ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

252981
(11) (B1)

(51) Int. Cl.[4]
H 01 M 6/18

(22) Prihlásené 19 12 85
(21) (PV 9506-85)

(40) Zverejnené 12 03 87

(45) Vydané 15 10 88

(75)
Autor vynálezu
TRNOVCOVÁ VIERA ing. CSc., BRATISLAVA (ČSSR),
SOBOLEV BORIS PAVLOVIČ DrSc., FEDOROV PAVEL PAVLOVIČ CSc.,
MOSKVA (SSSR), ŘEHŮŘEK PETR ing., BRATISLAVA (ČSSR)

(54) Viaczložkový tuhý elektrolyt

1

Účelom viaczložkového tuhého elektrolytu je jeho použitie v širokom rozsahu pracovných teplôt pri zníženej ekonomickej a technologickej náročnosti prípravy. Uvedený účel sa dosiahne použitím homovalentného tuhého roztoku aspoň dvoch fluoridov prvkov vzácnych zemín s ortorombickou štruktúrou fluoridu ytritého ako viaczložkového tuhého elektrolytu. Viaczložkový tuhý elektrolyt má aniónovú vodivosť fluoridovými iónmi pri 300 °C aspoň 1 . 10^{-3} S . . m^{-1}, rozsah pracovných teplôt je 190 až 1 000 °C a teplota tavenia je nižšia ako 1 200 stupňov Celzia. Viaczložkový tuhý elektrolyt možno použiť v elektrochemických senzoroch plynov a prímesí, v galvanických článkoch a rezervných zdrojoch energie, s využitím v chemickom a elektrotechnickom priemysle, v jadrovej energetike, výpočtovej technike a v ekologických kontrolných systémoch.

2

Vynález sa týka viaczložkového tuhého elektrolytu s aniónovou vodivosťou.

Doteraz najpoužívanejší tuhý elektrolyt s aniónovou vodivosťou je stabilizovaný oxid zirkoničitý s fluoritovou štruktúrou. Nevýhodou tohto tuhého elektrolytu je jeho nízka merná vodivosť, takže sa môže používať iba pri vysokých teplotách, vyše 1 000 °C. Ďalšou jeho nevýhodou je vysoká teplota tavenia, vyše 2 500 °C, takže pre praktické účely sa pripravuje výhradne vo forme keramík. V prípade senzorov plynov je často nutné používať monokryštalické tuhé elektrolyty, ktoré majú podstatne nižšiu permeabilitu pre plyny. Ako monokryštalický tuhý elektrolyt s aniónovou vodivosťou sa dosiaľ priemyselne vyrába iba heterovalentný tuhý 1 % roztok fluoridu európnatého vo fluoride lantanitom, ktorý má tysonitovú štruktúru. Nevýhodou tohto tuhého elektrolytu je jeho vysoká teplota tavenia, 1 500 °C, a tým veľmi náročná technológia prípravy vo forme monokryštálov. Vyhľadávanie aniónových vodičov s nižšími teplotami tavenia viedlo k skupine tuhých elektrolytov na báze fluoridu olovnatého, fluoridu cínatého a fluoridu bizmutitého so štruktúrou blízkou fluoritovej. Nevýhodou tejto skupiny tuhých elektrolytov je malý teplotný rozsah ich chemickej stability, niže 320 °C. Preto táto skupina tuhých elektrolytov má iba obmedzené použitie.

Uvedené nedostatky v podstatnej miere odstraňuje viaczložkový tuhý elektrolyt podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v použití homovalentného tuhého roztoku aspoň dvoch fluoridov prvkov vzácnych zemín s ortorombickou štruktúrou fluoridu ytritého ako viaczložkového tuhého elektrolytu.

Použitie homovalentného tuhého roztoku fluoridov prvkov vzácnych zemín s ortorombickou štruktúrou fluoridu ytritého ako tuhého elektrolytu je založené na zistení javu jeho rýchlej aniónovej vodivosti fluoridovými iónmi. Rýchla iónová vodivosť viaczložkového tuhého elektrolytu súvisí s jeho atomárnou štruktúrou, ktorá obsahuje štruktúrne neekvivalentné fluoridové polohy, a so Schottkyho typom vlastných porúch, ktoré umožňujú rýchly transport jednomocných, dobre polarizovateľných a rozmerove malých fluoridových iónov vakantným mechanizmom.

Výhodou viaczložkového tuhého elektrolytu je, že súčasne spĺňa aj požiadavku rýchlej iónovej vodivosti, zanedbateľnej elektrónovej vodivosti a dobrej chemickej stability v rozsahu teplôt 190 až 1 000 °C aj požiadavku teploty tavenia nižšej ako 1 200 stupňov Celzia, čo značne znižuje technologickú náročnosť jeho prípravy v monokryštalickej aj tenkovrstvovej forme.

Príklad 1

Viaczložkový tuhý elektrolyt z monokryštálu homovalentného tuhého roztoku 30 % mólových fluoridu erbitého a 70 % mólových fluoridu gadolinitého s ortorombickou štruktúrou fluoridu ytritého, pripravený Bridgmanovou metódou vo fluoridačnej atmosfére tvorenej produktami pyrolýzy teflónu, má mernú aniónovú vodivosť pri 300 °C rovnú $2 . 10^{-3}$ S . m^{-1} a zanedbateľnú elektrónovú vodivosť a teda je vhodný na priemyselné využitie. Teplota tavenia tohoto viaczložkového tuhého elektrolytu je 1 165 °C. Aniónová vodivosť a chemická stabilita tohoto viaczložkového tuhého elektrolytu umožňujú jeho priemyselné využitie v rozsahu teplôt 170 až 1 100 °C.

Príklad 2

Viaczložkový tuhý elektrolyt z monokryštálu homovalentného tuhého roztoku 50 % mólových fluoridu ytritého a 50 % mólových fluoridu gadolinitého s ortorombickou štruktúrou fluoridu ytritého, pripravený Bridgmanovou metódou vo fluoridačnej atmosfére tvorenej produktami pyrolýzy teflónu, má mernú aniónovú vodivosť pri 300 stupňoch Celzia rovnú $1 . 10^{-3}$ S . m^{-1} a teplotu tavenia 1 140 °C. Tento viaczložkový tuhý elektrolyt možno použiť v rozsahu teplôt 190 až 1 000 °C.

Príklad 3

Viaczložkový tuhý elektrolyt z monokryštálu homovalentného tuhého roztoku 35 % mólových fluoridu erbitého a 65 % mólových fluoridu holmitého s ortorombickou štruktúrou fluoridu ytritého, pripravený Bridgmanovou metódou vo fluoridačnej atmosfére tvorenej produktami pyrolýzy teflónu, má mernú aniónovú vodivosť pri 300 stupňoch Celzia rovnú $3 . 10^{-3}$ S . m^{-1} a teplotu tavenia 1 130 °C. Tento viaczložkový tuhý elektrolyt možno použiť v rozsahu teplôt 160 až 1 050 °C.

Viaczložkový tuhý elektrolyt je vhodný na priemyselnú výrobu kryštalických elektrochemických membrán pre chemické senzory plynov a prímesí, s použitím v chemickom a elektrotechnickom priemysle, v jadrovej energetike a v ekologických kontrolných systémoch, a na výrobu tenkovrstvových dielektrík pre vysokokapacitné miniatúrne kondenzátory a rezervné zdroje energie, s použitím v mikroelektronike a výpočtovej technike.

PREDMET VYNÁLEZU

Použitie homovalentného tuhého roztoku aspoň dvoch fluoridov prvkov vzácnych zemín s ortorombickou štruktúrou fluoridu ytritého ako viacz'ožkového tuhého elektrolytu.