

P0104523.

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

34.08.85

72

KIVONAT

Összetett elektródák szilárd halmazállapotú elektrokémiai eszközök számára

GLOBAL THERMOELECTRIC INC, Calgary (CA)

Szilárd halmazállapotú ionos eszköz magában foglal egy sűrű elektrolitot, amely két porózus elektróda közé van helyezve. Az egyik kiviteli változatban az eszköz anód támogatású és a katód egy porózus, háromfázisú szilárd szerkezetből van kiképezve, amelynek egy többségében 14 elektrokatalitikus részecskéből álló elektrokatalitikus fázisa és egy többségében 16 ionvezető részecskéből álló ionvezető fázisa van. Az elektrokatalitikus részecskék közép- vagy átlagmérete nagyobb, mint az ionvezető részecskék közép- vagy átlagmérete. Az eszköz továbbá tartalmaz egy nagy hatótávolságú elektronikusan vezető réteget lantán kobaltból vagy más elektronikusan vezető anyagból.

Jellemző az 1. ábra.

2001. 11. 23

DS.

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

A2

Összetett elektródák szilárd halmazállapotú elektrokémiai eszközök számára

GLOBAL THERMOELECTRIC INC., Calgary (CA)

Feltalálók: GHOSH Debrata, Calgary (CA)
MARTELL Frank, Calgary (CA)
TANG Zheng, Calgary (CA)

Jelen találmány összetett elektródák és szilárd halmazállapotú ionos eszközökben alkalmazható elektróda reakciók funkcionális rétegeire vonatkozik.

Technika állása

Az alábbi anyagokra utalás történik a jelen iratban számukra való hivatkozással és mindegyik tartalma be van építve a jelen leírásba.

1. Erning, J.W., Hauber, T., Stimming U., Wippermann K. Katalízis elektrokémiai folyamatokban szilárd halmazállapotú oxid üzemanyag cellákon, Energiaforrások Naplója 61. (1996) 205-211.

2. M. Watanabe, H. Uchida, M. Shibata, N. Mochizuji, és K. Amikura Nagy teljesítményű katalizált reakció réteg közepes hőmérsékleten működő szilárd oxid üzemanyag cellák számára. Eletrochem. Soc. 141. füzet (1994) 342-346.

A2

3. Sazibada, M. Benson, S.J. Rudkin, R.A. Kilner, J.A. Pd.

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$ katódok. Szilárd halmazállapotú ionos eszközök

4. M.M. Murphy, J. Van Herle, A.J. McEvoy, K. Ravindranathan Thampi, Elektromentes lerakódások elektródákra szilárd halmazállapotú oxid üzemanyag cellákban. Electrochem J. Soc. 141 füzet (1994) 30. L94-96.

5. Uchida et.al. Shin-ichi Arisaka és Masahiro Watanabe, B-IN-05 tanulmány a 121" Nemzetközi konferencián szilárd halmazállapotú ionos eszközök tárgyában (1999) 154-155.

A találmány alapja

A szilárd halmazállapotú ionos eszközök tipikusan a teljesen sűrű elektrolitból állnak, amelyek vékony elektróda rétegek közé vannak ágyazva. Ismeretes, hogy a legtöbb szilárd halmazállapotú ionos eszközben a legfőbb veszteségek az elektródákban vagy az elektróda/elektrolit határ felületén keletkeznek. Ezért ezeknek a veszteségeknek a minimalizálása meghatározó jelentőségű ezen eszközök hatékony működtetése szempontjából.

A szilárd oxid fűtőanyag cellák (SOFC) elméletileg igen hatékony energia átalakító eszközök, amelyeknek megvan az az esélyük, hogy számos célra használható terméké váljanak. Az SOFC szilárd elektrokémiai cella, amely gázt át nem eresztő szilárd elektrolitból áll, amely egy porózus katód és egy porózus anód közé van ágyazva. Az oxigén szállítása a katódon keresztül annak az elektrolittal határos felületére történik, ahol oxigénionokká redukálják, amelyek az elektroliton keresztül vándorolnak az anódhoz. Az anódnál az ionos oxigén reakcióba lép olyan tüzelőanyagokkal, mint a hidrogén vagy metán és elektronokat tesz szabaddá. Az elektronok egy külső áramkörön keresztül visszavándorolnak a katódhoz, hogy elektromos áramot termeljenek.

A hagyományos SOFC elektródák felépítése jól ismert. Gyakran összetett elektródákat használnak, amelyek egy elektronvezető anyagból és egy ionvezető anyagból állnak.

Például egy anód állhat elektronikusan vezető nikkeltől (Ni) és ionvezető itriumoxid által stabilizált cirkóniumból (YSZ), míg a katód egy perovszkitből, pld. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-b}$ (LSM)-ből, mint elektronvezető anyagból és YSZ-ből, mint ionvezetőből állhat.

A hagyományos SOFC nagy teljesítményt nyújt 1000°C hőmérséklet mellett. Az ilyen magas üzemi hőmérsékletnek azonban az a hátránya, hogy a szerkezeti anyagok fizikailag és kémiaiilag fokozatosan lebomlanak. Ezért kívánatos a SOFC készlet üzemi hőmérsékletét kb. 700°C -ra csökkenteni. Azonban ilyen középhőmérsékletnél az elektróda reakció sebessége jelentősen csökken. Korábbi kísérletek az elektróda reakció képességének növelésére az elektróda mikrostruktúrájának optimalizálására összpontosítottak és arra, hogy az elektróda struktúrájába katalitikus anyagokat vigyenek be.

Jól ismert az az eljárás, hogy az üzemanyag cella elektródjain aktivált felületet alakítsanak ki az elektrokémia folyamat elősegítésére. A nikkelt szokásos katalizátorként az anód oldalon üzemanyag oxidálásához használni. A katód oldalon általában kerámia katód anyagokat használnak az SOFC-ben, mint a perovszkitek, amelyek nagy aktiválási energiával rendelkeznek oxigén redukciójához. Ezért az aktiválási energia az oxigén redukció reakciója számára olyan nemes fémek hozzáadásával csökkenthető, mint Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Ru vagy egyéb, a Pt csoporthoz tartozó fémek és ötvözetek. Erning és társai (1) beszámoltak arról, hogy erősen diszpergált nemes fémek ($=0.1 \text{ mg/cm}^2$) csökkentik az oxigén redukció reakciójának aktiválási energiáját egy SOFC katódján. M. Watanabe (2) szintén megállapította, hogy az anódos polarizáció ellenállása és aktiválási energiája erősen csökken, amikor csak kis mennyiségű katalizátort töltöttünk, mint amilyen az Ru, Rh és Pt, a szamárium oxiddal adalékolt (SDC) anódra. Nagy depolarizációs hatást észleltünk egy Pt-vel katalizált LSM katóddal, különösen nagy áramsűrűségek esetén. Sahibzada és társai (3) nemrég beszámoltak arról, hogy a kis mennyiségű Pd-vel átitatott LSCF elektródák 3-4-szer kisebb ellenállás impedanciát mutattak fel a 400 -tól 750°C -ig terjedő tartományban. A teljes cella ellenállás 6500°C -nál 15%-al és 550°C -nál 40%-al csökkent.

Gazdasági okokból nemes fém katalizátorokat nagyon kis mennyiségben alkalmaznak elektrokémiai folyamatok katalizálására elektródáknál. A katalizátorokat általában úgy impregnálják, hogy az elektróda pórusait átitatják szűrővel vagy kémiai folyamat útján. Az impregnálási folyamatot gyakran egy megkötési folyamat követi, amikor a lerakodott részecskékre kötőanyagot helyeznek, hogy biztos és tartós kötést biztosítsanak a bevonat és az alapanyag között. A 3,097,115; 3,097,757 és 3,309,231. sz. US szabadalmak ilyen hagyományos impregnálási eljárásokat ismertetnek porózus elektródák számára.

A katalizátorok alkalmazhatók szokásos elektronmentes ülepítési technikáknál Ni, Pd és Ag (4) és pótló réteg felviteléhez ahogyan azt a 3.787.244. sz. US szabadalmi irat ismerteti. Ebben a folyamatban egy nemes fém katalizátor sóját tartalmazó savas pótló oldatot egy nikkel elektróda szubsztrátum pórusain keresztül kényszerítik és a feloldott sóból származó nemes fém ionok egy vékony réteget pótolnak a nikkel felületen a pórusokon belül.

Ismeretes, hogy erősen diszperz katalizátor rétegeket (1) képeznek kevesebb mint 0.1 mg/cm^2 vizes oldatokból Pt, Pd, Ir vagy Ru sóiból. Néhány cseppet ebből az oldatból felvisznek az elektróda felületére. Száradás után a sókat vagy redukálják fémre hidrogén (Pt és Pd) alatti hevítéssel vagy oxidáltatják levegőn (Ir és Ru). Uchida és társai (5) nem régen nanométer nagyságú nemes fém katalizátorokat használtak mind az anódhoz, mind a katódhoz, ami érzékelhetően kisebb túlpotenciális ohmos ellenállást eredményezett.

Singheiser (EP 424813) egy fémközi összetett réteget ismertet (0,5-5 mikron), amely 2-70 súly% nemes fém, mint a Pt, Ag vagy Pd tartalmaz, és amely az elektrolit és az elektródák között használható, vagy pedig amellyel össze lehet kötni két üzemanyag cellát. Azt állítják, hogy a fűtőanyag cella alacsonyabb hőmérséklet mellett működtethető a nagyobb elektróda vezetőképesség miatt.

Tekintettel a nemes fémek magas árára a nemes fémek alkalmazása az SOFC elektródákban egyelőre főleg a katalizáló képességére korlátozódik. Az utóbbi időben

valamennyi erőfeszítés arra irányult, hogy nagyon finom katalizátor részecskéket alkalmazzanak, hogy maximálják a katalizátor három fázisú határát, a gáz fázist és az elektrolitot. A katalizátort vagy nagyon vékony réteggént alkalmazzák az elektrolit/elektróda határon vagy erősen diszpergálják az egész elektródán.

A Virkar és társai által kibocsátott 5.543.239. sz. US szabadalomban egy elektrokatalizátor van beépítve az elektróda mikroszerkezetébe, amely a jelentés szerint javítja a szilárd halmazállapotú ionos eszköz teljesítményét azáltal, hogy katalizátort biztosít és javítja az elektromos vezetőképességet. Ebben a leírásban porózus ionos vezetőt alkalmaznak sűrű elektrolit szubsztrátumhoz. Ezután egy elektrokatalizátort vezetnek be a porózus mátrixba, hogy elektromos folytonosságot és egy hosszú három fázisú határvonalat nyerjenek. Ennek eredményeként az elektrokatalizátort kis részecskékből álló vékony réteggént alkalmazzák az ionos vezetőn.

A Vikar és társai által ismertetett elektróda azonban nem oldja meg az elektróda instabilitásának problémáját. Ismeretes, hogy az elpárolgási veszteség a nemes fémeknél még a SOFC közepes üzemi hőmérsékleténél is előfordul. A Thomson-Freundlich (Kelvin) egyenlet szerint a gőznyomás különbségnek egy ívelt felületen az a fontos jellemzője, hogy az erős íveltség helyén a gőznyomás növekszik. Így, minél kisebb a részecskék mérete, annál nagyobb a gőz nyomása. Ez jelentős párolgási veszteséget okozhat kisméretű nemes fém részecskék esetén az üzemi hőmérsékleten működő SOFC-nél.

Ezen kívül a részecskék felszínén jelentkező nagyobb nyomás és a részecskék közötti beszűkülésen mutakozó kisebb nyomás könnyebben vezethet a kisebb részecskék összesüléséhez (szinterezéséhez). Így a mikronos alatti elektróda mikrostrukturája, amelynél a nemes fém részecskék kisebbek 0,5 mikronnál, az SOFC középepestől a magasig terjedő üzemi hőmérsékleteinél nem stabil különösen akkor, ha az elektróda nagy áramerősséggel működik.

Továbbá, egy vékony elektronikus vezető réteg az elektródánál nagy ohmos ellenállással fog rendelkezni annál az elektródánál, amely korlátozza az elektróda

áramvezető képességét. Amint Vikar és társai szabadalmának áram-feszültség görbéiből látható, a kísérleti áram $0,5 \text{ A/cm}^2$ -re van korlátozva a PT/YSZ és az LSM/YSZ elektródáknál.

Ezért szükség van egy olyan összetett elektródára, amely az előbbi korlátozásokat csillapítja és lehetővé teszi nagyobb teljesítményű szilárd halmazállapotú ionos eszközök és szilárd oxidos fűtőanyag cellák használatát.

A találmány lényege

A jelen találmány olyan tökéletesített mikroszerkezetű elektródára vonatkozik, amely nagy sűrűséget ér el az elektrokémiai reakciók helyén az elektrolit és az elektróda között és elektrokatalitikus anyagokat, mint nemes fémet épít be az elektródába érzékeny módon. Ezen kívül a tökéletesített mikroszerkezetnél jobb lehet a cella hosszú távú szerkezeti stabilitása azáltal, hogy csökken a nemes fém katalitikus összesülésének hatása és a gőzvesztesség. Az elektróda beépíthető szilárd halmazállapotú elektrokémiai eszközökbe, mint oxigén szivattyúkba, membránokba és szenzorokba, szilárd halmazállapotú akkumulátor telepbe és szilárd oxidos fűtőanyag cellákba. A jelen találmány szerint az elektróda egyaránt lehet katód vagy anód.

Fentieknek megfelelően a találmány egyik szempontjából nézve a találmány magában foglal egy elektródát, amely egy szilárd halmazállapotú elektrokémiai eszköz részét képezi, és amely elektróda hozzá van kötve egy sűrű elektrolit réteghez és porózus három-dimenziós szilárd fázist tartalmaz, amely áll:

(a) egy elektrokatalitikus fázisból, amely számos elektrokatalitikus részecskét tartalmaz;

(b) egy ionos vezető rétegből, amely számos ionvezető részecskéből áll; ahol az elektrokatalitikus vezető fázis és az ionos vezető fázis vegyesen van szétszórva és ahol az elektrokatalitikus részecskék átlagos mérete lényegében egyenlő az ionos vezető részecskék méretével vagy annál nagyobb.

A találmány szerinti elektródát úgy készítik, hogy ionvezető kerámia részecskéket kevernek össze nemes fém elektrokatalitikus részecskékkel egy összetett elektródává, amelyet aztán sűrű elektrolit szubsztrátumra ernyő nyomtatás vagy más jól ismert módszerrel visznek fel. A kapott elektróda mikroszerkezete erősen porózus és nagyon hosszú három fázisú határokat tartalmaz, rendelkezik közvetlen ionvezető csatornákkal a katalitikus helyekről az elektrolithoz és közvetlen elektron vezető csatornákkal az elektródán keresztül a katalitikus helyekre. Az elektrokatalitikus részecskék előnyösen nemes fémből vannak és célszerűen nagyobbak, mint az ionvezető részecskék, ami azt eredményezi, hogy az ionvezető részecskék átütik a nemes fém részecskék határait. A viszonylag nagy nemes fém részecske méret csökkenti a párolgási veszteséget magasabb hőmérsékletnél, míg a szemcseszerű határvonal átütés csökkenti a nemes fém részecskék összesülését vagy egyesülését.

Az egyik kiviteli változatnál az ionvezető részecskék tartalmazhatnak kerámia részecskéket, amelyek célszerűen itriumoxid által stabilizált cirkoniumoxid, továbbá a nemes fém részecskék tartalmazhatnak palládiumot. A szakmában jártasak ismerhetnek más anyagokat is, amelyek ionvezető részecskékként vagy elektrokatalitikus részecskékként működhetnek.

Az egyik kiviteli változatban a találmány tartalmazhat egy olyan elektródát, amely tartalmaz (a) egy elektróda működő réteget szilárd halmazállapotú elektrokémiai eszközben történő felhasználásra, az elektróda tartalmaz porózus háromdimenziós szerkezetet, amely egy elektrokatalitikus anyag összekötött részecskéit és egy ionvezető összekötött részecskéit tartalmazza, amelyben az elektrokatalitikus részecskék közepes mérete hozzávetőleg egyenlő az ionvezető részecskék közepes méretével vagy annál nagyobb; és (b) egy nagy hatóterületű vezető elektróda réteget, amelyet a működő rétegre visznek rá. Egy sík SOFC-ben a nagy hatóterületű vezetőképesség inkább egy közbeiktatott lemez bordái közötti vízszintes vezetőképességre utal, mint a működő rétegen keresztül vezető kis hatóterületű függőleges vezető ösvényre. A vezető réteg tartalmazhat vezető fémoxidokat, mint lantán kobaltátot.

Egy másik aspektusban a találmány tartalmazhat egy szilárd halmazállapotú elektrokémiai eszközt, amely porózus anódból, sűrű elektrolitból és katódból áll, porózus háromdimenziós szerkezettel, amely egy elektrokatalitikus anyag összekötött részecskéiből és egy ionvezető összekötött részecskéiből áll, amelyben az elektrokatalitikus részecskék átlag- vagy közép mérete nagyobb, mint az ionvezető részecskék közép vagy átlagmérete. A szilárd halmazállapotú elektrokémiai eszköz egy szilárd oxidos fűtőanyag cella lehet.

Megint egy másik szempontból nézve a találmány alkalmazási eljárást jelent elektróda képzésére olyan szilárd halmazállapotú elektrokémiai eszközben való használatra, amelynek sűrű elektrolit rétege van, amely az alábbi lépéseket foglalja magában:

(a) elektrokatalitikus részecskék összekeverése ionvezető részecskékkel, ahol az elektrokatalitikus részecskék közép- vagy átlagmérete lényegében azonos az ionvezető részecskék közép- vagy átlagméretével vagy annál nagyobb; és

(b) porózus háromdimenziós szerkezet létrehozása, amely a sűrű elektrolit réteghez van kötve, ez a szerkezet tartalmaz összekötött nemes fém részecskéket és összekötött ionvezető részecskéket.

Egy másik kiviteli változatban egy további fémoxid vezetőréteg alkalmazható, de nem előszinterezve az elektródához. A fémoxid tartalmazhat lantán kobalt oxidot.

A rajzok rövid leírása

Az alábbiakban ismertetjük a találmányt mintaszerű kiviteli példák alapján, hivatkozással a mellékelt rajzokra. A rajzokon:

Az 1. ábra mutatja a találmány egyik kiviteli változata szerinti katód keresztmetszetét.

A 2. ábra mutatja a találmány szerinti egyik kiviteli változata szerinti katód keresztmetszetének letapogató elektron mikrográfját.

A 3. ábra mutatja a találmány szerinti egyedülálló fűtőanyag cella I-V jellemző görbéit.

A 4. ábra mutatja a találmány szerinti más kiviteli változat katódkeresztmetszetének elektron mikrográfját.

Az 5. ábra a találmány egy másik kiviteli változata szerinti katód letapogató elektron mikrográfja keresztmetszetben.

A 6. ábra a katódon és a vezető elektródon keresztül folyó áram útjának vázlatos rajza.

A 7. ábra a találmány szerinti egyedülálló fűtőanyag cella I-V jellemző görbéit.

A 8. ábra a találmány egyik kiviteli változata szerinti 15 fűtőanyag cellából álló készlet I-V jellemző görbéi.

A 9. ábra mutatja a nemes fém koncentráció változtatásának hatását az energia sűrűsége vonatkoztatva a különböző hőmérsékletek mellett elvégzett tesztekkel.

A találmány részletes leírása

A jelen találmány összetett elektródát alkot szilárd oxid fűtőanyag cellával való használatra valamint eljárást egy ilyen elektróda előállítására. A jelen leírásban minden kifejezést, amelyet nem határozunk meg külön, a szakmában általánosan használt értelemben értendő.

A. Meghatározások

A szövegben a "hozzávetőleg" kifejezésen az érték plusz vagy mínusz 10 %-os tartománya értendő.

A szövegben az "elektrokatalizátor" kifejezés alatt olyan anyag értendő, amely mind elektronikus vezető mind pedig katalizátor egy elektróda reakció számára. Az elektrokatalizátor anyagok lehetnek nemes fémek és bizonyos fémoxidok.

A szövegben szereplő "nemes fém" kifejezés alatt olyan fémek és ötvözeik értendők, amelyek az ezüst, arany, irídium, ozmium, palládium, ruténium, ródium és platina csoportba tartoznak.

A szövegben szereplő "LC" vagy "lantán kobaltát" alatt LaCoO_3 értendő.

B. Leírás

Az 1. ábrán látható a 10 porózus összetett elektróda egy kiviteli változata a 12 elektrolithoz kötve. Az összetett elektróda a 14 elektrokatalitikus nemesfém részecskékből és a 16 ionvezető kerámia részecskékből készült, amelyek finoman kötődnek a 12 elektrolithoz. A kerámia részecskék I ionvezető utakat képeznek a 12 elektrolittól a 18 elektrokémiailag aktív területekhez. A fémes fázis az E elektronvezető utakat képezi a 10 elektródán keresztül a kontakt masszához (az ábrán nincs feltüntetve) és a katód elektronikus vezető csíkhöz (nincs feltüntetve). A elektrokémiailag aktív terület egybeesik a három fázis 18 határvonalával, amely kiterjed a gáznemű pórus fázis, a 16 kerámia fázis és a 14 nemesfém fázis közös határvonalára. Általános az a hit, hogy az elektróda reakció lényegében ezen a határvonalon zajlik le, ahol a három fázis (gáz, elektrokatalitikus vezető és ionvezető) találkozik.

Ily módon a találmány szerinti összetett elektróda több elektróda reakció területet biztosít a túlpotenciális veszteség csökkentése céljából. Ezen túlmenően a katalitikus nemes fém jelenléte a 18 elektrokémiailag aktív területeken csökkenti az elektróda reakciók aktiválási energiáját.

Az összetett elektródában a kerámia ionvezető fázis bármely ismert ionvezető lehet, mint az itriumoxid által stabilizált cirkóniumoxid (YSZ). A találmány egyik preferált kiviteli változatában a kerámia fázis célszerűen ugyanaz az anyag, mint az elektrolité,

úgy hogy a kerámia fázis és az elektrolit közötti határvonal kémiaiilag stabilizált és a két anyag hőtani szempontból jól illeszkedik egymáshoz.

Az elektrokatalitikus fázis bármely nemes fém vagy nemes fém ötvözet lehet. Mindezek a fémek jó katalizátorok az oxigén redukció szempontjából és jó elektronikus vezetők. A preferált kiviteli változatban palládiumot használnak, mivel hőtágulási tényezője hasonlít az YSZ hőtágulási tényezőjéhez, mely utóbbi felhasználható mint elektrolit és a kerámia fázisban. Ennek megfelelően, a palládium és az YSZ alkalmazása a találmány szerinti preferált elektródban jó termikus stabilitást biztosít akkor is, ha az elektróda termikus körfolyamatnak van alávetve.

A nemes fém és az ionvezető fázis relatív aránya változtatható. Azonban, ha az egyik fázis térfogat százalékos arányát túlzottan csökkentjük, ebből a fázisból esetleg nem képződnek folytonos csatornák, amikor az elektróda képzése megtörtént. Célszerű, hogy folytonos ionvezető csatornák, elektron vezető csatornák és porózus csatornák álljanak rendelkezésre az összetett elektróda teljes vastagságában.

Az elektronvezető csatornák csökkentik a cella ohmos ellenállását. Az összetett elektróda elektronikus vezetőképességét fokozhatjuk a nemes fém részecskék méretének növelésével és a fém fázis térfogat százalékos arányának növelésével. Azonban a részecske méretek növelése csökkenti az elektrokatalizátor katalitikus hatását. Az ionvezető képesség fokozható a kerámia anyag részecske méretének csökkentésével és a kerámia fázis térfogat százalékos arányának növelésével. Azonban, akár a kerámia akár a fém fázis kisebb részecske mérete hosszabb határvonalat hoz létre a három fázis között.

Amint az ábrák mutatják, mivel a kerámia részecskék célszerűen kisebbek, mint a fém részecskék, a 16 kerámia részecskék részben letakarják a 14 nemes fém részecskéket. A fém fázis felületének terület csökkenése csökkenti a nemes fém párolgási veszteségét magasabb üzemi hőmérsékleteknél. Ezen túlmenően a 16 kerámia részecskék hajlamosok két szomszédos 14 fémrészecske összeállására, aminek hatása mint átütött határvonal ismeretes, ami a nemes fém részecskék további összesülését megelőzi. Így az

elektróda morfológiája, az elektróda/elektrolit határfelület és a három fázis határvonala, stabilabb lehet.

Az 1. ábrán bemutatott kiviteli változatban a gáz fázis, a fém fázis és a kerámia fázis térfogatszázaléka hozzávetőleg egyenlő. Azonban a fém részecskék mérete 5-10-szerese a kerámia részecskék méretének. Az így kapott mikroszerkezet az 1. és 2. ábrán látható. Világosan látható, hogy a kerámia részecskék folytonos ionvezető csatornákat képeznek részecske-láncok formájában az elektrolittól a három fázis határvonaláig. A fém részecskék összekötődnek folytonos elektronvezető csatornákat képezve a három fázis határvonala és a katód vezető rétege között. Végezetül a szerkezet nagyfokú porozitása kombinálva az ionvezető csatornák és az elektron vezető csatornák összefonódásával hatalmas nagy határfelületet hoz létre a három fázis között.

A találmány jellemző vonása a fém részecskék relatív mérete a kerámia részecskékhez viszonyítva. A fém részecskék célszerűen nagyobbak legyenek, mint a kerámia részecskék, előnyös ha 2-10-szer nagyobbak. E méretkülönbség eredményeként a kerámia részecskék igyekeznek a fémrészecskékkel folytonos fűzérre egyesülni. Nevezetesen, a kerámia részecskék egyesülnek a szomszédos fém részecskék érintkező foltjai mentén. Mint feljebb már említettük, ez a morfológia nemcsak növeli a három fázis határvonalát a katódnál, hanem csökkenti a fém részecskék összesülését és a fém párolgási veszteségét is.

A találmány szerinti elektróda alkalmazható egy elektrolit/anód anyaghoz a jól ismert megfelelő technikákkal, mint ernyő nyomtatással, szalag öntéssel, gőz ülepítéssel vagy termikus szórással. Előnyös módszer az ernyő nyomtatás, amikor is a massa képzéséhez megfelelő kötőanyagot, megfelelő oldószert, nemes fém részecskéket és ionvezető részecskéket használunk. A kötőanyag és az oldószer természetét és használatát a szakmában jártasak jól ismerik.

A találmány egy alternatív kiviteli változatában a 4. és 5. ábra szerint látható egy porózus összetett funkcionális 110 katódréteg a 112 elektrolithoz hozzákötve. A 110 összetett funkcionális réteg a 114, elektronvezető és katalitikus nemes fém

részecskékből képzett és a 116 ionvezető kerámia részecskékből van összeállítva, amelyek finoman kötődnek a 112 elektrolithoz. A 114 katalitikus nemes fém részecskéket és 116 ionvezető kerámia részecskéket tartalmazó 110 funkcionális réteget a 120 elektronikusan igen jól vezető réteg fedi be. Az egyik kiviteli változatban a 120 réteg LC anyagból készül. Más, oxidáló közegben használható anyagok LSM-et (LaSrMnO_2) vagy más elektronikusan vezető fémoxidot tartalmazhatnak.

Az egyik kiviteli változatban a 110 funkcionális réteg kb. 1 mikron átmérőjű és 1-5 mikron vastagságú nemes fém részecskéket tartalmaz, és így körül belül 1-5 részecskényi vastag. Ez egy jó, kis hatóterületű, elektronikus függőleges vezetőképességgel rendelkező réteget biztosít, mivel annak valószínűsége, hogy a nemes fém részecskék utat alkotnak az elektrolit és a 120 LC réteg között, lényegesen nagyobb, mint az előző megoldásoknál, amelyeket vastagabb réteg és azonos mennyiségű nemes fém jellemez. A kerámia részecskék célszerűen kisebbek a fém részecskéknél és azok átmérője 0,1 és 0,2 mikron között mozoghat.

Az egyik kiviteli változatban a 10 elektróda réteg vagy a 110 funkcionális nemes fém réteg 50%-ban elektrokatalitikus részecskékből és 50%-ban ionvezető részecskékből áll körülbelül 33% porózus térfogattal. Más szavakkal, az elektróda 1/3 ionvezető részecskét, 1/3 elektrokatalitikus részecskét és 1/3 pórust tartalmaz térfogatban mérve. A jelen leírásban szereplő valamennyi utalás az elektrokatalitikus fázis térfogat százalékára a szilárd fázis térfogatára vonatkozik. Az elektrokatalizátornak ez a térfogatszázaléka hozzávetőleg 1,0 % és hozzávetőleg 95 % között változhat az elektróda szilárd részecskéinek térfogatára vonatkoztatva és célszerűen hozzávetőleg 20 %-tól 60 %-ig mozoghat attól függően, hogy milyen költséget, milyen cellánkénti teljesítményt és milyen egyéb tényezőket akarunk elérni. Az elektróda térfogatszázaléka a pórusok térfogatára vonatkoztatva célszerűen hozzávetőleg 30 % vagy 1/3 legyen, noha az elektróda porozitása nagyobb vagy kisebb lehet.

Amikor az elektrokatalizátor nemes fém, a nemes fém térfogatszázaléka 1% és 50% között mozoghat hogy a költségek és a teljesítmény között jó viszonyt tudjunk biztosítani. Amint a 9. ábrán látható, a 110 funkcionális réteg 50%-nál nagyobb nemes

fém tartalma nem növeli a cellák teljesítményét. Ezért a nemes fém felesleg költsége nem fizetődik ki. Ahol a legnagyobb teljesítményt kívánjuk elérni célszerű az 50% körüli nemes fém tartalom. Ha egyensúlyt akarunk biztosítani a költségek és a teljesítmény között, a nemes fém tartalmat 5%-nak vegyük. Noha a cella teljesítménye kisebb lesz, ha a nemes fém tartalom 1% felé csökken, a teljesítmény veszteséget kiegyenlíti a cellák kisebb gyártási költsége.

Egy olyan kiviteli változatban, ahol a nemes fém réteg vékony, kisebb mint hozzávetőleg 5 mikron, és amikor a nemes fém koncentrációja hozzávetőleg 30 térfogatszázalék a függőleges vezetőképesség (a V nyíl a 6. ábrán) jóval valószínűbb, mint a vízszintes nagyhatókörű vezetőképesség (H nyíl) a nemes fém részecskék eloszlása miatt. Lehet, hogy nincs elég fém részecske ahhoz, hogy nagy hatótávolságú folytonos H vezető utat biztosítsanak az áram elvezetéséhez a viszonylag tágran elrendezett 130 bordákhoz a 132 összekötő lemezen. E nehézség áthidalására az elektronikusan vezető anyagból készült 120 elektróda van beépítve a 110 funkcionális réteg fölé. Ez a 120 elektróda célszerűen kb. 15-től 20 mikron vastag legyen, de mozoghat hozzávetőleg 3 és hozzávetőleg 100 mikron között. A 120 vezető elektróda vagy "LC réteg" anyaga előnyösen lantán kobaltát (LaCoO_3), amely oxidáló közegben nagyon jó elektronikus vezető tulajdonságokkal rendelkezik, bár használható más megfelelő anyag is.

Az LC réteget célszerű nem előégetni a készletben való működtetés előtt, mivel az LC réteg összesülése (szinterezése) kerülendő. Összesült állapotban az LC réteg hőtágulása hozzávetőleg kétszer akkora, mint a fűtőanyag cellában megmaradó többi alkotórészé. E hőtágulás eltérés miatt lezárási és kötési problémákat okoz. Ezen kívül az LC réteg vegyi reakcióba léphet az YSZ-el nemkívánatos fázisokat képezve az összesülés alatt keletkező magas hőmérséklet miatt. Ez okból célszerű az LC réteget nem szinterezni a fűtőanyag cella készletben történő használata előtt.

A vékonyabb 110 nemes fém funkcionális réteg és a 120 nagy hatóterületű elektronikusan vezető LC réteg kombinációja olyan fűtőanyag cellát eredményezett,

amely a korábbiaknál nagyobb teljesítményt nyújt és, amint a 9. ábrán látható, $1,2 \text{ W/cm}^2$ energia sűrűséget szolgáltatathat.

Az alábbi példák illusztrációk, nem korlátozó jellegűek.

1. példa

Ez a példa ismerteti a Pd és YSZ összetett katód készítési módját anód támogatású szilárd oxid fűtőanyag cellához. A kapott katódot vázlatosan ábrázolja az 1. ábra. Egy, a jelen példa szerint készült katód letapogató elektron mikrográfját a 2. ábra mutatja.

Az összetett katód ernyő nyomtatásra alkalmas masszája egyenlő térfogatú Pd részecskékből, 8 mol százalék ittrium oxid által stabilizált cirkóniumoxidból ((YSZ) készül alfa-terpinben. Hatásos mennyiségben adunk hozzá etil-cellulózt. A Pd részecskék mérete 0,5 és 2 mikron között mozgott hozzávetőleg 1 mikron középmezőny mellett, míg a 8YSZ részecske mérete 0,1 és 0,2 mikron között volt hozzávetőleg 0,17 mikron középmezőnyrel. A szubsztrátum (100 négyzet mm) egy teljesen sűrű 8YSZ elektrolitból (10 mikron vastag) áll porózus NiO-8YSZ anódon (1 mm vastag). A katód masszát ernyő nyomtatással vitték fel a szubsztrátum elektrolit oldalára. A nyomatot kemencében szárították $60 - 80^\circ\text{C}$, majd 1300°C -nál 2 órán keresztül égették. Az összetett katód vastagsága égetés után hozzávetőleg 5-10 mikron volt. A kapott szilárd fázis 50 térfogat százalék Pd és 50 térfogat százalék YSZ volt hozzávetőleg 3-3% porozitással.

A kapott Pd/8YSZ katód cella összehasonlítása a szokásos perovszkit katóddal (LSM) azt mutatta, hogy a Pd/8YSZ katóddal ellátott cellának jelentősen jobb a teljesítménye. Egy 15-cellás készlet ezzel az összetett katóddal ellátott cellákból 750°C mellett került megvizsgálásra és 750 W teljesítményt ért el hidrogén/argon 50-50%-os keverékkel mint fűtőanyaggal. Az áram megszakítási kísérletek azt mutatták, hogy a javulás visszavezethető mind a kisebb ohmos ellenállásra katódon a palládium vezetőképeségével rendelkező hálózat miatt mind pedig a kisebb túlpotenciális

veszteségre az elektrokémiai aktív zóna (három fázis határvonala) és a katalitikus aktív zóna növekedése miatt (palládium felület).

A 3. ábra egy különálló fűtőanyag cella I-V jellemző görbéit mutatja 600 °C és 900 °C között változó hőmérséklet mellett; a cella magában foglalja az elektródának ezt a kivitelét.

2. példa

Ez a példa egy Pd, YSZ és LC összetett elektródát tartalmaz egy anód támogatású szilárd oxid fűtőanyag cella számára és egy módszert az ilyen katód előállítására. A kapott katód letapogató elektron mikrográfját a 4. ábra mutatja.

Egy ernyő nyomtatással előállítható összetett katód funkcionális rétegéhez való masszát készítettek megfelelő térfogatú, jól diszpergált Pd és 8YSZ részecskékből alfa terpinban, hogy egy szilárd fázist kapjanak az 5%Pd/95%8YSZ-ből. A Pd részecskék mérete 0,5 és 2 mikron között mozgott körülbelül 1 mikron közép mérettel, míg a 8YSZ részecskék mérete 0,1 és 0,2 mikron között mozgott 0,17 mikron közép mérettel. A szubsztrátum (100 négyzet mm) a teljesen sűrű 8YSZ elektrolitból (vastagsága 10 mikron) áll porózus NiO – 8YSZ anódon (1 mm vastag). A katód funkcionális rétegének masszáját ernyő nyomtatással vitték fel a szubsztrátum elektrolit oldalára. A lábnyomatok 90 négyzet mm-esek voltak. A nyomatokat kemencében szárították 60-80 °C-nál, majd 1300 °C-nál 1 órán keresztül égették. Égetés után az összetett funkcionális réteg vastagsága 1-3 mikron volt. Az LC réteget ernyőnyomtatással alakították kb. 3 mikron vastagságúra a funkcionális réteg tetejére, de nem színterezték. Amikor a cella elérte a 800 °C üzemi hőmérsékletet az LC por megfelelően hozzákötődött a funkcionális réteghez.

A 7. ábra mutatja egy egyedülálló fűtőanyag cella I-V jellemző görbéit 600 °C és 900 °C között változó hőmérsékletnél.

A 8. ábra a katód szóban forgó kivitelét tartalmazó, 15 cellából álló készlet I-V teljesítmény görbéit mutatja.

3. példa

Az összetett katód ernyő nyomtatással készült a 2. példához hasonló módon, de hozzávetőleg 10 mikron vastagsággal. Az LC réteget újból rányomtatták a funkcionális réteg fölé, de 30 mikron vastagságra. A kapott katód keresztmetszetét mutató letapogató elektron mikrográfját az 5. ábra mutatja.

4. példa

A 9. ábra mutatja annak hatását az energia sűrűsége (W/cm^2 0,7 V-nál), amikor a szilárd fázis palládium arányát 5%-tól 95%-ig megváltoztatjuk. Amint látható, a teljesítmény 50 térfogat százalék palládiumnál éri el maximumát. Azonban jelentős teljesítményt 5 térfogat százalék palládium töltésnél is elérünk.

Amint a szakmában jártasok előtt világos a fenti leírástól eltérő különböző módosítások, adaptálások és változtatások lehetségesek anélkül, hogy kilépnénk a szabadalomnak az igénypontjaiban megfogalmazott érvényességi területéről.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Egy szilárd elektrokémiai eszköz részét képező elektróda egy sűrű elektrolit réteghez van kötve és egy porózus három dimenziós szilárd fázist tartalmaz, amely az alábbiakat foglalja magában:

(a) egy elektrokatalitikus fázist, amely többségében elektrokatalitikus részecskéket tartalmaz;

(b) egy ionvezető fázist, amely többségében ionvezető részecskéket tartalmaz; azzal jellemezve, hogy az elektrokatalitikus fázis és az ionvezető fázis egymásba vannak vegyítve és azzal, hogy az elektrokatalitikus részecskék közép mérete lényegében egyenlő az ionvezető részecskék közép méretével vagy annál nagyobb.

2. Elektróda az 1. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy az elektróda szilárd fázisa térfogat tekintetében hozzávetőleg 1-95% elektrokatalitikus fázist tartalmaz.

3. Elektróda a 2. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy az elektróda szilárd fázisa hozzávetőleg 1-től 50 térfogat százalékban elektrokatalitikus fázist tartalmaz.

4. Elektróda a 3. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy az elektróda szilárd fázisa hozzávetőleg 5 térfogat százalékban elektrokatalitikus fázist tartalmaz.

5. Elektróda a 3. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy az elektróda szilárd fázisa hozzávetőleg 30 térfogat százalékban elektrokatalitikus fázist tartalmaz.

6. Elektróda a 3. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy az elektróda szilárd fázisa hozzávetőleg 50 térfogat százalékban elektrokatalitikus fázist tartalmaz.

7. Elektróda az 1. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy az említett elektrokatalitikus részecskék közép mérete hozzávetőleg legalább kétszer akkora, mint az ionvezető részecskék közép mérete.

8. Elektroda a 7. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy az elektrokatalitikus részecskék közepmérete hozzávetőleg legalább négyszer akkora, mint az ionvezető részecskék közepmérete.
9. Elektroda az 1. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy az elektroda katód és részét képezi egy szilárd oxid fűtőanyag cellának, amely egy elektrolit réteget és egy anód réteget tartalmaz.
10. Elektroda a 9. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy a katód vastagsága kevesebb, mint 10 mikron.
11. Elektroda a 10. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy a katód vastagsága kevesebb, mint 5 mikron.
12. Elektroda a 11. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy a katód vastagsága kevesebb, mint 3 mikron.
13. Elektroda az 1. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy az elektródának van egy függőleges dimenziója és egy vízszintes dimenziója és az említett elektrokatalitikus fázis folytonos elektron vezetést biztosít a függőleges dimenzióban, de nem a vízszintes dimenzióban.
14. Elektroda az 1. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy az elektroda továbbá tartalmaz egy elektronvezető réteget, amely egy elektronikus vezetőképességű fémoxidból áll.
15. Elektroda a 14. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy az elektronikus vezetőképességű fémoxid lantán kobaltátot tartalmaz.
16. Elektroda az 1. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy az elektrokatalitikus részecskék nemes fémből állnak.

17. Elektroda a 16. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy a nemes fém palládium.
18. Elektroda az 1. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy az ionvezető részecskék YSZ-ből állnak.
19. Szilárd halmazállapotú elektrokémiai eszköz, amely egy porózus anódot, egy sűrű elektrolitot és egy katódot tartalmaz, amelynek porózus háromdimenziós szerkezete van, egy elektrokatalitikus anyag összekötött részecskéiből és egy ionvezető összekötött részecskéiből áll, azzal jellemezve, hogy az elektrokatalitikus részecskék közép mérete nagyobb, mint a ionvezető részecskék közép mérete.
20. Szilárd halmazállapotú elektrokémiai eszköz a 19. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy az eszköz szilárd oxid fűtőanyag cella.
21. Fűtőanyag cella a 20. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy az elektrokatalitikus anyag nemes fém.
22. Fűtőanyag cella a 21. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy a nemes fém palládium.
23. Fűtőanyag cella a 20. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy az elektrokatalitikus részecske közép vagy átlag mérete hozzávetőleg legalább 2-szer akkora, mint az ionvezető részecske közép vagy átlag mérete.
24. Fűtőanyag cella a 23. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy az elektrokatalitikus részecske közép vagy átlag mérete hozzávetőleg 4–10-szer nagyobb, mint az ionvezető részecske közép vagy átlag mérete.
25. Fűtőanyag cella a 20. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy az ionvezető ugyanazon ionvezető anyagból van, mint az elektrolit réteg.

26. Fűtőanyag cella a 25. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy mind az elektrolit, mind az ionvezető részecskék YSZ-ből vannak.

27. Fűtőanyag cella a 20. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy a katód vastagsága kevesebb, mint hozzávetőleg 10 mikron.

28. Fűtőanyag cella a 27. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy a katód vastagsága kevesebb, mint hozzávetőleg 5 mikron.

29. Fűtőanyag cella a 28. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy a katód vastagsága kevesebb, mint hozzávetőleg 3 mikron.

30. Fűtőanyag cella a 20. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy egy további nagy hatótávolságú elektronikus vezetőréteget tartalmaz, amely a katódra van felrakva.

31. Fűtőanyag cella a 30. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy a nagy hatótávolságú elektronikusan vezető réteg lantán kobaltot tartalmaz.

32. Fűtőanyag cella a 31. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy a nagy hatótávolságú elektronikus vezetőréteg a fűtőanyag cella működtetés előtt nincs szinterezve.

33. Eljárási módszer elektróda kialakítására szilárd halmazállapotú elektrokémiai eszközben való felhasználásra, amely sűrű elektrolit réteggel rendelkezik, amely a következő lépéseket tartalmazza:

(c) elektrokatalitikus részecskék összekeverése ionvezető részecskékkel azzal, hogy az elektrokatalitikus részecskék átlag- vagy közép mérete lényegében egyenlő az ionvezető részecskék átlag- vagy közép méretével vagy annál nagyobb; és

(d) porózus háromdimenziós szerkezet létrehozása a sűrű elektrolit réteggel kötve, amely szerkezet összekötött részecskéket tartalmaz a nemes fém részecskékből és összekötött részecskéket az ionvezetőből.

34. Eljárási módszer a 33. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy az elektrokatalitikus részecskék, az ionvezető részecskék, egy megfelelő szerves kötőanyag és egy megfelelő oldószer helyes volumenben össze vannak keverve masszává, amelyet aztán ernyő nyomtatással visznek fel a sűrű elektrolitra.

35. Eljárási módszer a 33. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy az elektrokatalitikus részecskék nemes fémből állnak.

36. Eljárási módszer a 35. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy az ionvezető részecskék palládiumból vannak.

37. Eljárási módszer a 33. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy az ionvezető részecskék YSZ-ből vannak.

38. Eljárási módszer a 33. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy tartalmazza továbbá az elektróda szinterezés lépését, majd a fémoxidot tartalmazó, nagy hatótávolságú elektronikus vezető réteg felvitelét.

39. Eljárási módszer a 38. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy a fémoxid lantán kobaltátot tartalmaz.

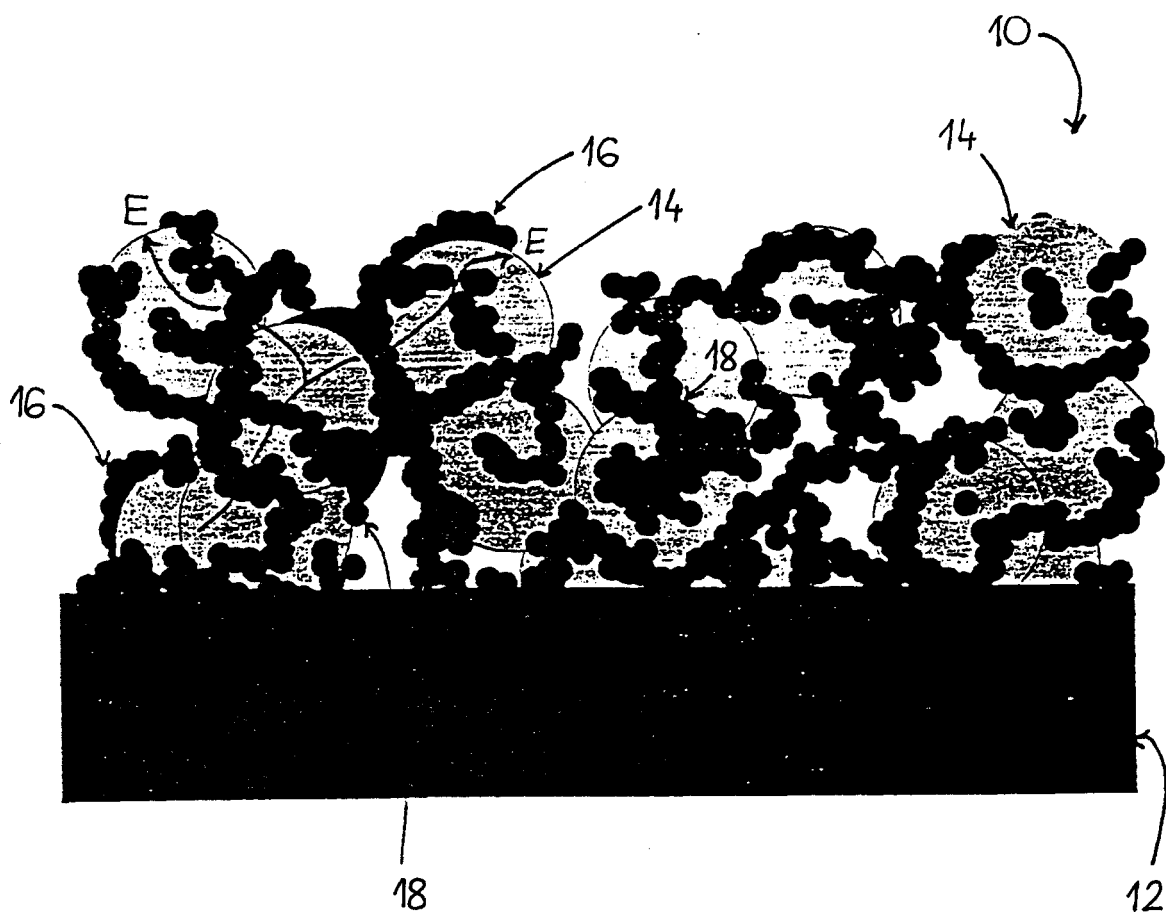
40. Eljárási módszer a 33. igénypont szerint azzal jellemezve, hogy az elektróda szilárd fázisában lévő elektrokatalitikus részecskék térfogata hozzávetőleg 1 % és hozzávetőleg 50 % között mozog.

2001. 11. 23.

M

P. Gy. 45

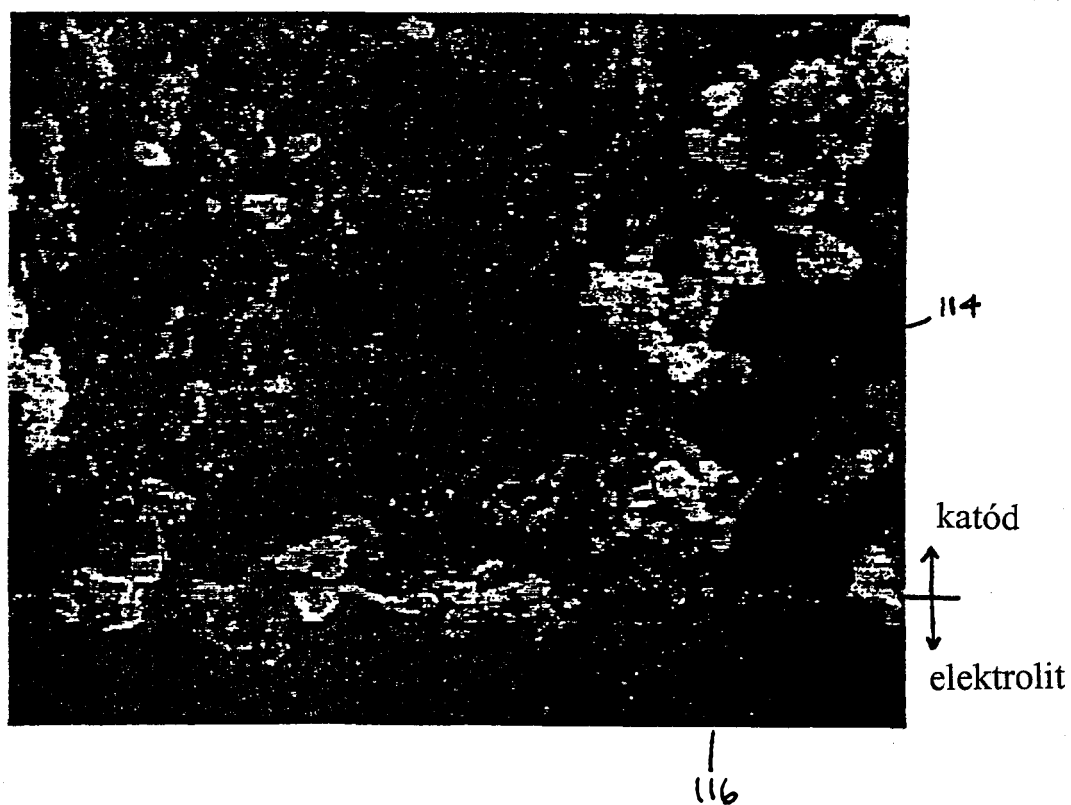
PINTZ ÉS TÁRSAI
Szabadalmi és Védjegy Iroda
PINTZ GYÖRGY
szabadalmi ügyvivő



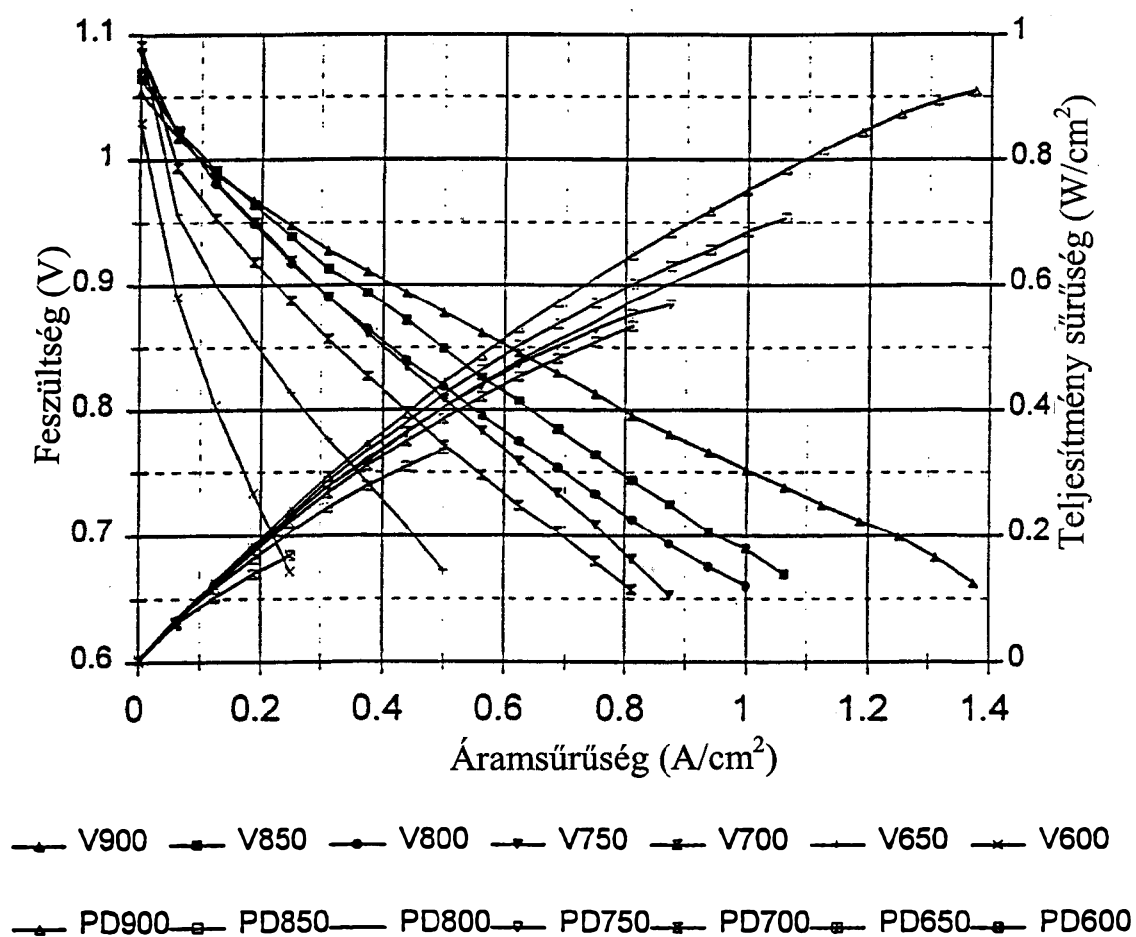
1. ábra

2001. M. 23.

DS



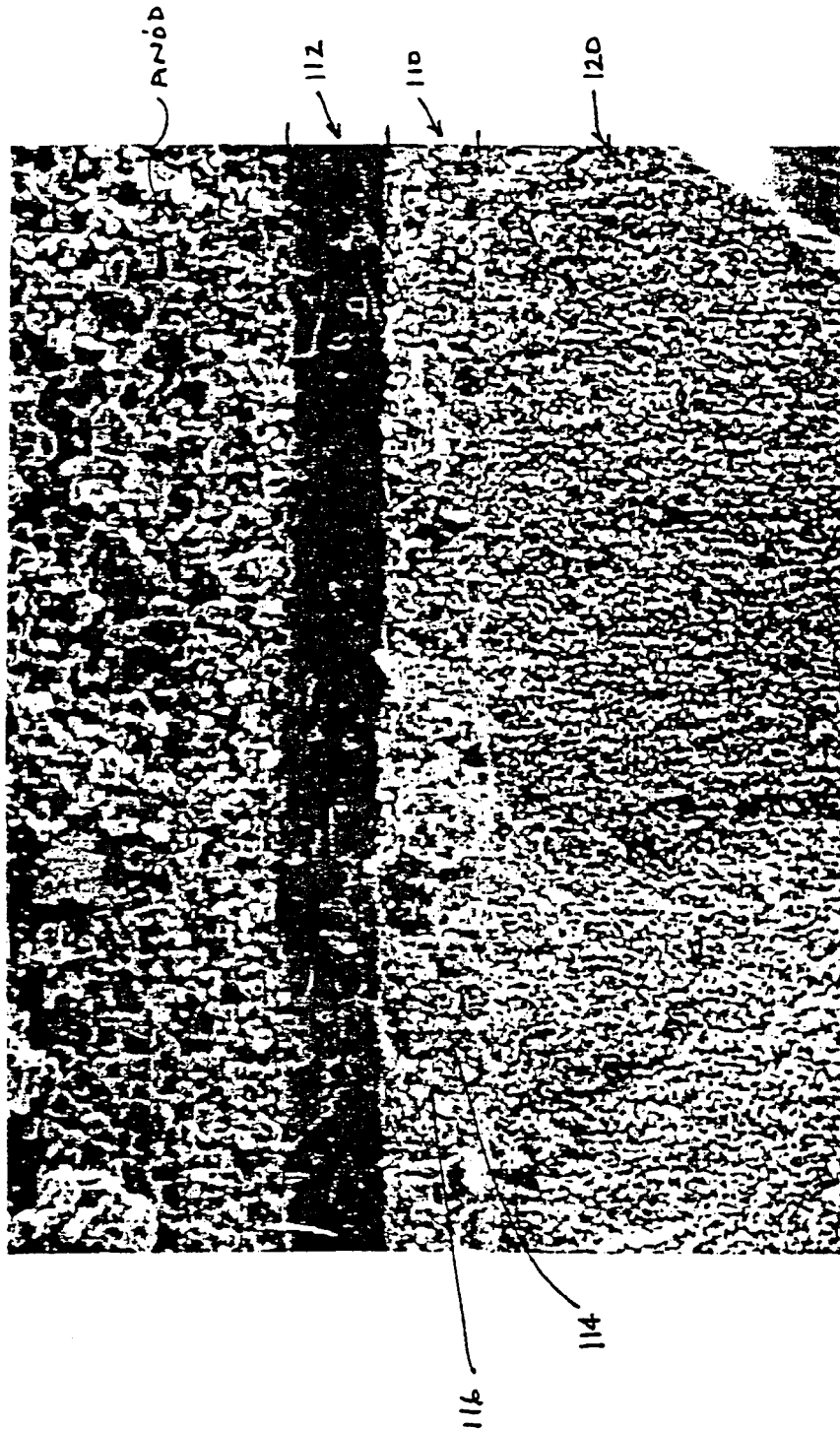
2. ábra



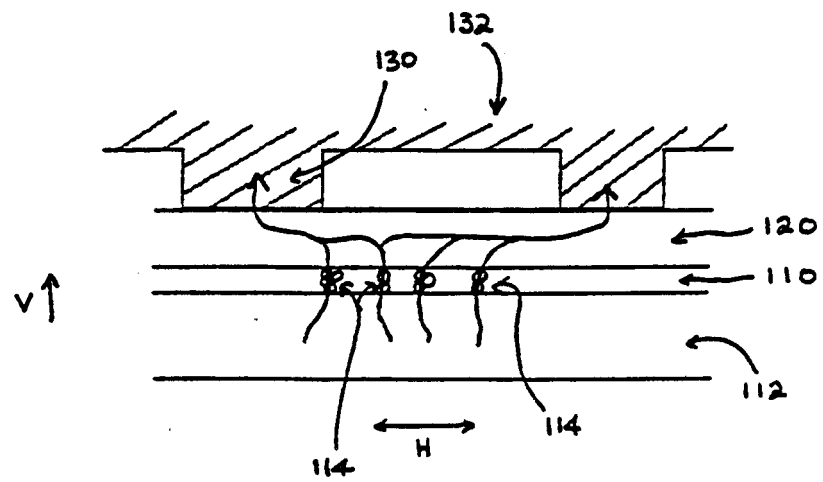
3. ábra



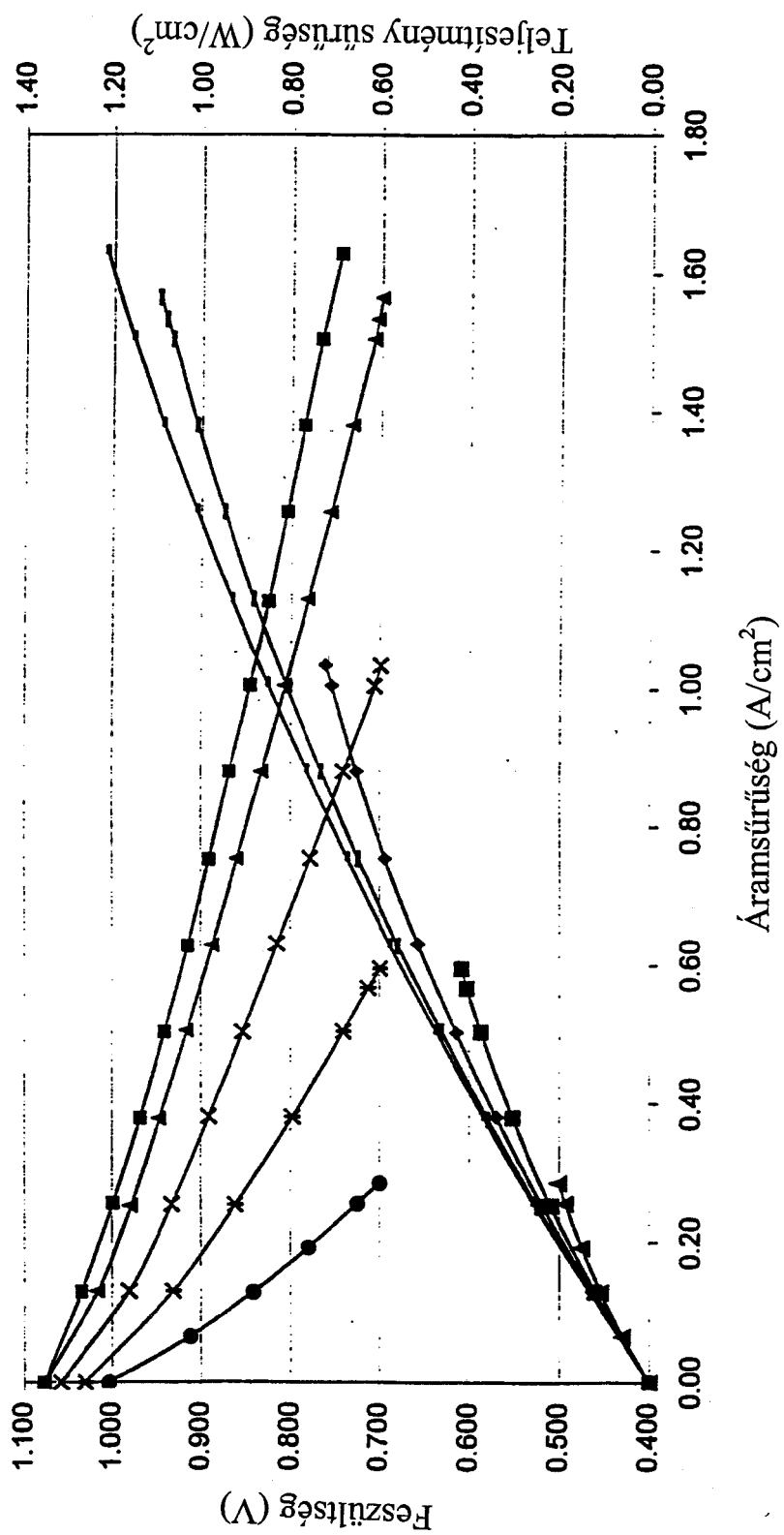
4. ábra



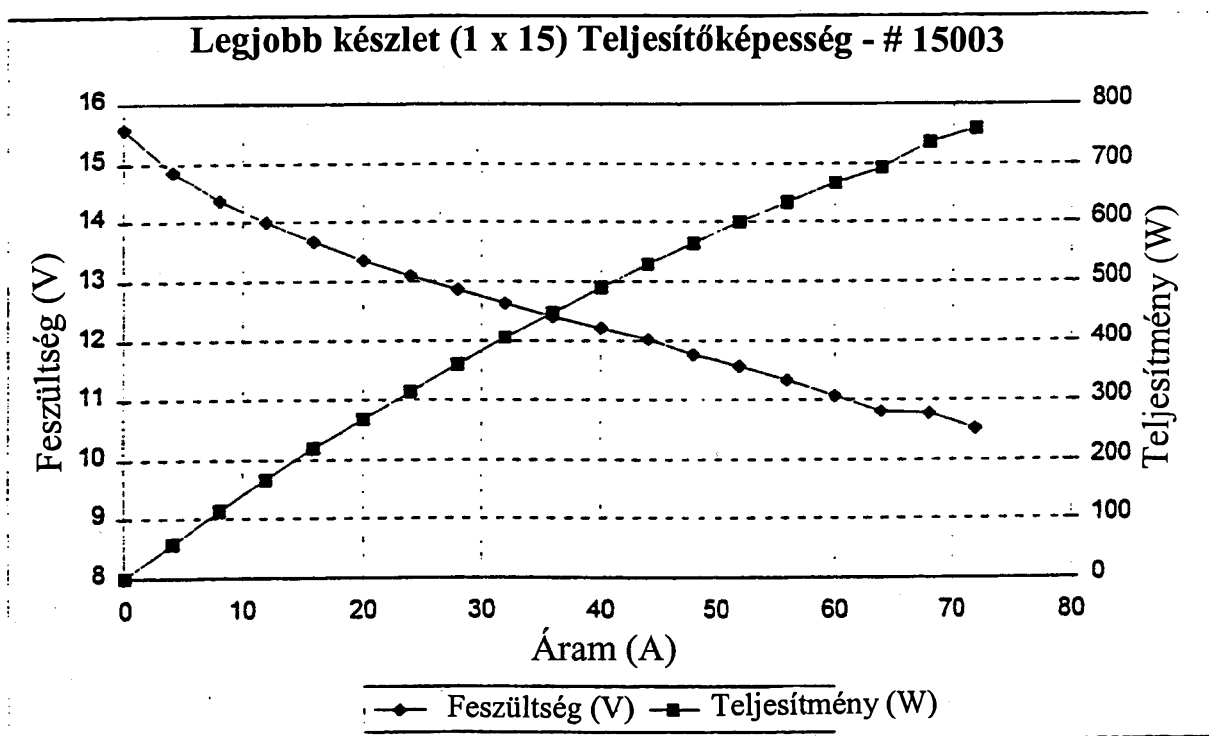
5. ábra



6. ábra



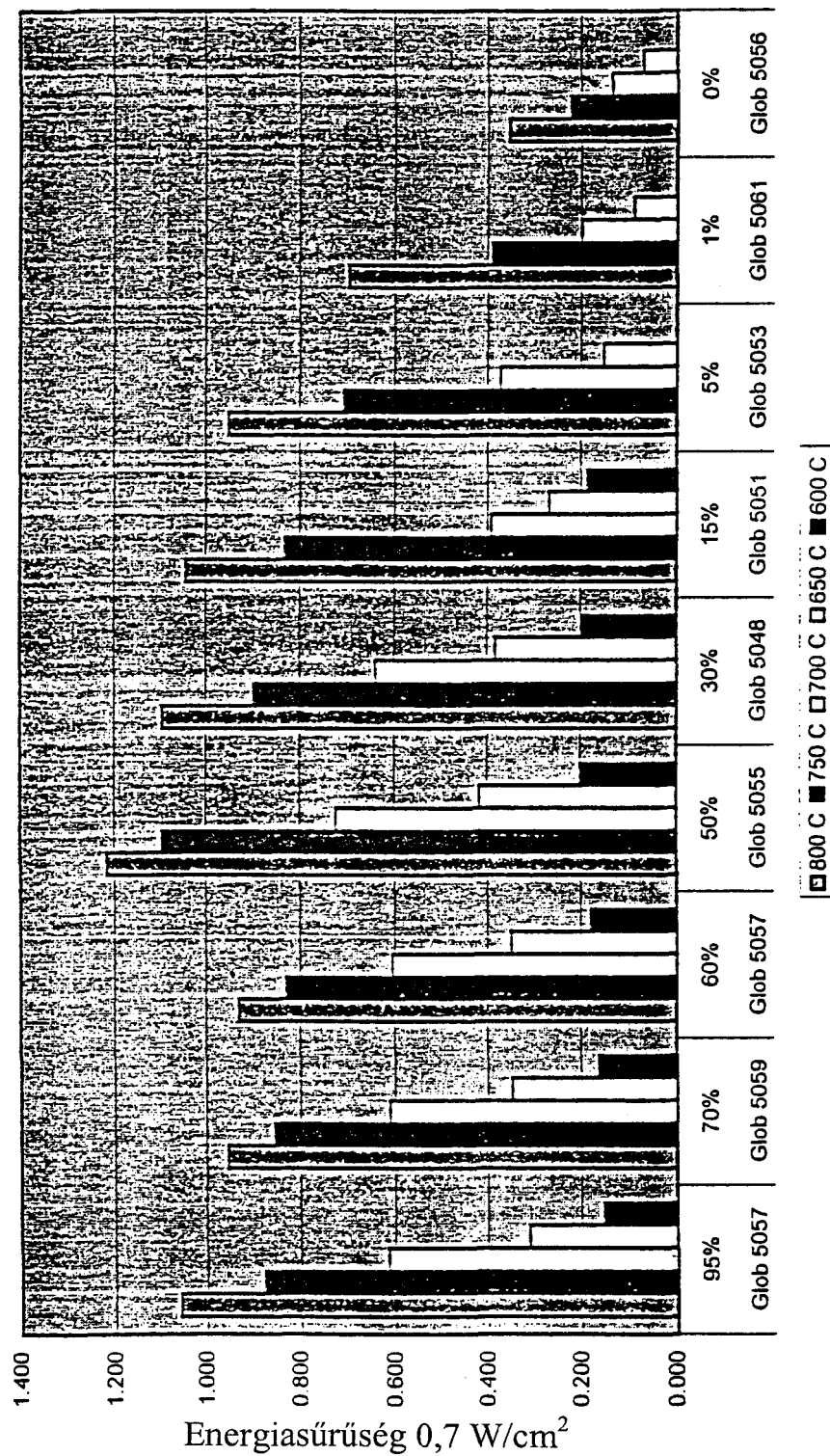
7. ábra



8. ábra

Alternatív katód töltés 5 x 5 cellára

1 Ipm Hidrogén és 2 Ipm levegő



9. ábra