раствора нитрата церия и хлорида иттрия в смеси этанола и бутилкарбита (50:50 об.%) путем напыления аэрозоля раствора на нагретую до 250-300°C подложку анода Ni-ZrO₂, стабилизированную иттрием (D.Perednis, L.J.Ganckler SOFCs with thin electrolyte

films deposited by spray pyrolysis, 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 2002, Lucerne/Switzerland, Proceedings, pp.72-75).

Однако этот способ позволяет получить только очень тонкую пленку двуокиси церия, легированную иттрием, в составе двухслойного электролита на базе двуокиси циркония.

Известен также способ изготовления электрод-электролитной пары с помощью нанесения на электрод покрытия из двуокиси церия, легированной гадолинием, с использованием коллоидного раствора дисперсных частиц легированной двуокиси церия в органическом полимере (H.U.Anderson, V.Petrowsky Thin film zirconia and ceria electrolytes for low temperature SOFCs, 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 2002, Lucerne/Switzerland, Proceedings, pp.240-247).

Этот способ очень удобен для размещения электролитного порошка на поверхности электрода, но, по сути, формирование электролитного слоя на электроде в данном методе происходит за счет спекания порошка электролитного материала после удаления органического полимера. Даже при чрезвычайно малом размере порошка (5 нм) и высокой его активности при спекании пленки имеют 20% пористости, а уплотнение до 95% теоретической плотности происходит только после спекания при 1000 °С. В результате электрохимические свойства электролита и электрод-электролитной пары низкие.

В качестве аналога пятого объекта предложенного изобретения может быть выбран коллоидный раствор, используемый в способе (H.U.Anderson, V.Petrowsky Thin film zirconia and ceria electrolytes for low temperature SOFCs, 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 2002, Lucerne/Switzerland, Proceedings, pp.240-247).

При всех технологических преимуществах данного раствора при формировании равномерного порошкообразного слоя на покрываемой поверхности, очевидным недостатком коллоидных растворов является то, что органический полимер не участвует в формировании плотной структуры электролита. Необходимость спекания приводит к неизбежной усадке пленки и, как следствие, к большим напряжениям, способствующим образованию трещин в слое электролита или на границе раздела электролит-электрод.

В первом объекте изобретения достигается технический результат, заключающийся:

- в повышении электрохимической эффективности пары электрод-электролит и электрохимического устройства в целом;
- в понижении рабочей температуры электрохимического устройства, содержащего пару электрод-электролит;
- в повышении работоспособности и надежности пары электрод-электролит;
- в снижении стоимости электрохимического устройства, содержащего пару электрод-электролит;
- в снижении габаритов и веса на единицу мощности энерговыделения топливного элемента, содержащего пару электрод-электролит;
- в универсальности конструкции,

материалов и габаритов электрода.

Указанный технический результат достигается следующим образом.

Электрод-электролитная пара содержит микропористый электрод, на поверхности которого нанесен мультислойный твердый электролит на основе двуокиси церия со стабилизирующими добавками. Твердый электролит состоит из внутреннего нанопористого трехмерного слоя твердого электролита. Размер зерна этого слоя электролита не превышает 1000 нм. Внутренний слой, по крайней мере, частично заполняет поверхностные поры микропористого электрода на глубину 5-50 мкм. На поверхности внутреннего слоя расположен плотный внешний слой электролита. Размер зерна этого слоя электролита также не превышает 1000 нм.

Внутренний и внешний слои электролита могут иметь одинаковый или разный состав.

Внутренний слой электролита имеет аморфное и нанокристаллическое строение. Внешний слой электролита имеет аморфное строение.

В качестве стабилизирующих добавок в твердом электролите содержится иттрий и/или металлы щелочноземельной группы и/или металлы редкоземельной группы и/или висмут.

Электрод выполнен из микропористого керамического или металлического или металлокерамического материала с размерами пор более 1 мкм.

В качестве электрода пара содержит анод или катод плоской или трубчатой формы. Анод выполнен из сетки объемного плетения или пенометалла. Повышение электрохимической эффективности пары электрод-электролит и электрохимического устройства в целом достигается за счет:

- повышения поперечной проводимости электролита в результате оптимизации структуры внешнего и внутреннего слоя двуокиси церия за счет легирования;
- повышения площади электрического контакта электролита с материалом электрода за счет использования внутренней поверхности пор электрода;
- уменьшения электрического сопротивления на границе электрод-электролит за счет низких температур нанесения электролита;
- повышения площади электрохимического контакта газовой фазы, электрода и электролита за счет нанопористого внутреннего слоя электролита и поверхностной проводимости.

Понижение рабочей температуры электрохимического устройства, состоящего из пары электрод-электролит, достигается за счет описанных выше признаков, а также возможности получения плотного слоя электролита минимальной толщины.

Повышение работоспособности и надежности пары электрод-электролит достигается за счет высокой прочности аморфной и нанокристаллической структуры двуокиси церия; нивелирования поверхностных концентраторов напряжений электрода за счет нанопористого внутреннего слоя электролита; высокой демпфирующей способности внутреннего нанопористого и трехмерного слоя электролита, предотвращающего образование трещин в

электролите.

Как известно стоимость, габариты и масса электрохимического генератора, состоящего из топливных элементов, определяются на единицу генерируемой мощности. Поэтому любое повышение электрохимической эффективности пары электрод-электролит приводит к снижению стоимости, габаритов и массы. Например, при получении 1 кВт электрической энергии увеличение удельной мощности с 0,25 Вт/см² до 1 Вт/см² отражается в понижении стоимости в 4 раза, снижении габаритов по площади топливных элементов с 0,4 м² до 0,1 м², снижении массы устройства в 4 раза, соответственно.

Повышение универсальности устройства достигается за счет возможности использования электродов с пористостью более 1 мкм, изготовленных из керамических, металлокерамических и металлических материалов, в виде катода или анода плоской или трубчатой формы.

Во втором объекте изобретения достигается технический результат, заключающийся в повышении технологичности способа при массовом изготовлении пары электрод-электролит, повышении производительности и снижении стоимости технологии получения пары и электрохимического устройства в целом, снижении энергозатрат, повышении универсальности способа.

Указанный технический результат достигается следующим образом.

Способ изготовления электрод-электролитной пары включает формирование на поверхности микропористого электрода частично погруженного в электрод мультислойного твердого электролита на основе двуокиси церия со стабилизирующими добавками. Для формирования вначале проводят пропитку поверхности микропористого электрода органогелем, состоящим из наноразмерных частиц двуокиси церия со стабилизирующими добавками и органического раствора органических солей церия и металлов стабилизирующих добавок. После этого проводят деструкцию органической части органогеля, приводящую к химическому осаждению внутреннего нанопористого трехмерного слоя мультислойного твердого электролита на поверхности электрода. Затем проводят нанесение на поверхность внутреннего слоя органогеля, состоящего из наноразмерных частиц двуокиси церия со стабилизирующими добавками и органического раствора органических солей церия и металлов стабилизирующих добавок. После чего осуществляют деструкцию органической части органогеля, приводящую к химическому осаждению плотного внешнего слоя мультислойного электролита на поверхности внутреннего слоя.

Для формирования внутреннего и внешнего слоев твердого электролита используют органогели одинакового или разного состава.

В способе используют в качестве стабилизирующих добавок в твердом электролите иттрий, и/или металлы щелочноземельной группы, и/или металлы редкоземельной группы, и/или висмут.

Пропитку пористой поверхности электрода

органогелем проводят под вакуумом или механическим вдавливанием органогеля в микропористую поверхность электрода.

Для деструкции проводят энергетическое воздействие, приводящее к разложению органической части органогеля, например термический, или индукционный, или инфракрасный нагрев, или воздействие электронного или лазерного излучения, или плазмохимическое воздействие.

Для деструкции органогеля используют высокоскоростной пиролиз при температуре не выше 800°C в окислительной или инертной или слабовосстановительной газовой атмосфере.

Деструкцию органической части органогеля проводят одновременно или последовательно с пропиткой или нанесением органогеля на поверхность внутреннего слоя.

При пропитке электрода органогелем или нанесении органогеля на поверхность внутреннего слоя с одновременной деструкцией органогель наносят на покрываемую поверхность методом пульверизации или принтерной печати.

При пропитке электрода органогелем или нанесении органогеля на поверхность внутреннего слоя с последующей деструкцией органогель наносят на холодную поверхность электрода или внутреннего слоя с последующим высокоскоростным нагревом электрода.

Пропитку электрода органогелем или нанесение органогеля на поверхность внутреннего слоя и деструкцию органогеля проводят одно- или многократно.

Достижению вышеуказанного технического результата способствуют высокая скорость нанесения сырья и формирования электролита на поверхности электродов; возможность применения простого и недорогого оборудования; использование низких температур; возможность организации технологического процесса в полностью автоматизированном конвейерном исполнении; универсальности способа в выборе состава электролита; универсальности способа в выборе конструкции электрод-электролитной пары; возможность учета свойств и характеристик материала электрода.

В третьем объекте изобретения обеспечивается достижение технического результата, заключающегося в снижении стоимости органогеля, его универсальности, обеспечении высокой адгезии по отношению к материалу электрода, исключении загрязнения электролита вредными примесями.

Указанный технический результат достигается следующим образом.

Органогель, используемый для изготовления электрод-электролитной пары, содержит наноразмерные частицы двуокиси церия со стабилизирующими добавками и органический раствор солей церия и металлов стабилизирующих добавок смеси альфа-разветвленных карбоновых кислот с общей формулой $H(CH_2-CH_2)_nCR'R''-COOH$, где $R' - CH_3$, $R'' - C_mH_{(m+1)}$ при m от 2 до 6, со средней молекулярной массой 140-250.

Органогель содержит в качестве стабилизирующих металлов иттрий, и/или металлы щелочноземельной группы, и/или металлы редкоземельной группы, и/или

висмут.

Органогель содержит в качестве органического растворителя карбоновую кислоту и/или любой органический растворитель солей металлов карбоновых кислот.

Органогель содержит наноразмерные частицы от 3 до 100 нм.

В органогеле концентрацию в солях церия и металлов стабилизирующих добавок выбирают от 0,05 до 1,5 моль/л в соотношении, отвечающем стехиометрии наносимого электролита.

Объемное соотношение наноразмерных частиц в органогеле не превышает 85%.

В четвертом объекте изобретения достигается технический результат, аналогичный техническому результату первого объекта. Кроме того, в нем достигаются большая универсальность пары, меньшая толщина электролита и дальнейшее повышение электрохимической эффективности устройства.

Указанный технический результат достигается следующим образом.

Электрод-электролитная пара содержит нанопористый электрод, на поверхности которого нанесен слой твердого плотного трехмерного электролита с размерами зерна, не превышающими 1000 нм на основе двуокиси церия со стабилизирующими добавками. Электролит заполняет поверхностные поры нанопористого электрода на глубину 1-5 мкм.

Электролит имеет аморфное строение.

В электрод-электролитной паре в качестве стабилизирующих добавок используют иттрий, и/или металлы щелочноземельной группы, и/или металлы редкоземельной группы, и/или висмут.

В качестве электрода используют анод или катод плоской или трубчатой формы.

Электрод выполнен из нанопористого керамического, или металлического, или металлокерамического материала, размер пор которого, по крайней мере, вблизи поверхности не превышает 1 мкм. В этом варианте электрод-электролитной пары электрод может иметь на поверхности функциональный или технологический подслой. Этот подслой может быть выполнен в виде нанопористого катодного или анодного материала, материала другого электролита или дисперсной смеси электродного и электролитного материалов.

В пятом объекте изобретения достигается технический результат, аналогичный техническому результату второго объекта изобретения.

Указанный технический результат достигается следующим образом.

Способ изготовления электрод-электролитной пары включает формирование на поверхности нанопористого электрода слоя плотного трехмерного твердого электролита на основе двуокиси церия со стабилизирующими добавками. Для формирования слоя вначале проводят пропитку поверхности нанопористого электрода органическим раствором органических солей церия и металлов стабилизирующих добавок смеси альфа-разветвленных карбоновых кислот с общей формулой $N(CH_2-CH_2)_nCR'R''-COOH$, где R' - CH_3 , R'' - $C_mH_{(m+1)}$ при m от 2 до 6,

со средней молекулярной массой 140-250. Затем проводят деструкцию органической части раствора, приводящую к химическому осаждению твердого электролита на поверхности электрода.

В качестве стабилизирующих добавок в способе используют иттрий, и/или металлы щелочноземельной группы, и/или металлы редкоземельной группы, и/или висмут.

В качестве органического растворителя используют карбоновую кислоту, или толуол, или октанол, или другой органический растворитель солей металлов карбоновых кислот.

Для деструкции используют энергетическое воздействие, приводящее к разложению органической части раствора, например термический, или индукционный, или инфракрасный нагрев, или воздействие электронного или лазерного излучения, или плазмохимическое воздействие.

Для деструкции раствора используют высокоскоростной пиролиз при температуре не выше 800°C в окислительной, или инертной, или слабовосстановительной газовой атмосфере.

Деструкцию органической части раствора проводят одновременно или последовательно с пропиткой.

При пропитке электрода с одновременной деструкцией раствор наносят на покрываемую поверхность методом пульверизации или принтерной печати.

При пропитке электрода с последующей деструкцией раствор наносят на холодную поверхность электрода с последующим высокоскоростным нагревом электрода.

Концентрацию в солях церия и металлов стабилизирующих добавок выбирают от 0,05 до 1,5 моль/л в соотношении, отвечающем стехиометрии наносимого электролита.

Нанесение раствора на поверхность электрода и деструкцию проводят одно- или многократно.

Изобретение поясняется чертежами, где на фиг.1 схематически представлен первый вариант предложенной электрод-электролитной пары, а на фиг.2 схематически представлен второй вариант предложенной электрод-электролитной пары.

На фиг.1 показаны микропористый электрод 1 с порами 2, внутренний нанопористый трехмерный слой 3 твердого электролита, плотный внешний слой 4 твердого электролита. На фиг.2 показаны нанопористый электрод 5 с порами 6, плотный трехмерный слой 7 твердого электролита.

Эффективность топливного элемента (электрическая мощность с единицы поверхности) зависит от следующих факторов:

- ионной проводимости электролита на базе двуокиси церия (чем выше проводимость, тем большую мощность можно получить);
- толщины электролита (чем меньше толщина, тем выше мощность);
- электрического сопротивления на границе электрод-электролит (чем меньше сопротивление, тем выше мощность);
- площади поверхности контакта между электродом и электролитом (чем больше площадь контакта, тем выше мощность);
- площади электрохимического контакта газовой фазы, электрода и электролита (чем

больше площадь электрохимического контакта, тем выше мощность).

Работоспособность пары электрод-электролит определяется главным образом плотностью электролитного слоя двуокиси церия (отсутствием сквозных пор и микротрещин) и его способностью противостоять термическим напряжениям как в процессе изготовления, так и в период работы топливного элемента. Последнее качество материала электролитного слоя зависит от прочности материала, адгезии электролита к материалу электрода и способности пары электрод-электролит демпфировать механические напряжения без образования трещин с учетом поверхностных концентраторов напряжений на границе электрод-электролит.

Таким образом, работоспособность пары электрод-электролит определяется составом легированной металлами двуокиси церия, ее механическими свойствами при условии максимального согласования с механическими свойствами электрода и конструкцией слоя двуокиси церия на поверхности пористого электрода.

Возможность реализации оптимальных свойств и характеристик пары электрод-электролит определяется методом ее изготовления.

В качестве материала электролита для топливных элементов используют легированную металлами двуокись церия. В качестве легирующих металлов применяют иттрий, и/или металлы щелочноземельной группы, и/или металлы редкоземельной группы.

Легирование позволяет получать стабилизированную двуокись церия, обладающую кубической флюоридной структурой. Кроме того, легирование позволяет получать двуокись церия со смешанной проводимостью, которую используют в качестве подслоя на катоде или аноде, с целью понижения электрического сопротивления на границе электрод-электролит.

По первому варианту изобретения электрод может иметь плоскую или трубчатую форму, выполнять функцию катода или анода и состоять из керамического, металлического или металлокерамического материала с размерами пор более 1 мкм. Например, в качестве анода могут использоваться металлы, такие как никель, кобальт, их сплавы, нержавеющие стали; металлокерамика, такая как NiO(Ni)-стабилизированная двуокись циркония, NiO(Ni) - стабилизированная двуокись церия, CoO(Co)-стабилизированная двуокись циркония, CoO(Co)-стабилизированная двуокись церия. Металлический анод может быть изготовлен из пенометалла или сетки объемного плетения. В качестве катода может использоваться керамика семейства перовскитов типа LaMnO₃, LaCoO₃, LaNiO₃, галлаты лантана и другие оксиды металлов, обладающие хорошей электронной проводимостью и каталитической активностью ионизации кислорода воздуха. Возможно использование катода из металла с защитным оксидным покрытием. Пористость электрода, как правило, составляет от 20 до 80%.

Внутренний нанопористый трехмерный слой, состоящий из стабилизированной двуокиси церия, погружен в глубину пористого электрода на 5-50 мкм. В качестве стабилизирующих металлов используют иттрий, и/или металлы щелочноземельной группы, и/или металлы редкоземельной группы, и/или висмут.

Глубина погружения (H) зависит от диаметра пор электрода (D) и, как правило, отвечает соотношению $H=(2-3)D$.

Ключевой проблемой эффективности и работоспособности тонкого электролита при его получении любым методом является его дефектность, то есть наличие пор и микротрещин, а также слабая адгезия. Главная причина этой проблемы - высокие термические и внутренние напряжения как в самом электролите, так и на межфазной границе. При нанесении электролита на пористую поверхность электрода микрорельеф поверхности служит концентратором напряжений, что приводит к образованию микротрещин даже при относительно небольших термических и внутренних напряжениях.

В предлагаемом изобретении очень важна роль внутреннего нанопористого трехмерного слоя электролита из стабилизированной двуокиси церия. В частности, за счет погружения слоя в глубину материала электрода, его нанопористости и высокой адгезии к материалам электрода достигается нивелирование поверхностных концентраторов напряжений; согласование коэффициентов термического расширения материала электрода и электролита; демпфирование механических напряжений. Перечисленные выше эффекты увеличиваются, если внутренний слой имеет градиент пористости: повышение пористости от поверхности электрода в глубину. Все это существенно повышает надежность и работоспособность пары электрод-электролит и выражается в первую очередь в предотвращении образования трещин и дефектов в плотном слое. Кроме того, позволяет реализовать минимальную толщину плотного слоя, за счет чего достигается понижение рабочей температуры электрохимического устройства и повышение его электрохимической эффективности.

В частности, предлагаемый внутренний слой, состоящий из двуокиси церия, способен демпфировать термические напряжения до 500 МПа в паре с керамическим электродом и до 1000 МПа в паре с металлическим электродом.

Высокая прочность и трещиностойкость внутреннего слоя, особенно важные для процесса изготовления электрод-электролитной пары, достигаются за счет его трехмерности и структуры, состоящей из кристаллитов размером 3-1000 нм и аморфной фазы.

В предлагаемом изобретении роль внутреннего нанопористого трехмерного слоя из стабилизированной двуокиси церия важна и с позиции повышения электрохимической эффективности пары электрод-электролит. Во-первых, это достигается за счет многократного увеличения площади электрического контакта материала слоя с материалом электрода. Во-вторых, нанокристаллический слой имеет более

высокую проводимость ионов кислорода. В частности, кислородная проводимость наноструктурированного (зерно 10-100 нм) электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ в 2-3 раза выше, чем такого же электролита с величиной зерна 20 мкм.

В третьих, нанопористый слой: обладает высокой поверхностной ионной и электронной проводимостью, особенно во влажной газовой атмосфере со стороны электрода. В четвертых, за счет дополнительного легирования стабилизированной двуокиси церия, составляющей внутренний слой, например гадолинием, достигается смешанная проводимость слоя, что многократно повышает площадь поверхности электрохимического контакта ионного проводника, электронного проводника и кислорода воздуха (для катодного электрода) или топлива (для анодного электрода).

Таким образом, внутренний слой обеспечивает высокую плотность тока, низкий уровень электродных перенапряжений, высокую удельную мощность топливного элемента в целом.

Плотный слой твердого электролита представляет собой тонкий двухмерный слой, состоящий из кубической двуокиси церия, обладающей 100% ионной проводимостью. В качестве стабилизирующих металлов используют, например, иттрий или самарий. За счет того, что слой находится на поверхности внутреннего нанопористого слоя, нивелирующего поверхностные концентраторы напряжений и демпфирующего все технологические и термические напряжения, он может иметь толщину 0,5-5 мкм. Благодаря этому омические потери в электролите минимальны, что позволяет получить максимальную электрохимическую эффективность электролита как такового. Аморфная структура слоя придает ему высокую прочность и эластичность, что важно на стадии изготовления электрод-электролитной пары, на которой, как известно, наблюдается высокий процент брака. Косвенно, это снижает стоимость электрод-электролитной пары и электрохимического устройства в целом. После нанесения электролитного слоя, аморфная структура двуокиси церия может быть кристаллизована без опасности образования трещин в слое.

Состав слоев может быть одинаковым или разным. Возможно градиентное изменение состава и свойств поперек толщины слоев. Это достигается последовательным наслаиванием как внутреннего слоя, так и внешнего слоя с соответствующим изменением технологических условий метода и используемого сырья. Этот факт значительно расширяет потенциальные возможности пары и способа ее получения. Кроме того, с целью придания одному из слоев электролита специальных свойств, возможно многокомпонентное легирование двуокиси церия другими металлами. Например, дополнительное легирование стабилизированной двуокиси церия скандием и алюминием существенно повышает прочность электролита по сравнению со стабилизированной двуокисью церия без легирования. Стабилизация двуокиси церия висмутом повышает плотность и ионную проводимость электролита. Двуокись церия,

стабилизированная иттрием, после дополнительного легирования стронцием приобретает стойкость к восстановлению, что существенно увеличивает работоспособность анод-электролитной пары.

По второму варианту выполнения электрод-электролитной пары электрод может иметь плоскую или трубчатую форму, выполнять функцию катода или анода и состоять из керамического, металлического или металлокерамического материала. Вариантом электрода, получившим в настоящее время широкое распространение, является катод с катодным или электролитным подслоем, или анод с анодным или электролитным подслоем. Поры 6 электрода или подслоя имеют размер менее 1 мкм.

Плотный трехмерный слой плотного электролита из стабилизированной двуокиси церия находится на поверхности с частичным погружением в поры электрода на глубину 1-5 мкм. Слой плотного электролита представляет собой кубическую двуокись церия, стабилизированную иттрием или редкоземельными металлами. Кроме того, возможно дополнительное легирование стабилизированной двуокиси церия другими металлами. Слой, по крайней мере, на стадии нанесения имеет аморфную структуру. Слой выполняет те же функции и имеет те же преимущества, как двойной слой первого варианта пары. Отличие заключается лишь в том, что при размере пор электрода менее 1 мкм, необходимость в нанопористом внутреннем электролитном слое отпадает.

Первый вариант предложенной электрод-электролитной пары изготавливается с помощью первого варианта предложенного способа ее изготовления и при использовании предложенного органогиеля.

Органогель представляет собой металлоорганическую жидкость, состоящую из органического раствора органических солей церия и легирующих металлов с добавкой наноразмерных частиц стабилизированной двуокиси церия. Органической основой солей металлов является смесь α -разветвленных карбоновых кислот, отвечающих общей формуле $\text{H}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n\text{CR}'\text{R}''-\text{COOH}$, где $\text{R}' - \text{CH}_3$, $\text{R}'' - \text{C}_m\text{H}_{(m+1)}$ при m от 2 до 6, со средней молекулярной массой 140-250. Растворителем органических солей служит карбоновая кислота и/или любой другой органический растворитель карбоновых кислот, например толуол, октанол и др. Основная роль растворителя - регулирование вязкости органогиеля.

Соли церия и легирующих металлов, в качестве которых могут использоваться иттрий; редкоземельные металлы; висмут; алюминий; щелочные и щелочноземельные металлы, получают экстракцией из водных растворов солей этих металлов в смесь карбоновых кислот, после чего карбоксилаты металлов смешивают в пропорции, необходимой для получения стехиометрии конечного состава электролита. Концентрация каждого металлического элемента в карбоксилате может изменяться в пределах от 0,05 до 1,5 моль/л.

Материал наноразмерных частиц - стабилизированная и/или легированная

двуокись церия. Используемый размер наночастиц, отвечающих составу или части состава электролита, составляет от 3 до 100 нм. Объемное соотношение частиц в органогеле может достигать 85% общего объема органической жидкости. Объемное содержание частиц в органогеле регулирует вязкость органогеля и плотность наносимого слоя электролита. Чем выше содержание частиц, тем выше вязкость органогеля и нанопористость наносимого слоя электролита. Целесообразность объемного содержания частиц в органогеле исходит из простого правила: чем выше размер пор электрода, тем больше объемное содержание частиц. Приготовление органогеля осуществляется путем механического смешивания частиц и органической жидкости.

Способ получения слоя электролита основан на деструкции (разложении) органической составляющей органогеля, нанесенного на поверхность электрода. При этом на поверхности формируется оксидный слой, в состав которого входят частицы и оксиды металлов, химически осажденные из соответствующих карбоксилатов металлов, входящих в состав органогеля. Причем оксиды металлов, осажденные из карбоксилатов, цементируют частицы между собой, образуя монолит. В отличие от других методов осаждения из растворов, когда на поверхности осаждаются порошки оксидов металлов, для уплотнения которых необходимо спекание при высокой температуре, предлагаемый способ позволяет непосредственно получать компактный слой электролита при низких температурах, что составляет принципиальное отличие метода.

Отличительной особенностью является то, что при деструкции органогеля оксиды металлов, осажденные из карбоксилатов, имеют аморфную структуру. Аморфная структура подобна жидкости и по аналогии с жидким электролитом дает следующие преимущества:

- позволяет получить максимальную площадь электрохимического контакта электролита из двуокиси церия материалами электродов;

- повторяет микрорельеф поверхности электродов, включая поверхность их открытых пор;

- герметизирует поры и микротрещины, выходящие на поверхность электродов.

Кроме того, последовательный переход от жидкого состояния органогеля к кристаллической окиси церия через промежуточное аморфное состояние позволяет оптимизировать такие свойства электролита, как адгезия, внутренние напряжения, диффузионное взаимодействие на межфазных границах.

Стадии образования слоя электролита на микропористой поверхности следующие.

Первая стадия - это нанесение на поверхность пористого электрода органогеля любым известным способом. При получении внутреннего нанопористого трехмерного слоя электролита нанесение включает пропитку поверхностных пор электрода органогелем. Пропитку проводят путем механического вдавливания органогеля в пористую поверхность электрода, например, валиком, или путем вакуумной пропитки. Вакуумную

пропитку предпочтительно используют для электродов, имеющих мелкие поры. При получении плотного внешнего слоя электролита органогель наносят методом пульверизации или принтерной печати.

Вторая стадия - это деструкция (разложение), в результате чего на поверхности формируется слой электролита, а органические составляющие органогеля удаляются в виде газа.

Две стадии процесса могут быть объединены в одну. Для этого органогель наносится на нагретую поверхность методом пульверизации или принтерной печати, при условии, что температура поверхности достаточна для деструкции.

Формирование слоя электролита может проводиться с использованием любого процесса, приводящего к деструкции органической составляющей органогеля, например термического, индукционного или инфракрасного нагрева; электронным или лазерным лучом; плазмохимическим воздействием.

С технологической и экономической точки зрения наиболее простой и дешевый процесс - это термическая деструкция (пиролиз). Температура начала деструкции около 200 °С. Процесс можно проводить при атмосферном давлении на воздухе, в инертной или слабо восстановительной атмосфере. Температура и газовая среда определяют скорость деструкции и соответственно свойства электролита. Для стабилизации промежуточного аморфного состояния предпочтительно использование инертной или слабо восстановительной атмосферы и высокоскоростные способы деструкции. Минимальное время для формирования слоя электролита составляет 30 секунд.

В частности, для получения слоя электролита электрод нагревают в инертной или слабо восстановительной атмосфере до температуры не выше 800°С и на поверхность наносят органогель методом пульверизации. Пропитка поверхностных пор электрода при повышенной температуре происходит непосредственно в момент попадания органогеля на поверхность. При деструкции органическая часть органогеля разлагается на летучие компоненты, а на поверхности, включая поверхностные поры, формируются оксиды, образующие слой электролита. При вторичном нанесении органогеля слой электролита формируется на поверхности первого осажденного слоя. В зависимости от свойств органогеля и его состава получают необходимую плотность и свойства внешнего слоя электролита.

Возможен вариант нанесения органогеля на холодную поверхность электрода с последующей его деструкцией. При использовании термического метода деструкции температура также не должна превышать 800°С.

Окончательный процесс получения кристаллического электролита из уже сформированного слоя аморфного материала заключается в финишной термообработке на воздухе. Предпочтительно использовать температуру, не превышающую рабочую температуру электрохимического устройства более чем на 10-15%.

Свойства органогеля, такие как: состав

частиц; состав и концентрация металлов в смеси органических солей; объемное соотношение частиц и раствора карбоксилатов, выбираются в зависимости от конечного состава электролита, его толщины, свойств поверхности подложки и др. Эти свойства органогиеля позволяют контролировать все характеристики электролита с учетом свойств поверхности подложки.

Способ позволяет получать пленочный электролит на подложках из любых материалов, любой формы и размера.

Способ очень производителен и экономичен.

Способ легко поддается полной автоматизации и организации конвейерного производства.

Низкие температуры формирования электролитного слоя дают еще одно принципиальное преимущество по сравнению с известными методами. Оно заключается в отсутствии химического взаимодействия электролита с материалами электродов. В результате на межфазной границе не образуются оксидные соединения с высоким электрическим сопротивлением, что способствует существенному увеличению плотности тока и удельной мощности топливного элемента.

Ниже на конкретных примерах показаны возможности разработанного способа получения первого варианта электрод-электролитной пары и органогиель для этого способа.

Пример 1. Органогиель для получения электролита системы $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$, например $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$.

Пример 1.1. Методом экстракции из водных солей церия и самария в смесь кислот, отвечающих общей формуле: $\text{H}(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{CR}'\text{R}''\text{-COOH}$, где $\text{R}' - \text{CH}_3$, $\text{R}'' - \text{C}_m\text{H}_{(m+1)}$ при m от 2 до 6, со средней молекулярной массой 140-250, готовятся карбоксилаты Ce и Sm с концентрацией 1,0-1,5 моль/л. Избыточное количество карбоновых кислот служит растворителем. Карбоксилаты Ce и Sm смешивают в количествах, отвечающих стехиометрии электролита $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$.

Полученный раствор карбоксилатов смешивают с наноразмерными частицами 3-100 нм состава $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$. Объемное содержание наночастиц берется 85% от объема органической жидкости.

Органогиель примера 1.1 используется для получения внутреннего нанопористого трехмерного слоя электролита $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$ на электродах из металла, металлокерамики или керамики с размерами пор от 5 до 30 мкм, с глубиной погружения в электрод от 10 до 60 мкм соответственно.

Пример 1.2. Готовится раствор карбоксилатов Ce и Sm с концентрацией 1,0-1,5 моль/л, как в примере 1.1. Карбоксилаты Ce и Sm смешивают в количествах, отвечающих стехиометрии электролита $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$. Затем полученный раствор карбоксилатов, отвечающего составу $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$, смешивают с наноразмерными частицами 3-100 нм состава $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$. Объемное содержание наночастиц берется от

5 до 20% от объема органической жидкости.

Органогиель примера 1.2 используется для получения плотного внешнего слоя электролита $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$ на поверхности внутреннего нанопористого трехмерного слоя электролита на основе легированной двуокиси церия или на поверхности любого другого подслоя.

Пример 1.3. Готовится раствор карбоксилатов Ce и Sm с концентрацией 0,05-0,5 моль/л, как в примере 1.1, отвечающих составу электролита $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$.

Полученный раствор, отвечающий составу $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$, смешивают с наноразмерными частицами 3-100 нм $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$. Объемное содержание наночастиц берется от 20 до 50% от объема органической жидкости.

Органогиель примера 1.3 используется для получения внутреннего нанопористого трехмерного слоя электролита $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$ на электродах из металла, металлокерамики или керамики с размерами пор от 1 до 5 мкм, с глубиной погружения в электрод от 3 до 15 мкм соответственно.

Пример 1.4. Готовится раствор карбоксилатов Ce и Sm с концентрацией 0,05-0,5 моль/л, как в примере 1.1, отвечающих составу электролита $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$.

Полученный раствор смешивают с наноразмерными частицами 3 - 100 нм состава $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$. Объемное содержание наночастиц берется от 1 до 10% от объема органической жидкости.

Органогиель примера 1.4 используется для получения плотного внешнего слоя электролита $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$ на поверхности внутреннего нанопористого трехмерного слоя электролита на основе легированной двуокиси церия или на поверхности любого другого подслоя.

Пример 2. Органогиель для получения электролита системы $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$, например $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{GdO}_{1.5})_{0.2}$.

Пример 2.1. Методом экстракции из водных солей церия и гадолиния в смесь карбоновых кислот, отвечающих общей формуле: $\text{H}(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{CR}'\text{R}''\text{-COOH}$, где $\text{R}' - \text{CH}_3$, $\text{R}'' - \text{C}_m\text{H}_{(m-1)}$ при m от 2 до 6, со средней молекулярной массой 140-250, готовят карбоксилаты Ce и Gd с концентрацией от 0,5 до 1,5 моль/л. Избыточное количество карбоновых кислот служит растворителем. Карбоксилаты Ce и Gd смешивают в количествах, отвечающих стехиометрии электролита системы $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{GdO}_{1.5})_{0.2}$.

Полученный раствор смешивают с наноразмерными частицами 3-100 нм, отвечающими составу $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{GdO}_{1.5})_{0.2}$.

Объемное содержание наночастиц берется в пределах от 40 до 60% от объема органической жидкости.

Органогиель примера 2.1 используется для получения внутреннего нанопористого трехмерного слоя электролита $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{GdO}_{1.5})_{0.2}$ на электродах из металла, металлокерамики или керамики с размерами пор от 3 до 10 мкм, с глубиной погружения в электрод от 6 до 20 мкм

соответственно.

Пример 2.2. Готовится раствор карбоксилатов Ce и Gd с концентрацией от 0,5 до 1,5 моль/л, как в примере 2.1, отвечающих составу электролита $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{GdO}_{1.5})_{0.2}$.

Полученный раствор смешивают с наноразмерными частицами 3-100 нм, отвечающими составу $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{GdO}_{1.5})_{0.2}$.

Объемное содержание наночастиц берется в пределах от 1 до 20% от объема органической жидкости.

Органогель примера 2.2 используется для получения плотного внешнего слоя электролита $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{GdO}_{1.5})_{0.2}$ на поверхности внутреннего нанопористого трехмерного слоя электролита на основе легированной двуокиси церия или на поверхности любого другого подслоя.

Пример 3. Органогель для получения электролита системы $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, например $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{YO}_{1.5})_{0.2}$.

Пример 3.1. Методом экстракции из водных солей церия и иттрия в смесь карбоновых кислот, отвечающих общей формуле: $\text{H}(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{CR}'\text{R}''\text{-COOH}$, где R' - CH_3 , R'' - $\text{C}_m\text{H}_{(m+1)}$ при m от 2 до 6, со средней молекулярной массой 140-250, готовят карбоксилаты Ce и Y с концентрацией 1,5 моль/л. Избыточное количество карбоновых кислот служит растворителем. Карбоксилаты Ce и Y смешивают в количествах, отвечающих стехиометрии $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{YO}_{1.5})_{0.2}$.

Полученный раствор смешивают с наноразмерными частицами 3-100 нм состава $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{YO}_{1.5})_{0.2}$. Объемное содержание наночастиц берется 50-85% от объема органической жидкости.

Органогель примера 3.1 используется предпочтительно для получения внутреннего нанопористого трехмерного слоя электролита $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{YO}_{1.5})_{0.2}$ на электродах из металла, металлокерамики или керамики с размерами пор от 5 до 30 мкм, с глубиной погружения в электрод от 10 до 60 мкм соответственно.

Пример 3.2. Готовится раствор карбоксилатов Ce и Y с концентрацией от 0,05 до 0,5 моль/л, как в примере 3.1. Карбоксилаты Ce и Y смешивают в количествах, отвечающих стехиометрии $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{YO}_{1.5})_{0.2}$.

Полученный раствор смешивают с наноразмерными частицами 3-100 нм состава $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{YO}_{1.5})_{0.2}$. Объемное содержание наночастиц берется 5-25% от объема органической жидкости.

Органогель примера 3.2 используется предпочтительно для получения плотного внешнего слоя электролита $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{YO}_{1.5})_{0.2}$ на поверхности внутреннего слоя электролита на базе двуокиси церия или на поверхности любого другого подслоя.

Пример 4. Органогель для получения электролита $(\text{Y}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_x$

Пример 4.1. Методом экстракции из водных солей церия, стронция и иттрия в смесь карбоновых кислот, отвечающих общей формуле: $\text{H}(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{CR}'\text{R}''\text{-COOH}$, где R' - CH_3 , R'' - $\text{C}_m\text{H}_{(m+1)}$ при m от 2 до 6, со средней молекулярной массой 140-250, готовят карбоксилаты Ce, Sr и Y с

концентрацией от 0,5 до 1,5 моль/л. Избыточное количество карбоновых кислот служит растворителем. Карбоксилаты Ce, Sr и Y смешивают в количествах, отвечающих стехиометрии электролита

$[(\text{Y}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.4}\text{Ce}_{0.6}]\text{O}_x$.

Полученный раствор смешивают с наноразмерными частицами 3-100 нм состава $[(\text{Y}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.4}\text{Ce}_{0.6}]\text{O}_x$. Объемное содержание наночастиц берется 50-85% от объема органической жидкости.

Органогель примера 4.1 используется предпочтительно для получения внутреннего нанопористого трехмерного слоя электролита $[(\text{Y}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.4}\text{Ce}_{0.6}]\text{O}_x$ на анодах из металла или металлокерамики с размерами пор более 1 мкм.

Пример 4.2. Методом экстракции из водных солей церия, стронция и иттрия в смесь карбоновых кислот, отвечающих общей формуле: $\text{H}(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{CR}'\text{R}''\text{-COOH}$, где R' - CH_3 , R'' - $\text{C}_m\text{H}_{(m+1)}$ при m от 2 до 6, со средней молекулярной массой 140-250, готовят карбоксилаты Ce, Sr и Y с концентрацией от 0,05 до 1,5 моль/л. Избыточное количество карбоновых кислот служит растворителем. Карбоксилаты Ce, Sr и Y смешивают в количествах, отвечающих стехиометрии электролита

$[(\text{Y}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.4}\text{Ce}_{0.6}]\text{O}_x$.

Полученный раствор смешивают с наноразмерными частицами 3-100 нм состава $[(\text{Y}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.4}\text{Ce}_{0.6}]\text{O}_x$. Объемное содержание наночастиц берется 5-50% от объема органической жидкости.

Органогель примера 4.2 используется предпочтительно для получения внешнего плотного слоя электролита $[(\text{Y}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.4}\text{Ce}_{0.6}]\text{O}_x$ на поверхности внутреннего слоя $[(\text{Y}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.4}\text{Ce}_{0.6}]\text{O}_x$ или на поверхности любого другого анодного подслоя.

Пример 5. Органогель для получения электролита системы Ce-Bi-Ox, например $\text{Ce}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{O}_2$

Пример 5.1. Методом экстракции из водных солей церия и висмута в смесь карбоновых кислот, отвечающих общей формуле: $\text{H}(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{CR}'\text{R}''\text{-COOH}$, где R' - CH_3 , R'' - $\text{C}_m\text{H}_{(m+1)}$ при m от 2 до 6, со средней молекулярной массой 140-250, готовят карбоксилаты Ce и Bi с концентрацией от 0,05 до 1,5 моль/л. Избыточное количество карбоновых кислот служит растворителем. Карбоксилаты Ce и Bi смешивают в количествах, отвечающих стехиометрии электролита $\text{Ce}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{O}_2$.

Полученный раствор смешивают с наноразмерными частицами 3-100 нм состава $\text{Ce}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{O}_2$.

Объемное содержание наночастиц берется 50-85% от объема органической жидкости.

Органогель примера 5.1 используется предпочтительно для получения внутреннего нанопористого трехмерного слоя электролита $\text{Ce}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{O}_2$ на электродах из металла, керамики или металлокерамики с размерами пор более 1 мкм.

Пример 5.2. Методом экстракции из водных солей церия и висмута в смесь карбоновых кислот, отвечающих общей формуле: $\text{H}(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{CR}'\text{R}''\text{-COOH}$, где R' -

CH_3 , R'' - $\text{C}_m\text{H}_{(m+1)}$ при m от 2 до 6, со средней молекулярной массой 140-250, готовят карбоксилаты Се и Вi с концентрацией от 0,05 до 1,5 моль/л. Избыточное количество карбоновых кислот служит растворителем. Карбоксилаты Се и Вi смешивают в количествах, отвечающих стехиометрии электролита $\text{Ce}_{0,6}\text{Bi}_{0,4}\text{O}_2$.

Полученный раствор смешивают с наноразмерными частицами 3-100 нм состава $\text{Ce}_{0,6}\text{Bi}_{0,4}\text{O}_2$.

Объемное содержание наночастиц берется 5-50% от объема органической жидкости.

Органогель примера 5.2 используется предпочтительно для получения внешнего плотного слоя электролита $\text{Ce}_{0,6}\text{Bi}_{0,4}\text{O}_2$ на поверхности внутреннего слоя $\text{Ce}_{0,6}\text{Bi}_{0,4}\text{O}_2$ или на поверхности любого другого подслоя.

Пример 6. Способ изготовления электрод-электролитной пары, состоящей из микропористого электрода и двухслойного электролита на основе двуокиси церия

В качестве материалов электрода в этом примере могут использоваться:

- керамический катод, например, из группы перовскитов семейства манганитов, кобальтитов, никелитов, хромитов и др.;

- металлический катод, изготовленный, например, из ферритной стали;

- металлокерамический анод, например, системы Ni-CeO_2 , Co-CeO_2 , Cu-CeO_2 и т.п.;

- металлический анод изготовленный из пенометалла или сетки объемного плетения, состоящий из никеля, кобальта или их сплавов.

Форма электрода - плоская или трубчатая. Электрод может иметь развитый рельеф, пористость от 30 до 75% и размер пор от 1 до 30 мкм.

Пример 6.1. Способ изготовления пары катод ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$) - двухслойный электролит на основе (CeO_2)_{0,8}($\text{SmO}_{1,5}$)_{0,2} (SDC)

Катод имеет пористость 30% и средний размер пор 5 мкм.

Для получения электролита применяется метод термической деструкции. Нанесение осуществляется как минимум в два этапа.

На первом этапе получают внутренний нанопористый трехмерный слой электролита SDC преимущественно внутри поверхностных пор катода. Предназначение внутреннего слоя электролита SDC следующее:

- 1) преобразование крупных поверхностных пор катода в нанопористый материал, отвечающий составу электролита SDC;

- 2) демпфирование внутренних и термических напряжений на межфазной границе двух сопряженных материалов и в слое материала электрода, обращенном к электролиту;

- 3) нивелирование негативного влияния поверхностных концентраторов напряжений материала электрода;

- 4) получение максимальной площади поверхности электрохимического контакта электролита со стороны катода.

Для получения внутреннего слоя электролита SDC используется органогель примеров 1.1 или 1.3.

Органогель наносят на холодную поверхность валиком с вдавливанием его в

поверхностные поры электрода или односторонней вакуумной пропиткой пористого электрода. Деструкцию

осуществляют путем нагрева электрода до температуры 500-800°C в атмосфере аргона или смеси аргона с водородом при нормальном давлении. В результате деструкции на нагретой поверхности электрода формируется частично аморфный, трехмерный слой нанопористого электролита SDC, погруженный в поры электрода на глубину 10-15 мкм. С целью стабилизации свойств электролита проводится кристаллизационный обжиг при температуре 600-1100°C, но более 15% превышения рабочей температуры электрохимического устройства, при этом величина зерна электролита составляет 20-1000 нм.

На втором этапе получают плотный двумерный слой электролита SDC на поверхности сформированного подслоя электролита SDC.

Для этого используют органогель примеров 1.2 или 1.4. Органогель наносят на холодную поверхность функционального подслоя с последующим нагревом до 500-800°C в атмосфере аргона или смеси аргона с водородом или на нагретую до 500-800°C поверхность подслоя в аналогичной атмосфере. Финишная термообработка проводится на воздухе при температуре 600-1100°C, но более 15% превышения рабочей температуры электрохимического устройства. В результате на поверхности подслоя формируется плотный без дефектов и микротрещин двумерный слой электролита SDC с величиной зерна 20-1000 нм. Толщина слоя составляет 3-10 мкм.

Возможен вариант нанесения органогеля примера 1.4 на нагретую до температуры 200-500°C поверхность подслоя в воздушной или инертной атмосфере. В результате деструкции на поверхности подслоя формируется плотный без дефектов и микротрещин двумерный слой электролита SDC. Финишная термообработка проводится на воздухе при температуре 600-1100°C, но более 15% превышения рабочей температуры электрохимического устройства. В результате на поверхности подслоя формируется плотный без дефектов и микротрещин двумерный слой электролита SDC с величиной зерна 20-1000 нм. Толщина слоя составляет 1-5 мкм.

Полученный таким образом электролит представлял собой сплошной слой, часть которого, в виде трехмерного нанопористого электролита, погружена в пористую структуру электрода, а поверхностный слой, в виде плотной двумерной пленки, равномерно распределен по поверхности, повторяя ее рельеф.

Пример 6.2. Способ изготовления пары катод ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$) - двухслойный электролит на основе двуокиси церия разного состава, например GDC/SDC или GDC/YDC

Катод имеет пористость 30% и средний размер пор 5 мкм.

Для получения электролита применяется метод термической деструкции. Нанесение осуществляется как минимум в два этапа.

На первом этапе получают внутренний нанопористый трехмерный слой из

электролита (CeO_2)_{0.8}($\text{GdO}_{1.5}$)_{0.2}(GDC), обладающего смешанной ионной и электронной проводимостью. Предназначение внутреннего слоя электролита (CeO_2)_{0.8}($\text{GdO}_{1.5}$)_{0.2} следующее:

1) преобразование крупных поверхностных пор катода в нанопористый материал, отвечающий составу электролита (CeO_2)_{0.8}($\text{GdO}_{1.5}$)_{0.2};

2) демпфирование внутренних и термических напряжений на межфазной границе двух сопряженных материалов и в слое материала электрода, обращенном к электролиту;

3) нивелирование негативного влияния поверхностных концентраторов напряжений материала электрода;

4) получение максимальной площади поверхности электрохимического контакта электролита со стороны электрода;

5) получение максимальной площади электрохимического контакта воздуха, материала катода и материала электролита;

6) получение минимального катодного сопротивления.

Для получения внутреннего слоя электролита (CeO_2)_{0.8}($\text{GdO}_{1.5}$)_{0.2} используется органогель примера 2.1.

Способ получения внутреннего слоя аналогичен способу примера 6.1.

На втором этапе получают плотный двумерный слой электролита системы $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ (SDC) или $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (YDC) на поверхности сформированного подслоя электролита (CeO_2)_{0.8}($\text{GdO}_{1.5}$)_{0.2}.

Для этого используют органогель примера 1.2 или 1.4 для SDC или органогель примера 3.2 для YDC. Способ получения плотного внешнего слоя аналогичен способу примера 6.1.

Полученный таким образом электролит представлял собой сплошной слой, часть которого, в виде трехмерного нанопористого электролита GDC, погружена в пористую структуру катода, а поверхностный слой, в виде плотной двумерной пленки SDC или YDC, равномерно распределен по поверхности внутреннего слоя.

Пример 6.3. Способ изготовления пары анод (50% CoO - 50% GDC) - двухслойный электролит на основе двуокиси церия разного состава, например GDC/SGC

Анод имеет пористость 30% и средний размер пор 3 мкм.

Для получения электролита применяется метод термической деструкции. Нанесение осуществляется как минимум в два этапа.

На первом этапе получают внутренний нанопористый трехмерный слой из GDC, обладающий смешанной ионной и электронной проводимостью. Предназначение внутреннего слоя электролита из GDC следующее:

1) преобразование поверхностных пор анода в нанопористый материал, отвечающий составу электролита GDC;

2) демпфирование внутренних и термических напряжений на межфазной границе двух сопряженных материалов и в слое материала анода, обращенном к электролиту;

3) нивелирование негативного влияния поверхностных концентраторов напряжений

материала анода;

4) получение максимальной площади поверхности электрохимического контакта электролита со стороны анода;

5) получение максимальной площади электрохимического контакта газообразного топлива, материала анода и материала электролита;

6) получение минимального анодного сопротивления.

Для получения внутреннего слоя электролита GDC используется органогель примера 2.1.

Способ получения внутреннего слоя аналогичен способу примера 6.1.

На втором этапе получают плотный двумерный слой электролита SDC на поверхности сформированного подслоя электролита GDC.

Для этого используют органогель примера 1.4. Способ получения плотного внешнего слоя аналогичен способу примера 6.1.

Полученный таким образом электролит представлял собой сплошной слой, часть которого, в виде трехмерного нанопористого электролита GDC со смешанной проводимостью, погружена в пористую структуру анода на глубину 6-8 мкм, а поверхностный слой, в виде плотной двумерной пленки SDC, равномерно распределен по поверхности внутреннего слоя.

Пример 6.4. Способ изготовления пары анод (сталь, никель, кобальт или их сплав) - двухслойный электролит на основе двуокиси церия.

Металлический анод в виде пенометалла или сетки объемного плетения имеет пористость 30-60% и размер пор 10-50 мкм.

Для получения электролита применяется метод термической деструкции. Нанесение осуществляется как минимум в два этапа.

На первом этапе получают внутренний нанопористый трехмерный слой из $[(\text{Y}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.4}\text{Ce}_{0.6}]\text{O}_x$, обладающий высокой стойкостью к восстановлению в атмосфере газообразного топлива. Для этого используют органогель примера 4.1. Способ получения и предназначение внутреннего слоя электролита аналогичны примеру 6.1.

На втором этапе получают плотный двумерный слой электролита $[(\text{Y}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.4}\text{Ce}_{0.6}]\text{O}_x$ на поверхности сформированного подслоя.

Для этого используют органогель примера 4.2. Способ получения плотного внешнего слоя аналогичен способу примера 6.1.

Полученный таким образом электролит представляет собой сплошной слой, часть которого, в виде трехмерного нанопористого электролита $[(\text{Y}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.4}\text{Ce}_{0.6}]\text{O}_x$, погружена в пористую структуру металлического анода на глубину 20-100 мкм, а поверхностный слой, в виде плотной двумерной пленки $[(\text{Y}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.4}\text{Ce}_{0.6}]\text{O}_x$, равномерно распределен по поверхности внутреннего слоя.

Пример 6.5. Способ изготовления пары металлический катод (сталь, никель, кобальт или их сплав) - двухслойный электролит на основе двуокиси церия.

Металлический анод в виде пенометалла или сетки объемного плетения имеет пористость 30-60% и размер пор 10-50 мкм.

Для получения электролита применяется

метод термической деструкции. Нанесение осуществляется как минимум в два этапа.

На первом этапе получают внутренний нанопористый трехмерный слой из $\text{Ce}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{O}_2$, обладающий высокой проводимостью ионов кислорода при низкой температуре. Для этого используют органогель примера 5.1. Способ получения и предназначение внутреннего слоя электролита аналогичны примеру 6.1.

На втором этапе получают плотный двухмерный слой электролита на базе двуокиси церия, как в примерах 6.1-6.4.

Второй вариант предложенной электрод-электролитной пары (фиг.2) изготавливается с помощью второго варианта предложенного способа ее изготовления следующим образом.

Способ получения электролита основан на деструкции (разложении) органической составляющей органического раствора солей церия и стабилизирующих металлов, нанесенных на поверхность электрода. В качестве органических солей берутся карбоксилаты церия, иттрия, щелочных, щелочноземельных, редкоземельных металлов, висмута, алюминия, смеси альфа-разветвленных карбоновых кислот с общей формулой: $\text{H}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n\text{CR}'\text{R}''-\text{COOH}$, где R' - CH_3 , R'' - $\text{C}_m\text{H}_{(m+1)}$ при m от 2 до 6, со средней молекулярной массой 140-250. Растворителем органических солей является любая карбоновая кислота, толуол, октанол или другой органический растворитель.

В результате деструкции органической составляющей раствора на поверхности формируется аморфный оксидный слой, состав которого отвечает стабилизированной двуокиси церия. В отличие от других методов осаждения из растворов, когда на поверхности осаждаются порошки оксидов металлов, для уплотнения которых необходимо спекание при высокой температуре, предложенный способ позволяет непосредственно получать плотный бездефектный слой электролита при низких температурах, что составляет принципиальное отличие метода.

Первая стадия способа - это нанесение раствора на нанопористую поверхность любым известным способом, предпочтительно методом пульверизации или принтерной печати. Вследствие высокой текучести и смачивающей способности раствора пропитка поверхностных пор размером менее 1 мкм на глубину 1-5 мкм достигается автоматически и не требует каких-либо специальных приемов.

Вторая стадия - это деструкция (разложение) раствора, в результате чего на поверхности формируется плотный слой электролита, а органические составляющие органогеля удаляются в виде газа.

Две стадии процесса могут быть объединены в одну. Для этого раствор наносится на нагретую поверхность при условии, что температура поверхности достаточна для деструкции.

Формирование слоя электролита может проводиться с использованием любого процесса, приводящего к деструкции органической составляющей раствора, например термического, индукционного или инфракрасного нагрева; электронным или лазерным лучом; плазмохимическим

воздействием.

С технологической и экономической точки зрения наиболее простой и дешевый процесс - это термическая деструкция (пиролиз). Температура деструкции не превышает 800°C , предпочтительный температурный интервал термической деструкции $200-600^\circ\text{C}$. Процесс можно проводить при атмосферном давлении на воздухе, в инертной или слабо восстановительной атмосфере. Температура и газовая среда определяют скорость деструкции и соответственно свойства электролита. Для стабилизации промежуточного аморфного состояния предпочтительно использование инертной или слабо восстановительной атмосферы и высокоскоростные способы деструкции. Минимальное время для формирования слоя электролита в этом случае составляет 30 секунд. В случае деструкции на воздухе достигается повышение скорости формирования оксидного слоя. Минимальное время для формирования слоя электролита в этом случае составляет 5-10 секунд.

Вариант нанесения раствора на нагретую поверхность с одновременной деструкцией является более скоростным и производительным, однако приводит к повышенному уровню напряжений в слое электролита и на межфазной границе.

Вариант нанесения раствора на холодную поверхность с последующими нагревом и деструкцией является менее производительным, но позволяет понизить уровень напряжений в слое и получить более равномерный по толщине слой, что важно, например, в случае изготовления электрод-электролитной пары большой площади. Кроме того, этот вариант предпочтительней в случае многократного наслаивая электролита, при котором исключается "брак" электролитного слоя, так как наслаивание залечивает возможные дефекты.

Окончательный процесс получения кристаллического электролита из уже сформированного слоя аморфного материала заключается в финишной термообработке на воздухе. Предпочтительно использовать температуру, не превышающую рабочую температуру электрохимического устройства более чем на 10-15%.

Отличительной особенностью способа является и то, что он позволяет получать тонкий бездефектный электролитный слой из двуокиси церия на поверхности другого электродного подслоя или электролита в составе конструкции пары электрод-электролит с двухслойным электролитом, например $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$, $\text{BiO}_2/\text{CeO}_2$ или $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg})\text{O}_3/\text{CeO}_2$. Этим достигается понижение рабочей температуры топливных элементов и повышение их эффективности, что является весьма актуальной современной проблемой.

Выбор метода нанесения раствора, деструкция, состав газовой атмосферы создают универсальность способа и позволяют получать качественную электрод-электролитную пару с учетом свойств и характеристик материалов, ее образующих.

Ниже на конкретных примерах показаны возможности разработанного способа

получения второго варианта электрод-электролитной пары.

Пример 7. Способ изготовления электрод-электролитной пары, состоящей из нанопористого электрода (подслоя) и плотного тонкого электролита на основе двуокиси церия

В качестве материалов электрода или электродного подслоя в этом примере могут использоваться:

- керамический катод, например, из группы перовскитов семейства манганитов, кобальтитов, никелитов, хромитов, галлатов и др.;

- металлический катод, изготовленный, например, из ферритной стали с функциональным катодным подслоем;

- металлокерамический анод или анодный подслоя, например, системы Ni-GDC, Co-GDC и т.п.;

- металлический анод, изготовленный из пенометалла или сетки объемного плетения, состоящий из никеля, кобальта или их сплавов с анодным подслоем;

- электрод с другим электролитом на поверхности.

Форма электрода - плоская или трубчатая. Электрод (подслой) может иметь развитый рельеф, пористость от 0 до 60% и размер пор менее 1 мкм.

Пример 7.1. Способ изготовления пары анод (50% NiO - 50% 8YSZ) с нанопористым подслоем (50% NiO - 50% GDC) - плотный электролит SDC

Подслой анода имеет пористость 35% и средний размер пор менее 1 мкм. Толщина подслоя 10 мкм.

Для получения электролита применяется метод термической деструкции. Нанесение осуществляется как минимум в один этап.

Для получения плотного слоя электролита SDC используют раствор смеси карбоксилатов церия и самария в толуоле при суммарной концентрации церия и самария 0,5 моль/л в молярном соотношении, отвечающем стехиометрии электролита SDC.

Раствор наносится на холодную поверхность методом принтерной печати, затем анод нагревается на воздухе при атмосферном давлении до температуры 300 °C. В этих условиях происходит пропитка поверхностных пор анодного подслоя на глубину 3-5 мкм. В результате деструкции органической части раствора на поверхности формируется плотная аморфная пленка SDC, погруженная в подслоя на глубину 3-5 мкм, при этом толщина пленки на поверхности составляет 1 мкм. При необходимости увеличения толщины пленки SDC нанесение и деструкция проводятся повторно.

После финишного отжига при 600 и 1000 °C образуется кубическая флюоридная структура CeO₂ с плотностью 99,8% от теоретической, с величиной зерна 30-40 и 800-1000 нм соответственно.

Пример 7.2. Способ изготовления пары металлический анод с нанопористым подслоем (50% CoO - 50% GDC) - плотный электролит SDC

Подслой анода имеет пористость 30% и средний размер пор менее 1 мкм. Толщина подслоя 25 мкм.

Для получения электролита применяется нанесение раствора с одновременной его термической деструкцией.

Для получения плотного слоя электролита SDC используют раствор смеси карбоксилатов церия и самария, как в примере 7.1, при суммарной концентрации церия и самария 0,05-0,5 моль/л в стехиометрическом соотношении, отвечающем составу SDC.

Раствор наносится на нагретую до 400 °C поверхность методом многократной принтерной печати при атмосферном давлении в атмосфере аргона. В этих условиях (за первый проход) происходит пропитка поверхностных пор анодного подслоя на глубину 1-2 мкм с последующим наращиванием толщины слоя электролита SDC. Каждый проход занимает 1 минуту.

В результате на поверхности анодного подслоя формируется плотная аморфная пленка SDC, погруженная в подслоя на глубину 1-2 мкм, толщиной от 0,5 до 5 мкм.

После финишного отжига при 600 °C образуется кубическая двуокись церия с плотностью 99,5% от теоретической, с величиной зерна 20-50 нм.

Пример 7.3. Способ изготовления пары катод (La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃) с нанопористым подслоем, состоящим из La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ - плотный электролит двуокиси церия, стабилизированной висмутом (BSC)

Подслой имеет пористость 35% и средний размер пор менее 1 мкм. Толщина подслоя 5 мкм.

Для получения электролита применяется метод термической деструкции. Нанесение осуществляется как минимум в один этап.

Для получения плотного слоя электролита BSC используют раствор смеси карбоксилатов церия и висмута в толуоле при концентрации церия и висмута 0,7 и 1,2 моль/л соответственно, в молярном соотношении, отвечающем стехиометрии электролита BSC.

Раствор наносится на холодную поверхность методом пульверизации, затем катод нагревается на воздухе при атмосферном давлении до температуры 300 °C. В этих условиях происходит пропитка поверхностных пор катодного подслоя на глубину до 5 мкм. В результате деструкции органической части раствора на поверхности формируется плотная аморфная пленка BSC, погруженная на глубину подслоя, при этом толщина пленки на поверхности составляет 0,3 мкм. При необходимости увеличения толщины пленки BSC нанесение и деструкция проводятся повторно.

После финишного отжига при 600 °C образуется кубическая двуокись церия с плотностью 99,99% от теоретической, с величиной зерна 10-30 нм.

Пример 7.4. Способ изготовления пары анод, содержащий на поверхности электролит из стабилизированной двуокиси циркония, - плотный электролит SDC

В качестве анода использовался кермет 50% NiO - 50% 8YSZ. Электролит 8YSZ имел толщину 2 мкм и пористость 10%.

Для получения плотного слоя электролита SDC используют раствор смеси карбоксилатов церия и самария в толуоле при суммарной концентрации циркония и самария 0,05 моль/л в молярном соотношении, соответствующем стехиометрии (CeO₂)_{0,8}(SmO_{1,5})_{0,2}.

Раствор наносится на нагретую до 400°C поверхность методом многократной принтерной печати при атмосферном давлении в атмосфере аргона. В этих условиях происходит герметизация пор и дефектов слоя 8YSZ и формирование плотного слоя электролита $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$. За 20 проходов толщина внешнего слоя электролита $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$ составила 3 мкм.

Формула изобретения:

1. Электрод-электролитная пара, содержащая микропористый электрод, на поверхности которого нанесен мультислойный твердый электролит на основе двуокиси церия со стабилизирующими добавками, при этом твердый электролит состоит из нанопористого трехмерного слоя твердого электролита с размером зерна, не превышающим 1000 нм, и, по крайней мере, частично заполняющего поверхностные поры микропористого электрода на глубину 5-50 мкм, и плотного внешнего слоя электролита с размером зерна, не превышающим 1000 нм, и расположенного на поверхности трехмерного слоя.

2. Электрод-электролитная пара по п.1, содержащая трехмерный внешний слой электролита, имеющие одинаковый или разный состав.

3. Электрод-электролитная пара по п.1, содержащая трехмерный слой электролита, имеющий аморфное и нанокристаллическое строение.

4. Электрод-электролитная пара по п.1, содержащая внешний слой электролита, имеющий аморфное строение.

5. Электрод-электролитная пара по п.1, содержащая в качестве стабилизирующих добавок в твердом электролите иттрий, и/или металлы щелочноземельной группы, и/или металлы редкоземельной групп, и/или висмут.

6. Электрод-электролитная пара по п.1, содержащая электрод, выполненный из микропористого керамического, или металлического, или металлокерамического материала с размерами пор более 1 мкм.

7. Электрод-электролитная пара по п.1 или 6, содержащая в качестве электрода анод или катод плоской или трубчатой формы.

8. Электрод-электролитная пара по п.7, содержащая анод, выполненный из сетки объемного плетения или пенометалла.

9. Способ изготовления электрод-электролитной пары, включающий формирование на поверхности микропористого электрода частично погруженного в электрод мультислойного твердого электролита на основе двуокиси церия со стабилизирующими добавками, для чего вначале проводят пропитку поверхности микропористого электрода органоделем, состоящим из наноразмерных частиц двуокиси церия со стабилизирующими добавками и органического раствора органических солей церия и металлов стабилизирующих добавок, и деструкцию органической части органодела, приводящую к химическому осаждению нанопористого трехмерного слоя мультислойного твердого электролита на поверхности электрода, а затем проводят нанесение на поверхность трехмерного слоя органодела, состоящего из наноразмерных частиц двуокиси церия со стабилизирующими добавками и

органического раствора органических солей церия и металлов стабилизирующих добавок, и деструкцию органической части органодела, приводящую к химическому осаждению плотного внешнего слоя мультислойного электролита на поверхности внутреннего слоя.

10. Способ по п.9, в котором для формирования трехмерного и внешнего слоев твердого электролита используют органодел с одинаковым или разным составом.

11. Способ по п.9, в котором используют в качестве стабилизирующих добавок в твердом электролите иттрий, и/или металлы щелочноземельной группы, и/или металлы редкоземельной групп, и/или висмут.

12. Способ по п.9, в котором пропитку пористой поверхности электрода органоделем проводят под вакуумом или механическим вдавливанием органодела в микропористую поверхность электрода.

13. Способ по п.9, в котором для деструкции проводят энергетическое воздействие, приводящее к разложению органической части органодела, например, термический, или индукционный, или инфракрасный нагрев, или воздействие электронного или лазерного излучения или плазмохимическое воздействие.

14. Способ по п.13, использующий для деструкции органодела высокоскоростной пиролиз при температуре не выше 800°C в окислительной или инертной или слабавосстановительной газовой атмосфере.

15. Способ по п.9, в котором деструкцию органической части органодела проводят одновременно или последовательно с пропиткой или нанесением органодела на поверхность внутреннего слоя.

16. Способ по п.15, в котором при пропитке электрода органоделем или нанесении органодела на поверхность трехмерного слоя с одновременной деструкцией органодел наносит на покрываемую поверхность методом пульверизации или принтерной печати.

17. Способ по п.15, в котором при пропитке электрода органоделем или нанесении органодела на поверхность трехмерного слоя с последующей деструкцией органодел наносит на холодную поверхность электрода или трехмерного слоя с последующим высокоскоростным нагревом электрода.

18. Способ по п.9, в котором пропитку электрода органоделем или нанесение органодела на поверхность трехмерного слоя и деструкцию органодела проводят одно- или многократно.

19. Органодел, используемый для изготовления электрод-электролитной пары, содержащий наноразмерные частицы двуокиси церия со стабилизирующими добавками и органический раствор солей церия и металлов стабилизирующих добавок смеси альфа-разветвленных карбоновых кислот с общей формулой $\text{H}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n\text{CR}'\text{R}''-\text{COOH}$, где $\text{R}'-\text{CH}_3$, $\text{R}''-\text{C}_m\text{H}_{(m+1)}$ при $m = 2 - 6$, со средней молекулярной массой 140-250.

20. Органодел по п.19, содержащий в качестве стабилизирующих металлов иттрий, и/или металлы щелочноземельной группы, и/или металлы редкоземельной группы, и/или висмут.

21. Органогель по п.19, содержащий в качестве органического растворителя смесь альфа-разветвленных карбоновых кислот с общей формулой $H(CH_2-CH_2)_nCR'R''-COOH$, где $R'-CH_3$, $R''-C_mH_{(m+1)}$ при $m = 2 - 6$, со средней молекулярной массой 140-250, или карбоновую кислоту и/или любой органический растворитель солей металлов карбоновых кислот.

22. Органогель по п.19, содержащий наноразмерные частицы 3 - 100 нм.

23. Органогель по п.19, в котором концентрацию в солях церия и металлов стабилизирующих добавок выбирают в пределах 0,05 - 1,5 моль/л в соотношении, отвечающем стехиометрии наносимого электролита.

24. Органогель по п.19, в котором объемное соотношение наноразмерных частиц в органогеле не превышает 85%.

25. Электрод-электролитная пара, содержащая нанопористый электрод, на поверхности которого нанесен слой твердого плотного трехмерного электролита с размерами зерна, не превышающими 1000 нм, на основе двуокиси церия со стабилизирующими добавками, заполняющего поверхностные поры нанопористого электрода на глубину 1-5 мкм.

26. Электрод-электролитная пара по п.25, в котором электролит имеет аморфное строение.

27. Электрод-электролитная пара по п.25, в котором в качестве стабилизирующих добавок используют иттрий, и/или металлы щелочноземельной группы, и/или металлы редкоземельной групп, и/или висмут.

28. Электрод-электролитная пара по п.25, в котором электрод выполнен из нанопористого керамического, или металлического, или металлокерамического материала с размером пор менее 1 мкм.

29. Электрод-электролитная пара по п.25, в котором в качестве электрода используют анод или катод плоской или трубчатой формы.

30. Способ изготовления электрод-электролитной пары, включающий формирование на поверхности нанопористого электрода слоя плотного трехмерного твердого электролита на основе двуокиси церия со стабилизирующими добавками, для чего проводят пропитку поверхности нанопористого электрода органическим раствором органических солей церия и металлов стабилизирующих добавок смеси

альфа-разветвленных карбоновых кислот с общей формулой $H(CH_2-CH_2)_nCR'R''-COOH$, где $R'-CH_3$, $R''-C_mH_{(m+1)}$ при $m = 2 - 6$, со средней молекулярной массой 140-250, и деструкцию органической части раствора, приводящую к химическому осаждению твердого электролита на поверхности электрода.

31. Способ по п.30, в котором в качестве стабилизирующих добавок используют иттрий, и/или металлы щелочноземельной группы, и/или металлы редкоземельной группы, и/или висмут.

32. Способ по п.30, в котором в качестве органического растворителя используют карбоновую кислоту, или толуол, или октанол, или другой органический растворитель солей металлов карбоновых кислот.

33. Способ по п.30, в котором для деструкции используют энергетическое воздействие, приводящее к разложению органической части раствора, например, термический, или индукционный, или инфракрасный нагрев, или воздействие электронного или лазерного излучения или плазмохимическое воздействие.

34. Способ по п.33, отличающийся тем, что для деструкции раствора используют высокоскоростной пиролиз при температуре не выше 800°C в окислительной, или инертной, или слабовосстановительной газовой атмосфере.

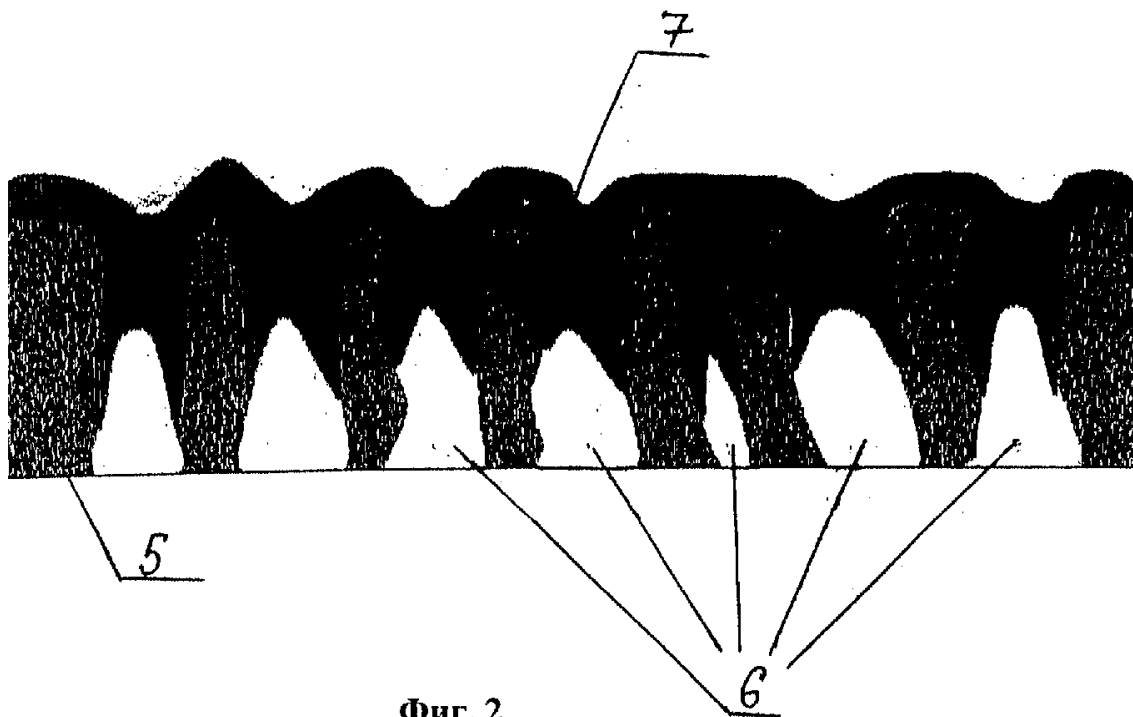
35. Способ по п.30, в котором деструкцию органической части раствора проводят одновременно или последовательно с пропиткой.

36. Способ по п.35, в котором при пропитке электрода с одновременной деструкцией раствор наносят на покрываемую поверхность методом пульверизации или принтерной печати.

37. Способ по п.35, в котором при пропитке электрода с последующей деструкцией раствор наносят на холодную поверхность электрода с последующим высокоскоростным нагревом электрода.

38. Способ по п.30, в котором концентрацию в солях церия и металлов стабилизирующих добавок выбирают в пределах 0,05 - 1,5 моль/л в соотношении, отвечающем стехиометрии наносимого электролита.

39. Способ по п.30, в котором нанесение раствора на поверхность электрода и деструкцию проводят одно- или многократно.



Фиг. 2