



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
H01M 8/1246 (2024.01)

(21)(22) Заявка: 2024105044, 28.02.2024

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.02.2024

Дата регистрации:
30.07.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.02.2024

(45) Опубликовано: 30.07.2024 Бюл. № 22

Адрес для переписки:
620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая,
20, ИВТЭ УрО РАН, Архипов Павел
Александрович

(72) Автор(ы):

Старостин Георгий Николаевич (RU),
Акопян Мариам Тиграновна (RU),
Старостина Инна Анатольевна (RU),
Медведев Дмитрий Андреевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт
высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии
наук (ИВТЭ УрО РАН) (RU)

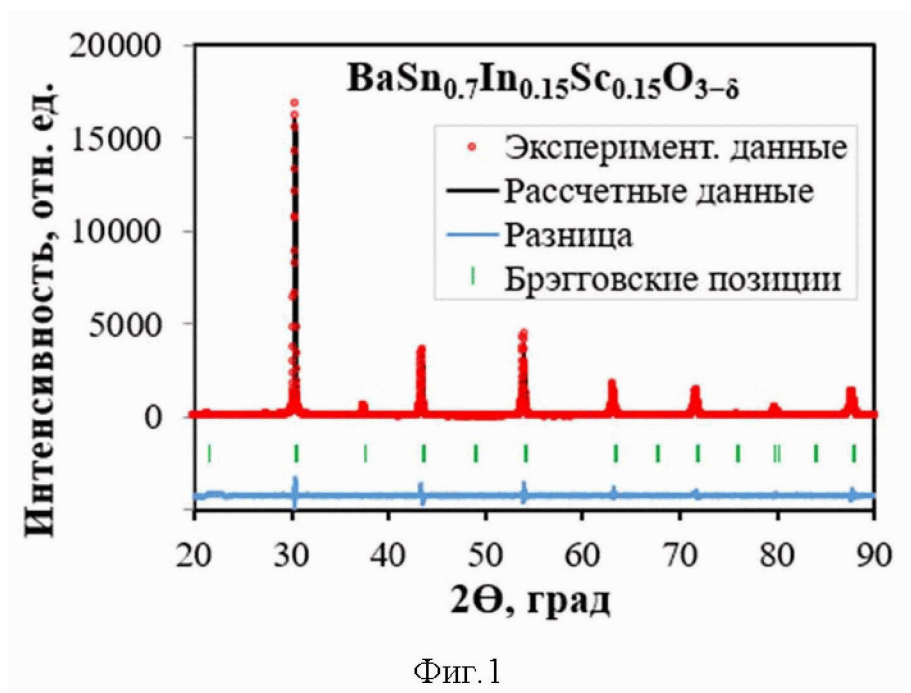
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: I.A. Zvonareva, A.M. Mineev, N.A.
Tarasova, X.-Z. Fu, D.A. Medvedev. High-
temperature transport properties of BaSn1-
xScxO3-d ceramic materials as promising
electrolytes for protonic ceramic fuel cells //
Journal of Advanced Ceramics. - 2022. - V. 11, N
7. - P. 1131-1143. KR 20070062925 A, 18.06.2007.
KR 20210080956 A, 01.07.2021. RU 2777335 C1,
(см. прод.)

(54) Твердооксидный электролитный материал с протонной проводимостью на основе станната бария

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению
электролитных материалов с протонной
проводимостью, которые могут быть
использованы в протонно-керамических
топливных элементах. Материал представляет
собой станнат бария (BaSnO₃), совместно

допированный оксидом индия и оксидом скандия,
имеющий состав BaSn_{0.7}In_{0.15}Sc_{0.15}O_{3-δ}+0.5 мас.%
CuO. Техническим результатом является низкое
значение дырочной проводимости при T = 700°C,
pO₂ = 0.21 атм (pH₂O = 2•10⁻² атм). 3 ил.



(56) (продолжение):
02.08.2022. US 2020212468 A1, 02.07.2020.

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(52) CPC
H01M 8/1246 (2024.01)(21)(22) Application: **2024105044, 28.02.2024**(24) Effective date for property rights:
28.02.2024Registration date:
30.07.2024

Priority:

(22) Date of filing: **28.02.2024**(45) Date of publication: **30.07.2024** Bull. № 22

Mail address:

**620066, g. Ekaterinburg, ul. Akademicheskaya, 20,
IVTE UrO RAN, Arkhipov Pavel Aleksandrovich**

(72) Inventor(s):

**Starostin Georgii Nikolaevich (RU),
Akopian Mariam Tigranovna (RU),
Starostina Inna Anatolevna (RU),
Medvedev Dmitrii Andreevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

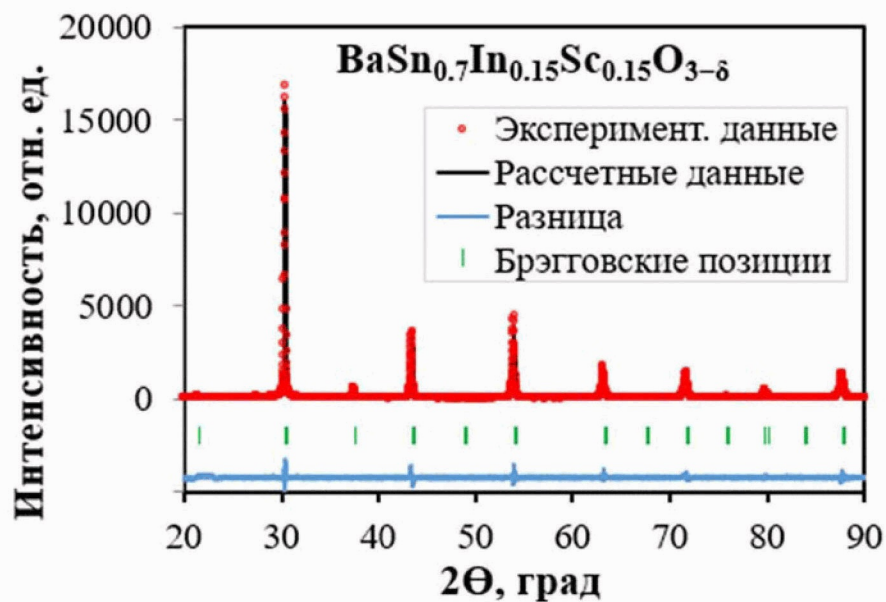
**Federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe
uchrezhdenie nauki Institut
vysokotemperaturnoi elektrokhimii Uralskogo
otdeleniia Rossiiskoi akademii nauk (IVTE UrO
RAN) (RU)**(54) **SOLID OXIDE ELECTROLYTE MATERIAL WITH PROTON CONDUCTIVITY BASED ON BARIUM STANNATE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to production of electrolyte materials with proton conductivity, which can be used in proton-ceramic fuel cells. Material is barium stannate (BaSnO_3), jointly doped with indiumoxide and scandium oxide, having a composition $\text{BaSn}_{0.7}\text{In}_{0.15}\text{Sc}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}+0.5 \text{ wt.}\% \text{ CuO}$.EFFECT: low value of hole conductivity at $T = 700^\circ\text{C}$, $p\text{O}_2 = 0.21 \text{ atm}$ ($p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$).

1 cl, 3 dwg



Фиг. 1

Твердооксидный электролитный материал с протонной проводимостью на основе станната бария

Изобретение относится к получению электролитных материалов с протонной проводимостью, которые могут быть использованы в протонно-керамических топливных элементах.

Известен электролитный материал для протонно-керамических топливных элементов на основе BaCeO_3 (Bhide S.V., Virkar A.V. Stability of BaCeO_3 -Based Proton Conductors in Water-Containing Atmospheres // Journal of The Electrochemical Society. - 1999. - V. 146. - P. 2038. <https://doi.org/10.1149/1.1391888>) [1]. Данный материал обладает низкой химической устойчивостью к водяному пару и кислотным оксидам, содержащимся в газовой атмосфере, что приводит к разрушению его структуры и снижению ионной проводимости с течением времени.

Известен химически устойчивый к водяному пару и кислотным оксидам электролитный материал для протонно-керамических топливных элементов на основе станната бария состава $\text{BaSn}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{3-\delta+0.5}$ масс.% CuO с ионной проводимостью $2.01 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$ при 700°C (I.A. Zvonareva, A.M. Mineev, N.A. Tarasova, X.-Z. Fu, D.A. Medvedev. High-temperature transport properties of $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ceramic materials as promising electrolytes for protonic ceramic fuel cells // Journal of Advanced Ceramics. - 2022. - V. 11, № 7. - P. 1131-1143. <https://doi.org/10.1007/s40145-022-0599-x>) [2].

При этом величина дырочной проводимости этого материала при парциальном давлении кислорода $p\text{O}_2 = 0.21$ атм, влажности атмосферы $p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм и температуре $T = 700^\circ\text{C}$ сравнительно высока и составляет $7.66 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$, что негативно влияет на эффективность работы электрохимических устройств.

Задача настоящего изобретения состоит в разработке материала на основе станната бария с пониженной дырочной проводимостью для применения в качестве электролита в протонно-керамических топливных элементах.

Для этого предложен твердооксидный материал с протонной проводимостью, совместно допированный оксидом индия и оксидом скандия, имеющий состав $\text{BaSn}_{0.7}\text{In}_{0.15}\text{Sc}_{0.15}\text{O}_{3-\delta+0.5}$ масс.% CuO.

Полученный станнат бария, совместно допированный оксидом индия и оксидом скандия, характеризуется низким значением дырочной проводимости при $p\text{O}_2 = 0.21$ атм, $p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм и $T = 700^\circ\text{C}$. При этом значения ионной проводимости остаются приемлемыми для применения в качестве электролитного материала в протонно-керамических топливных элементах.

Новый технический результат, достигаемый заявленным изобретением, заключается в создании материала на основе станната бария, характеризующегося низким значением дырочной проводимости при $p\text{O}_2 = 0.21$ атм, $p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм и $T = 700^\circ\text{C}$.

Изобретение иллюстрируется рисунками:

На фиг. 1 приведены данные рентгенофазового анализа образца материала $\text{BaSn}_{0.7}\text{In}_{0.15}\text{Sc}_{0.15}\text{O}_{3-\delta+0.5}$ масс.% CuO.

На фиг. 2 представлены температурные зависимости ионной проводимости образца материала $\text{BaSn}_{0.7}\text{In}_{0.15}\text{Sc}_{0.15}\text{O}_{3-\delta+0.5}$ масс.% CuO в сравнении с материалом $\text{BaSn}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{3-\delta+0.5}$ масс.% CuO.

На фиг. 3 представлены температурные зависимости ионной проводимости образца

материала $\text{BaSn}_{0.7}\text{In}_{0.15}\text{Sc}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}+0.5$ масс.% CuO в сравнении с материалом $\text{BaSn}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}+0.5$ масс.% CuO.

Заявляемый материал получали с применением метода твердофазного синтеза из прекурсоров BaCO_3 , SnO_2 , In_2O_3 , Sc_2O_3 . Исходные порошки высушивали, взвешивали в стехиометрических количествах, затем смешивали и измельчали в среде ацетона в течение 2 ч. Смесь высушивали и прокаливали при 1200°C в течение 5 ч на воздухе. Полученные порошки смешивали с +0.5 масс.% CuO, спрессовывали в цилиндрические образцы и спекали при 1450°C в течение 5 ч.

Согласно данным рентгенофазового анализа (фиг.1), выполненного на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с длиной волны $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ в интервале $2\theta = 20^\circ$ - 90° с шагом 0.02° и экспозицией 1 секунда на точку, керамический образец состава $\text{BaSn}_{0.7}\text{In}_{0.15}\text{Sc}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}+0.5$ масс.% CuO является однофазным и характеризуется кубической симметрией.

Общую проводимость керамического образца материала $\text{BaSn}_{0.7}\text{In}_{0.15}\text{Sc}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}+0.5$ масс.% CuO определяли четырехзондовым методом на постоянном токе, известным из (RU133320, опубл. 10.10.2013) [3]. Измерения проводили при $p\text{O}_2 = 0.21$ атм ($p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм) и $p\text{O}_2 = 10^{-8}$ атм в диапазоне T от 600 до 900°C .

Значения общей проводимости керамического образца материала $\text{BaSn}_{0.7}\text{In}_{0.15}\text{Sc}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}+0.5$ масс.% CuO, полученные при $p\text{O}_2 = 10^{-8}$ атм, относятся к значениям ионной проводимости, что подтверждается источником (I. Zvonareva, X.-Z. Fu, D. Medvedev, Z. Shao. Electrochemistry and energy conversion features of protonic ceramic cells with mixed ionic-electronic electrolytes // Energy & Environmental Science. - 2022. - V. 15, № 2. - P. 439-465) [4]. Эти значения составляют $1.79 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ при 700°C , что близко к значениям ионной проводимости керамического образца материала $\text{BaSn}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}+0.5$ масс.% CuO (фиг.2).

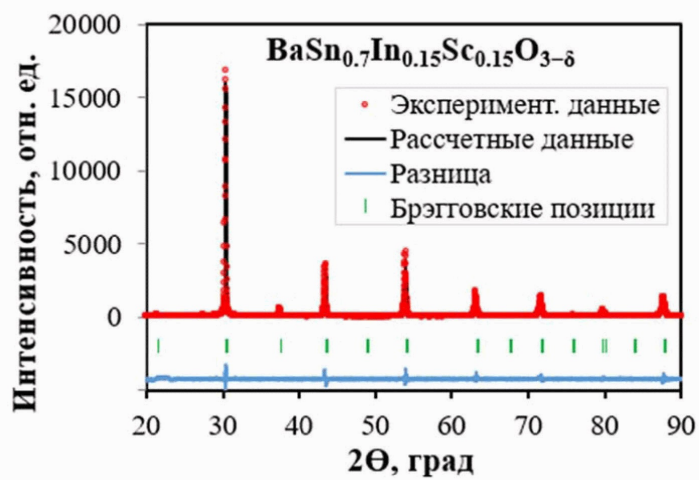
Значения дырочной проводимости керамического образца материала $\text{BaSn}_{0.7}\text{In}_{0.15}\text{Sc}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}+0.5$ масс.% CuO были получены как разность значений общей проводимости при $p\text{O}_2 = 0.21$ атм ($p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм) и общей проводимости при $p\text{O}_2 = 10^{-8}$ атм, и составляют $4.34 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ при 700°C , что ниже значений дырочной проводимости керамического образца материала $\text{BaSn}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}+0.5$ масс.% CuO (фиг.3).

Таким образом, получен новый твердооксидный материал с протонной проводимостью на основе станната бария, который потенциально может быть применен в качестве электролитного материала для протонно-керамических топливных элементов.

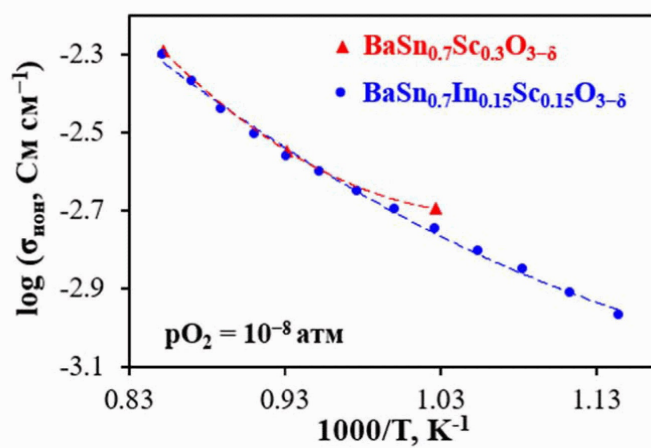
(57) Формула изобретения

Твердооксидный электролитный материал с протонной проводимостью, представляющий собой станнат бария, совместно допированный оксидом индия и оксидом скандия, имеющий состав: $\text{BaSn}_{0.7}\text{In}_{0.15}\text{Sc}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}+0.5$ мас.% CuO.

1

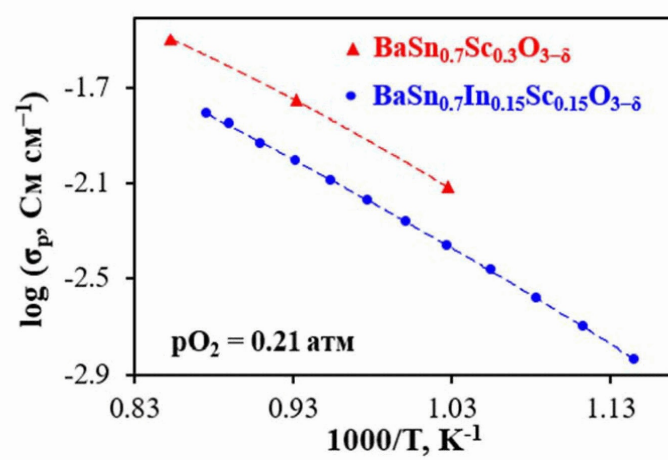


Фиг. 1



Фиг. 2

2



Фиг.3