



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:
28.02.2024Дата 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 BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-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 станината бария

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению
электролитных материалов с протонной
проводимостью, которые могут быть
использованы в протонно-керамических
топливных элементах. Материал представляет
собой станинат бария ($BaSnO_3$), совместно

допированный оксидом индия и оксидом скандия,
имеющий состав $BaSn_{0.7}In_{0.15}Sc_{0.15}O_{3-\delta}+0.5$ мас.%
 CuO . Техническим результатом является низкое
значение дырочной проводимости при $T = 700^\circ C$,
 $pO_2 = 0.21$ атм ($pH_2O = 2 \cdot 10^{-2}$ атм). 3 ил.

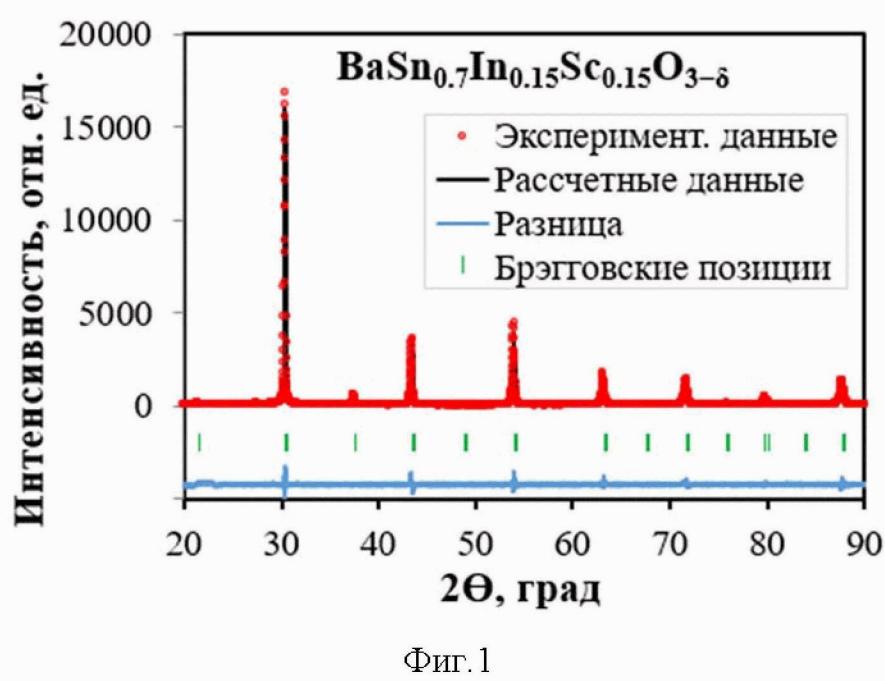
C1

9
8
7
6
5
4
3
2

RU

R U
2 8 2 3 7 9 9
C 1

R U 2 8 2 3 7 9 9 C 1



(56) (продолжение):

02.08.2022. US 2020212468 A1, 02.07.2020.

R U 2 8 2 3 7 9 9 C 1



(51) Int. Cl.
H01M 8/1246 (2016.01)

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:
28.02.2024

Registration 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 biudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut
vysokotemperurnoi elektrokhimii Uralskogo
otdeleniya 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 indium

oxide and scandium oxide, having a composition $\text{BaSn}_{0.7}\text{In}_{0.15}\text{Sc}_{0.15}\text{O}_{3-\delta} + 0.5$ wt.% CuO.

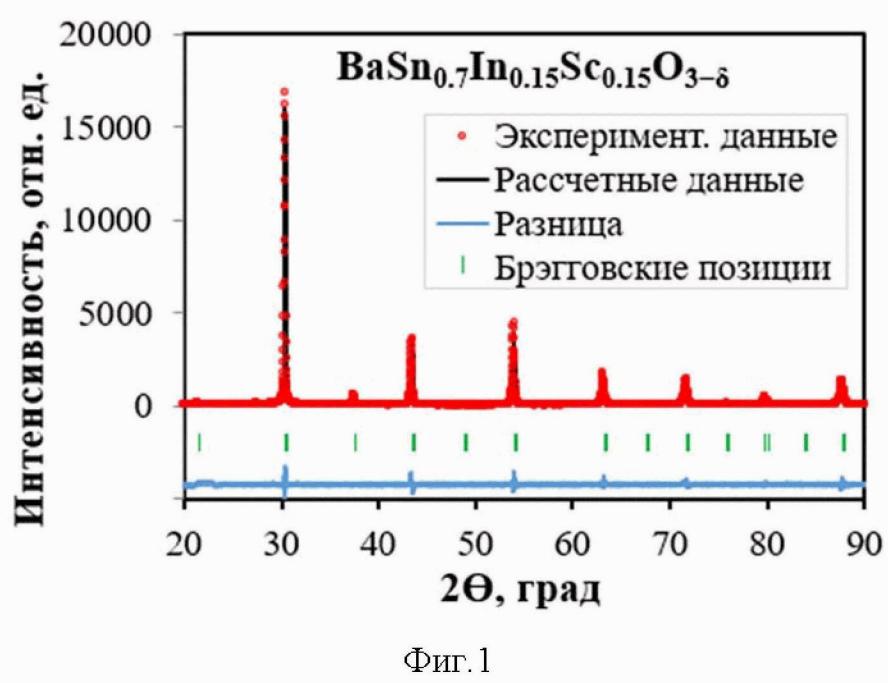
EFFECT: low value of hole conductivity at $T = 700$ °C, $p\text{O}_2 = 0.21$ atm ($p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2}$ atm).

1 cl, 3 dwg

R U 2 8 2 3 7 9 9 C 1

R U 2 8 2 3 7 9 9 C 1

R U 2 8 2 3 7 9 9 C 1



R U 2 8 2 3 7 9 9 C 1

Твердооксидный электролитный материал с протонной проводимостью на основе стannата 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 стannата 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 стannата 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 стannат 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 стannата 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 $2\theta = 20^\circ\text{-}90^\circ$ 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

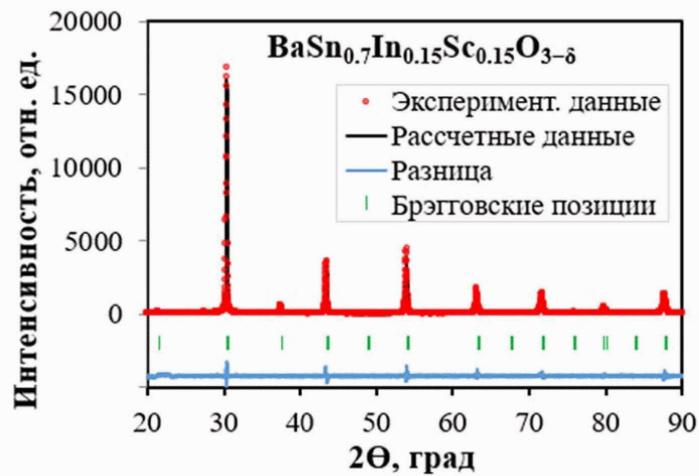
$\text{BaSn}_{0.7}\text{In}_{0.15}\text{Sc}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}+0.5$ масс.% CuO , полученные при $p\text{O}_2 = 10^{-8}$ атм, относятся к значениям ионной проводимости, что подтверждается источником (I. Zvonareva, X.-Z. Fu, D. Medvedev, Z. Shao. Electrochemistry and energy conversion features of protonic ceramic cells with mixed ionic-electronic electrolytes // Energy & Environmental Science. - 2022. - V. 15, № 2. - P. 439-465) [4]. Эти значения составляют $1.79 \text{ mCm} \cdot \text{cm}^{-1}$ 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 $4.34 \text{ mCm} \cdot \text{cm}^{-1}$ 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).

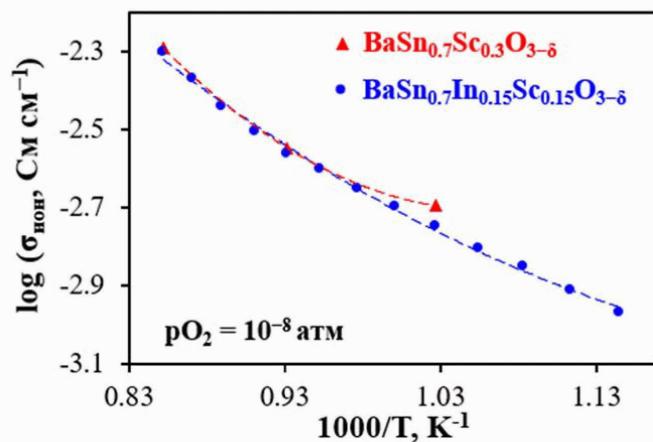
Таким образом, получен новый твердооксидный материал с протонной проводимостью на основе станната бария, который потенциально может быть применен в качестве электролитного материала для протонно-керамических топливных элементов.

(57) Формула изобретения

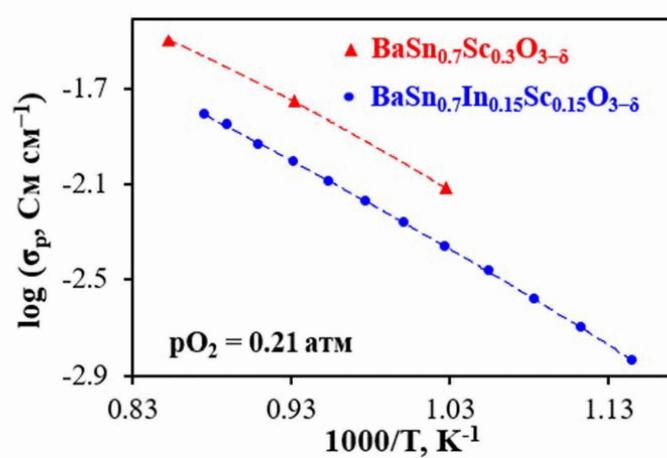
Твердооксидный электролитный материал с протонной проводимостью, представляющий собой станнат бария, совместно допированный оксидом индия и оксидом скандия, имеющий состав: $\text{BaSn}_{0.7}\text{In}_{0.15}\text{Sc}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}+0.5$ мас.% CuO .



Фиг. 1



Фиг. 2



ФИГ.3