



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214 289

(11) (B1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 10 80
(21) PV 6974-80

(51) Int. Cl.³ C 01 G 25/02

(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 01 06 84

(75)
Autor vynálezu

KOLLER ALEŠ dr.ing.CSc.
PAUL KAREL, HRADEC KRÁLOVÉ

(54) Nízkoslinující pevný elektrolyt

Podstatou vynálezu je, že obsahuje nejméně jednu přísadu sklotvorného kysličníku, s výhodou kysličníku křemičitého, hlinitého, alkalických zemin, kysličníku hořečnatého nebo boritého, nebo sloučeniny výpalem na tyto kysličníky přecházející, v to počítaje i přírodní suroviny, v množství 0,2 až 5 % a nejméně jednu přísadu kysličníku bizmutitého, železitého, měďnatého, měďného, olovnatého, ciničitého nebo sloučenin výpalem na předchozí kysličníky přecházející v množství 0,1 až 1 molární procento.

Vynález se týká nízkoslinujícího pevného elektrolytu na bázi kysličníku zirkoničitého s nízkou slinovací teplotou a převodovým číslem kyslíkových iontů 0,99 až 1,00.

Pevné elektrolyty se slinují obdobně jako jiné druhy kysličníkové keramiky na teploty obvykle vyšší než 1 700 °C. K tomu jsou třeba nákladné pece a na výpal je nutno vynaložit velké množství energie. Pevné elektrolyty se převážně využívají při teplotách kolem 1 000 °C. Proto pro většinu aplikací takto vysokopálené keramické materiály jsou nevyužitelné. Dosavadní pokusy o získání materiálu s nízkou slinovací teplotou jsou sice úspěšné, ale po stránce technické nebo ekonomické nejsou vyhovující. Tak kupř. slinováním velmi jemných surovin, připravených chemickou cestou podle M.J. Bannistera, W.G. Garnetta se snižuje teplota výpalu na 1 100 °C, avšak příprava výrobků je nesnadná a výroba surovin drahá. Jiný způsob zakládající se na přísadách, tvořících s kysličníkem zirkoničitým nízkotající eutektika (např. kysličník železitý) zase zhoršuje převodové číslo.

Tento nedostatek byl sice odstraněn způsobem, při němž je elektronová vodivost kompenzována, avšak i tento způsob má technickou nevýhodu v tom, že i malé nepřesnosti v přípravě vedou ke zhoršení vlastností hmot. Také řešení podle NSR patentu č. 2,810.134 (přidat kysličník hlinitý až do množství 85 %, čímž vzniká keramika slinující nad 1 400 °C s dobrými mechanickými parametry) není vhodné, neboť hmota má špatné elektrolytické vlastnosti. Složení pevného elektrolytu na bázi oxidu zirkoničitého stabilizovaného oxidem vápenatým a oxidem hořečnatým s přísadou silikátových taviv v množství do 5 % podle NSR patentu č. 2,714.558 dává velmi pevnou keramiku, slinující od teplot 1 460 °C. Tento způsob přípravy elektrolytů by mohl být vhodný, avšak vypalovací teploty kolem 1 460 °C jsou dosti vysoké. Další zvyšování obsahu silikátového taviva, aby se snížila vypalovací teplota, není možné; tyto materiály by měly podstatně zhoršené elektrické vlastnosti.

Uvedené nedostatky současného stavu techniky odstraňuje nízkoslinující pevný elektrolyt podle vynálezu, jehož podstatou je, že obsahuje nejméně jednu přísadu sklotvorného kysličníku, s výhodou kysličníku křemičitého, hlinitého, alkalických zemin, kysličníku hořečnatého nebo boritého nebo sloučeniny výpalem na tyto kysličníky přecházející, v to počítaje i přírodní suroviny v množství 0,2 až 5 % a nejméně jednu přísadu kysličníku bizmutitého, železitého, měďnatého, měďného, olovnatého, ciničitého nebo sloučenin výpalem na předchozí kysličníky přecházející v množství 0,1 až 1 molární procento.

Výhodou vynálezu je nízká slinovací teplota - kolem 1 260 °C - a z toho vyplývající ekonomické výhody. Vynález je založen na využití poznatků teorie slinování polykrystalické kysličníkové keramiky. Důvodem různé rychlosti slinování je rozdílná difuze iontů látku skládajících. Iontová difuze se liší podle velikosti iontů a směru přenosu. Nejhdře se pohybují velké ionty a vícevalentní. Obvykle nejpomalejší difuzní pohyb mají kyslíkové ionty. Ty v zirkoničité keramice stabilizované přísadami heterovalentních kysličníků se pohybují při 1 000 °C dosti snadno (difusní koeficient je $7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$). Pro

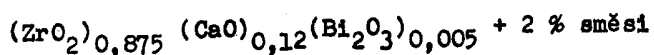
přenos iontů je výhodné, utvoří-li se na povrchu zrn tenká sklovitá vrstva. Je však důležité, aby se ionty např. Zr^{4+} do této sklovité vrstvy snadno dostávaly. Podle vynálezu se do hmot přidá malé množství látky, které mohou s kysličníkem zirkoničitým reagovat a přivést Zr^{4+} do taveniny. Tím se zvýší transport zirkoničitých iontů a podstatně usnadní slinování. Jako sklotvorné látky jsou vhodné kupř. kysličník křemičitý, kysličník hlinitý, kysličník alkalické zeminy a kysličník hořečnatý. Není možné přidávat alkalie, protože ty i po ztuhnutí skloviny umožňují iontovou vodivost alkalickými ionty. Není možné přidávat ani takové látky, které mohou vyvolávat elektronovou nebo děrovou vodivost, kupř. Fe, Ni, Co, Cr apod. Jako přísady se volí obvykle látky ve formě kysličníků, nebo lépe látky v takové formě, které se teplem výpalu rozkládají na reaktivní kysličníky. To znamená, že je výhodné přidávat kupř. hliník ve formě síranu nebo chloridu. Je též možné sklotvorné látky přidávat buď ve formě jemně mletého skla, nebo i jako přírodní materiály bez obsahu škodlivých nečistot. Jako látku rozpouštějící kysličník zirkoničitý je možné přidávat ty kysličníky, které s ním tvoří nízkotavitelná eutektika s vysokým obsahem kysličníku zirkoničitého. Tato přísada má za účel udržovat v tavenině vždy dostatečné množství Zr^{4+} -iontů, aby přenos z míst, kde se zrna kysličníku zirkoničitého rozpouštějí, do míst, kde se zirkoničité ionty Zr^{4+} vylučují, při teplotě slinování proběhl s dostatečnou rychlostí. Výběr tohoto přídatku je dosti nesnadný. Přísada nemá zvyšovat elektronovou nebo děrovou vodivost, aniž by byla potřebná kompenzace, nemá být tekavá a má působit při nízkých teplotách. Bylo uvažováno o přísadách kysličníku bizmutitého, železitého, měďnatého, olovnatého, ciničitého apod. Z nich se osvědčil nejvíce kysličník bizmutitý. Aby difuze mohla po povrchu dobře probíhat, je nutné, aby povrch krystalů byl pokryt tenkou, avšak celkem souvislou vrstvou skloviny. Tloušťka vrstvy skloviny by měla být od 0,001 do 0,1 μm . Optimálně by měla být silná asi 0,01 až 0,02 μm . Při velikosti zrn definované měrným povrchem 2 m^2/g by přísada měla tvořit 2 až 3 %. Přesné množství závisí od měrné hmotnosti vznikající taveniny. Větší množství snižuje elektrickou vodivost pevného elektrolytu, nižší množství zvyšuje teplotu výpalu. Přísada umožňující rozpouštění zirkoničitých iontů Zr^{4+} se přidává v podstatně menším množství. Toto množství se řídí rovnováhou mezi zirkoničitými ionty v tavenině, vylučujícími se ionty a ionty, které se rozpouštějí. Rozsah přidávaného množství je od 0,05 do 1 molárního %. Optimální množství přísady kysličníku bizmutitého je mezi 0,2 až 0,7 molárního %.

Tento způsob slinování zirkoničitých pevných elektrolytů není ovlivněn přídatky umožňujícími kyslíkovou iontovou vodivost. Je možné používat elektrolyty stabilizované přísadou kysličníků vápenatého, hořečnatého, yttritického, skanditického a vzácných zemin zvláště nebo v kombinaci. Při použití uvedených dvou složek, jedné tvořící skelnou vrstvu na krystalech stabilizovaného kysličníku zirkoničitého a druhé usnadňující rozpouštění bylo dosaženo minimální teploty výpalu 1 260 °C, při které hmoty měly již nulovou nasákavost.

Uvedený vynález bude blíže objasněn a vysvětlen na následujících příkladech možného provedení:

Příklad 1

Složení hmoty:

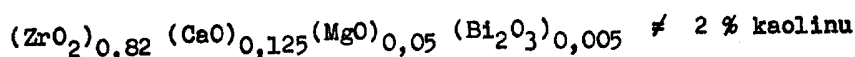


Navážené složky se společně mlely za sucha na velikost měrného povrchu $2 \text{ m}^2/\text{g}$. Zkušební vzorky se vytvářely suchým lisováním, teplota výpalu v elektrické peci 1300°C . Převodové číslo při 800°C

$$t_{\text{O}_2} = 1, \quad \text{měrný odpor} = 5,5 \cdot 10^3 \text{ ohm.cm.}$$

Příklad 2

Složení hmoty:



Technologický postup byl stejný jako v příkladě 1. Teplota výpalu byla 1270°C . Převodové číslo při 800°C

$$t_{\text{O}_2} = 1, \quad \text{měrný odpor} = 3,8 \cdot 10^3 \text{ ohm.cm.}$$

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Nízkoslinující pevný elektrolyt na bázi kysličníku zirkoničitého s heterovalentními stabilizátory a nízkou slinovací teplotou vyznačený tím, že obsahuje nejméně jednu přísadu sklotvorného kysličníku, s výhodou kysličníku křemičitého, kysličníku hlinitého, kysličníku alkalických zemin, kysličníku hořečnatého, nebo kysličníku boritého nebo sloučeniny výpalem na tyto kysličníky přecházející v množství 0,2 až 5 % a nejméně jednu přísadu kysličníku bizmutitého, kysličníku železitého, kysličníku měďnatého, kysličníku měďného, kysličníku olovnatého, kysličníku ciničitého nebo sloučenin výpalem na předchozí kysličníky přecházející v množství 0,1 až 1 molární procento.