

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2001-1953**
(22) Přihlášeno: **06.10.2000**
(30) Právo přednosti: **08.10.1999 US 60/158,124**
11.09.2000 US 60/231,542
(40) Zveřejněno: **14.11.2001**
(Věstník č. 11/2001)
(47) Uděleno: **28.04.2010**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **09.06.2010**
(Věstník č. 23/2010)
(86) PCT číslo: **PCT/CA2000/001166**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2001/028024**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
H01M 8/12 (2006.01)
H01M 8/10 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

US 4789561 A.; US 3503809 A.; WO 9413027 A.; US 4283441 A.; EP 0524013 A.; US 4221650 A.; US 4354912 A.; JP 4192261; JP 4051462 A.

(73) Majitel patentu:

FUELCELL ENERGY, LTD., Calgary, CA

(72) Původce:

Ghosh Debabrata, Calgary, CA
Martell Frank, Calgary, CA
Tang Zheng, Calgary, CA

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1273/1, Praha
4, 14021

(54) Název vynálezu:

**Kompozitní elektrody pro pevné
elektrochemické součástky a zařízení**

(57) Anotace:

Elektroda (10), kterou tvoří část pevného elektrochemického zařízení, která je vázána na hutnou elektrolytovou vrstvu (12) a je tvořena porézní trojrozměrnou pevnou fází elektrokatalytickou fází obsahující větší množství elektrokatalytických částic (14) vodivou fází rozptýlenou v elektrokatalytické fází a poměr elektrokatalytické fáze a iontově vodivé fáze je menší než 60:40 objemu pevné fáze. Průměrná velikost elektrokatalytických částic (14) je větší, než průměrná velikost zmíněných iontově vodivých částic (16). Součástí zařízení může být elektricky vodivá vrstva většího rozmezí, obsahující směsný oxid lanthanitokobaltitý. Řešení se dále týká palivového článku s pevnými oxidy, který obsahuje tuto elektrodu (10). Řešení se dále týká způsobu výroby elektrody (10) pro pevná elektrochemická zařízení s vrstvou hutného elektrolytu, kde se elektrokatalytické částice (14) smíchají s iontově vodivými částicemi (16) takovými, že průměrná velikost či medián velikosti elektrokatalytických částic (14) je stejný nebo větší, než průměrná velikost či medián velikosti iontově vodivých částic (16), dále kde objemový podíl elektrokatalytické fáze je větší nebo roven 1,0 % objemu pevné fáze a kde poměr elektrokatalytické fáze a iontově vodivé fáze je menší než 60:40 objemu pevné fáze, dále se vytvoří porézní trojrozměrná struktura, vázaná na vrstvu hutného elektrolytu (12), kde trojrozměrná struktura je tvořena spojenými elektrokatalytickými částicemi (14) ze vzácného kovu a spojenými iontově vodivými částicemi (16).



Kompozitní elektrody pro pevné elektrochemické součástky a zařízení

Oblast techniky

5

Tento vynález se týká kompozitních elektrod a funkčních vrstev, na kterých probíhají elektrodo-
vé reakce, vhodných pro použití v pevných elektrochemických součástkách a zařízeních, zvláště
v oxidových palivových článcích s pevným elektrolytem.

10

Dosavadní stav techniky

Tato přihláška vynálezu využívá prioritu prozatímních patentových přihlášek USA 60/158 124,
podané 8. října 1999 (Solid Oxid Fuel Cell Composite Electrode), a 60/, podané 9. září, 2000
(Improved Composite Electrodes For Solid State Devices), které jsou zde jako celek uvedeny
jako odkaz.

V dalším textu této patentové přihlášky jsou pod svými pořadovými čísly uvedeny jako odkazy
následující dokumenty:

20

1. Erning, J.W., Hauber, T., Stimming, U. Wippermann, K., Catalysis of electrochemical
processes on solid oxide fuel cell cathodes, Journal of Power Sources 61 (1996) 205–211.

2. M. Watanabe, H. Uchida, M. Shibata, N. Mochizuki a K. Amikura, High performance cataly-
zed-reaction layer for medium temperature operating solid oxide fuel cells, J. Electrochem. Soc.,
sv. 141, (1994) 342–346.

3. Sahibzada, M., Benson, S.J., Rudkin, R.A., Kilner, J.A., Pd-promoted $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_x$,
cathodes. Solid State Ionics US–US (1998) 285–290.

30

4. M.M.Murphy, J.Van Herle, A.J. McEvoy, K. Ravindranathan Thampi, Electroless deposition
of electrodes in solid oxide fuel cells, J. Electrochem. Soc., sv. 141 (1994) 30 L94–96.

5. Uchida Shin-ichi Arisaka, Masahiro Watanabe, publikace B-IN-05, 121st International
Conference on Solid State Ionics (1999) 154–155.

35

Pevné elektrochemické součástky a zařízení obvykle sestávají ze zcela hutného elektrolytu ve
formě vrstev, které se nacházejí mezi tenkými elektrodovými vrstvami. Je známo, že hlavní ztráty
ve většině pevných elektrochemických součástek a zařízení nastávají v elektrodách nebo na
styčných plochách elektroda/elektrolyt. Minimalizace těchto ztrát má proto zásadní význam pro
efektivní provoz těchto zařízení.

40

Oxidové palivové články s pevným elektrolytem (solid oxide fuel cells – SOFC) jsou teoreticky
zařízeními schopnými velmi účinně přeměňovat jeden druh energie ve druhý, u kterých existuje
možnost, aby se staly prakticky použitelnými pro různé účely. SOFC je pevný elektrochemický
článek, obsahující pevný, pro plyny nepropustný elektrolyt, ve formě vrstev mezi porézni kato-
dou a porézni anodou. Přes katodu je transportován plynný kyslík na její styčnou plochu
s elektrolytem, kde je redukován na ionty kyslíku, které migrují elektrolytem k anodě. Na anodě
reagují ionty kyslíku s palivem jako je vodík nebo methan a uvolňují elektrony. Elektrony putují
vnějším okruhem zpět ke katodě za vzniku elektrického proudu.

50

Konstrukce běžných SOFC elektrod jsou dobře známy. Elektrody jsou často konstruovány jako
kompozity elektronově vodivého materiálu a iontově vodivého materiálu. Anoda může například
sestávat z elektronově vodivého niklu (Ni) a iontově vodivého ytrem stabilizovaného zirkonia

(yttria stabilized zirconia – YSZ), zatímco materiálem katody může být perovskit, jako například $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM), jako elektronově vodivý materiál a YSZ jako iontový vodič.

Běžné SOFC vykazují vysoký výkon při provozních teplotách 1000 °C. Nevýhodou takových vysokých provozních teplot je však fyzikální nebo chemická degradace jejich konstrukčních materiálů. Proto je třeba snížit provozní teplotu SOFC na středně vysokou teplotu blízkou 700 °C. Při těchto středních teplotách se však významně snižují rychlosti elektrodových reakcí. Snahy o zvýšení elektrodové reaktivity při nižších teplotách se v dosavadním stavu techniky zaměřovaly na optimalizaci mikrostruktury elektrod a na použití katalytických materiálů do struktury elektrod.

Je dobře známo, že je možno elektrochemický proces na elektrodách palivového článku usnadnit vytvořením aktivovaného povrchu pomocí katalyzátoru. Jako katalyzátor na anodové straně je obvykle použit pro oxidaci paliva nikl. Na katodové straně jsou obvykle v SOFCs použity keramické katodové materiály, které mají vysokou aktivační energii pro redukci kyslíku, jako jsou perovskity. Aktivační energie redukce kyslíku může být snížena přidáním vzácných kovů jako Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Ru a jiných kovů nebo slitin kovů skupiny Pt. V publikaci, jejímiž autory jsou Eming a kol. [1], je popsáno, že přidání vysoce dispergovaných vzácných kovů ($\leq 0,1 \text{ mg/cm}^3$) snižuje aktivační energii redukce kyslíku na katodě SOFC. M. Watanabe [2] rovněž zjistil, že anodový polarizační odpor a jeho aktivační energii je možno výrazně snížit použitím nepatrného množství takových katalyzátorů jako Ru, Rh nebo Pt na samariem legovanou ceriovou (SDC) anodu. Výrazný depolarizační efekt byl rovněž pozorován u Pt-katalyzované LSM katody, zvláště při vysokých proudových hustotách. Sahibzada a spoluautoři [3] před nedávným popsali, že LSCF elektrody impregnované malým množstvím Pd vykazovaly třikrát až čtyřikrát nižší katodovou impedanci v rozmezí teplot 400 až 750 °C. Celkový odpor článku se při 650 °C snížil o 15 % a při 550 °C o 40 %.

Z ekonomických důvodů jsou katalyzátory na bázi vzácných kovů, katalyzující elektrochemické procesy na elektrodách, používány ve velmi malých množstvích. Těmito katalyzátory jsou obvykle filtrací nebo chemickým postupem impregnovány póry elektrody. Po impregnaci často následuje navázání, při kterém je na částice opatřené povlakem aplikována látka, která je schopna katalyzátor vázat, a tak poskytovat pevné a trvalé spojení povlaku se základním materiálem. Běžné způsoby impregnace porézních elektrod jsou popsány v patentech USA 3 097 115; 3 097 974; 3 171 757 a 3 309 231.

Katalyzátory mohou být rovněž aplikovány obvyklými neelektrochemickými způsoby vytváření povlaků, používanými pro Ni, Pd a Ag [4] a dále výměnným pokovováním, popsaným v patentu USA 3 787 244. Při tomto procesu se kyselý pokovovací roztok, obsahující soli příslušného vzácného kovu, který je použit jako katalyzátor, protlačován póry substrátu niklové elektrody a ionty vzácného kovu pocházející z rozpuštěné soli nahrazují tenkou vrstvu niklu na vnitřním povrchu pórů.

Je znám [1] způsob vytváření vysoce dispergovaných vrstev katalyzátoru z vodných roztoků soli Pt, Pd, Ir nebo Ru s množstvími těchto kovů nižšími než $0,1 \text{ mg/cm}^2$. Několik kapek těchto roztoků se aplikuje na povrch elektrolytu. Po vysušení se buď tyto soli redukují na kov zahříváním ve vodíkové atmosféře (Pt a Pd), nebo se oxidují zahříváním na vzduchu (Ir a Ru). Před nedávnem aplikovali Uchida a spolupracovníci [5] katalyzátory na bázi vzácných kovů jak na anodu, tak na katodu, a dosáhli tím podstatně nižšího přechodového ohmického odporu.

Singheiser (EP 424813) popisuje vrstvu tvořenou intermetalickou sloučeninou ($0,5$ až $5 \mu\text{m}$), obsahující 2 až 70 hmotn. % vzácného kovu jako Pt, Ag nebo Pd, umístěnou mezi elektrolytem a elektrodami, nebo elektricky spojující dva palivové články. Tento palivový článek může být provozován při nižší teplotě v důsledku vyšší vodivosti elektrod.

Vzhledem k ceně vzácných kovů je použití těchto kovů v SOFC elektrodách dosud ve většině případů omezeno na katalyzátory v nich obsažené. V nedávné době se vedle toho začala projevo-
vat snaha o použití velmi jemných částic katalyzátoru pro maximalizaci plochy tří fázových roz-
hraní mezi katalyzátorem, plynou fází a elektrolytem. Katalyzátor je používán jako velmi tenká
5 vrstva na rozhraní elektrolyt/elektroda nebo je dispergován uvnitř elektrody.

Podle patentu USA 5 543 239, autoři Virkar a kol., je elektrokatalyzátor součástí mikrostruktury
elektrody, což údajně zlepšuje výkonnost příslušné pevné elektrochemické součástky nebo zaří-
zení v důsledku současného katalytického působení a zlepšení elektrické vodivosti. Podle tohoto
10 vynálezu je uvnitř hutného substrátu elektrolytu použit porézní iontový vodič. Do porézní matrice
je potom zaveden elektrokatalyzátor za vzniku elektricky vodivého systému s vysokou délkou
hraniční linie styku tří fází. Výsledkem je použití elektrokatalyzátoru ve formě tenké vrstvy
malých částic na povrchu iontového vodiče.

Elektroda, kterou popisuje Virkar a spolupracovníci, však neřeší problém nestability elektrod.
Je známo, že dokonce i při středních provozních teplotách SOFC, nastává u vzácných kovů ztráta
odpařováním. Podle Thomson-Freundlichovy (Kelvinovy) rovnice, je důležitým aspektem, že
rozdíl tlaku par napříč zakřiveným povrchem se zvyšuje v místech vysokého zakřivení povrchu.
Čím menší je tedy velikost částic, tím vyšší je tlak par. Toto může způsobovat výrazné ztráty
20 odpařováním u malých částic vzácných kovů i při provozních teplotách SOFC.

Navíc vyšší tlak par na povrchu částice a nižší tlak par na styku dvou částic způsobuje, že
u menších částic dochází daleko snadněji k jejich aglomeraci. Mikrostruktura elektrody obsahují-
cí submikronové částice vzácného kovu ($<0,5 \mu\text{m}$) není stabilní při středních až vysokých
25 provozních teplotách SOFC, a zvláště prochází-li elektrodou vysoký proud.

Tenká elektronově vodivá vrstva elektrody má dále vysoký ohmický odpor, který omezuje husto-
tu vývinu energie dosažitelnou u této elektrody. Z křivek proud-napětí uvedených v patentu,
jehož autory jsou Virkar a spolupracovníci vyplývá, že proud je pro Pt/YSZ a LSM/YSZ katody,
30 které jsou předmětem tohoto patentu, omezen na $0,5 \text{ A/cm}^2$.

Vzniká tedy potřeba kompozitní elektrody, která by zmiřňovala omezení dosavadního stavu
techniky a umožňovala vyšší výkonnost pevných elektrochemických součástek nebo zařízení,
zvláště oxidových palivových článků s pevným elektrolytem.

Přehled obrázků na výkresech

Nyní budou popsána jednotlivá provedení tohoto vynálezu s odkazem na připojené obrázky.

Obr. 1 je schematickým znázorněním průřezu katodou podle jednoho provedení tohoto vynálezu.

Obr. 2 je mikrofotografie řezu katodou podle jednoho provedení tohoto vynálezu, získaná pomocí
rastrovacího elektronového mikroskopu.

Obr. 3 je diagram charakteristik I-V palivového článku podle tohoto vynálezu.

Obr. 4 je mikrofotografie řezu katodou podle jiného provedení tohoto vynálezu, získaná pomocí
rastrovacího elektronového mikroskopu (zvětšení 5000x).

Obr. 5 je mikrofotografie řezu katodou podle alternativního provedení tohoto vynálezu, získaná
pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu.

Obr. 6 je schematické znázornění proudu procházejícího katodou a vodivou elektrodou.

Obr. 7 je diagram charakteristik I-V alternativního provedení palivového článku podle tohoto vynálezu.

Obr. 8 je diagram charakteristik jednoho provedení sloupce patnácti palivových článků.

5

Obr. 9 znázorňuje vliv změn koncentrace vzácného kovu na hustotu vývinu energie při různých teplotách.

10 Podstata vynálezu

Stručný popis vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu je elektroda se zlepšenou mikrostrukturou, s vysokou hustotou aktivních míst elektrochemických reakcí mezi elektrolytem a elektrodou, obsahující jako inherentní součást elektrokatalytické materiály jako jsou vzácné kovy. Zlepšená mikrostruktura této elektrody může rovněž způsobovat dlouhodobou strukturní stabilitu příslušného článku v důsledku snížení tendence k aglomeraci částic katalyzátoru na bázi vzácného kovu a jeho ztrát odpařováním. Tato elektroda může být použita jako součást jakéhokoliv pevné elektrochemické součástky nebo zařízení, jako jsou kyslíková čerpadla, membrány a senzory, baterie článků, nebo oxidové palivové články s pevným elektrolytem. Elektroda podle tohoto vynálezu může být buď katoda nebo anoda.

Podle jednoho aspektu vynálezu je předmětem tohoto vynálezu elektroda 10, kterou tvoří část pevného elektrochemického zařízení, která je vázána na hutnou elektrolytovou vrstvu 12 a je tvořena porézní trojrozměrnou pevnou fází, která obsahuje:

(a) elektrokatalytickou fázi obsahující větší množství elektrokatalytických částic 14, kde objemový podíl elektrokatalytické fáze je větší nebo roven 1,0 % objemu pevné fáze a

30

(b) iontově vodivou fází rozptýlenou v elektrokatalytické fázi obsahující větší množství iontově vodivých částic 16, kde průměrná velikost elektrokatalytických částic 14 je v stejná nebo větší, než průměrná velikost iontově vodivých částic 16 a kde poměr elektrokatalytické fáze 14 a iontově vodivé fáze 16 je menší než 60:40 objemu pevné fáze.

35

Elektroda 10 podle tohoto vynálezu je zhotovována míšením keramických iontově vodivých částic a částic elektrokatalyzátoru ze vzácného kovu za vzniku kompozitní elektrody, která je potom aplikována na substrát hutného elektrolytu pomocí síťotisku nebo jinou známou metodou.

Mikrostruktura takto připravené elektrody je vysoce porézní a mimo jiné obsahuje velmi dlouhé stykové linie tří fází, přímé iontově vodivé kanály z katalytických míst do elektrolytu a přímé elektronově vodivé kanály napříč elektrodou ke katalytickým místům. Částice elektrokatalyzátoru jsou s výhodou tvořeny vzácným kovem a jsou s výhodou větší než iontově vodivé částice, což má ten důsledek pro strukturu elektrody, že iontově vodivé částice navzájem spojují povrchy částic tvořených vzácným kovem. Relativně velká velikost částic snižuje ztráty odpařováním při zvýšených teplotách, přičemž nahromadění částic iontově vodivého materiálu snižuje aglomeraci částic vzácného kovu, nebo jejich aglomeraci zabraňuje.

V jednom provedení prvního aspektu vynálezu jsou iontově vodivými částicemi keramické částice, kterými mohou s výhodou být částice ytrem stabilizovaného zirkonia a částicemi vzácného kovu jsou tvořeny paladiem. Odborníkům v dané oblasti jsou známy i jiné materiály, které mohou působit jako iontově vodivé částice nebo jako elektrokatalytické částice.

V dalším provedení se tento vynález může týkat elektrody tvořené a) funkční vrstvou elektrody podle prvního aspektu vynálezu pro použití v pevných elektrochemických součástkách nebo zaří-

55

zeních, a b) elektrodovou vrstvou s vodivostí delšího rozsahu, která se nachází na vrchní části funkční vrstvy. V plochem SOFC, znamená vodivost delšího rozsahu vodivost v horizontálním směru mezi žebry spojovací destičky, na rozdíl od vodivosti kratšího rozsahu ve vertikálním směru napříč funkční vrstvy. Vodivá vrstva může obsahovat elektronově vodivé oxidy kovů, jako je směsný oxid lanthanito-kobaltitý.

V dalším provedení prvního aspektu vynálezu se jedná o pevné elektrochemické zařízení sestávající z porézní anody, hutného elektrolytu a katody podle prvního aspektu vynálezu. Pevnou elektrochemickou součástí nebo zařízením může být palivový článek s pevným elektrolytem.

Způsob výroby elektrody 10 pro pevná elektrochemická zařízení s vrstvou hutného elektrolytu kde

a) se elektrokatalytické částice 14 smíchají s iontově vodivými částicemi 16 takovými, že průměrná velikost nebo medián velikosti elektrokatalytických částic 14 je stejný nebo větší, než průměrná velikost nebo medián velikosti iontově vodivých částic 16, kde objemový podíl kde objemový podíl elektrokatalytické fáze je větší nebo roven 1,0% objemu pevné fáze a kde poměr elektrokatalytické fáze 14 a iontově vodivé fáze 16 je menší než 60:40 objemu pevné fáze

b) se vytvoří porézní trojrozměrná struktura, vázaná na vrstvu hutného elektrolytu 12, kde trojrozměrná struktura je tvořena spojenými elektrokatalytickými částicemi 14 z vzácného kovu a spojenými iontově vodivými částicemi 16.

V jednom z provedení, může být dále použita polovodivá vrstva oxidu kovu, která však není pevně spojena s elektrodou. Oxidem kovu může být směsný oxid lanthanito-kobaltitý.

Podrobný popis vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu je kompozitní elektroda pro použití v palivovém článku s pevným elektrolytem a způsob přípravy této elektrody. V popisu tohoto vynálezu mají všechny termíny, které nejsou v tomto dokumentu definovány, jejich obvyklý význam.

A. Definice

Pro účely tohoto dokumentu, znamená termín „elektrokatalyzátor“ materiál, který je elektronově vodivý a zároveň je katalyzátorem elektrodových reakcí. Materiálem elektrokatalyzátoru mohou být vzácné kovy a některé oxidy kovů.

Pro účely tohoto dokumentu znamená termín „vzácný kov“ kovy a slitiny, kterými jsou nebo které obsahují stříbro, zlato, iridium, osmium, paladium, ruthenium, rhodium a platinu.

Pro účely tohoto dokumentu, znamená zkratka „LC“ nebo termín „směsný oxid lanthanito-kobaltitý“ látku souhrnného vzorce LaCoO_3 .

B. Popis

Jak je zřejmé z obr. 1, je v jednom provedení porézní kompozitní elektroda 10 vázaná na elektrolyt 12. Kompozitní elektroda je tvořena částicemi vzácného kovu s elektrokatalytickými účinky 14, a iontově vodivých keramických částic 16, které jsou bezprostředně vázány na elektrolyt 12. Keramické částice 16 se spojují za vzniku dráhy iontové vodivosti I z elektrolytu 12 k elektrochemicky aktivním místům 18. Kovová fáze vytváří dráhy elektronové vodivosti E elektrodou 10 ke kontaktní pastě (není znázorněna), a katodový elektronicky vodivý pás (není znázorněn). Elektrochemicky aktivní oblast je totožná s hraniční linií 18 tří fází, která probíhá podél rozhraní fáze tvořené póry obsahujícími plyn, keramické fáze 16 a fáze 14 vzácného kovu. Obecně se před-

pokládá, že elektrodové reakce v podstatě probíhají na tomto rozhraní, kde se setkávají tři fáze (plyn, elektrokatalyzátorový vodič a iontový vodič).

5 Kompozitní elektroda 10 podle tohoto vynálezu může tedy poskytovat více míst elektrodových reakcí a tím snižovat ztráty způsobené přepětím. Přítomnost vzácných kovů s katalytickými účinky v elektrochemicky aktivních místech linie 18 dále snižuje aktivační energie elektrodových reakcí.

10 Keramickou iontově vodivou fází 16 v kompozitní elektrodě může být jakýkoliv známý iontový vodič, jako je například ytrem stabilizovaný zirkon (YSZ). V preferovaném provedení je keramickou fází 16 s výhodou tentýž materiál jako elektrolyt, takže styčná plocha mezi keramickou fází 16 a elektrolytem 12 je chemicky stabilní a existuje dobrá shoda tepelných vlastností mezi oběma materiály.

15 Elektrokatalytickou fází může být jakýkoliv vzácný kov nebo slitina vzácného kovu. Všechny tyto kovy mají katalytický vliv na redukci kyslíku a jsou dobrými elektronovými vodiči. V preferovaném provedení se používá paládium, protože jeho koeficient tepelné roztažnosti je podobný koeficientu tepelné roztažnosti YSZ, který může být použit jako elektrolyt 12 v keramické fázi 16. V důsledku toho použití paladia a YSZ v preferované kompozitní elektrodě 10 podle tohoto
20 vynálezu poskytuje dobrou tepelnou stabilitu i v případech, kdy je elektroda vystavena stálým tepelným změnám.

Poměr vzácného kovu a keramické iontově vodivé fáze 16 může být proměnlivý. Pokud se však
25 objemová koncentrace jedné fáze sníží příliš, nemusí dojít k vytvoření kontinuálních kanálů v této fázi při formování elektrody. Je výhodné, aby byly přítomny kontinuální iontově vodivé kanály, elektronově vodivé kanály a porézní kanály procházející napříč celé tloušťky kompozitní elektrody.

30 Elektronově vodivé kanály snižují ohmický odpor článku. Elektronová vodivost kompozitní elektrody 10 může být zvýšena zvýšením velikosti částic vzácných kovů a zvýšením objemové koncentrace kovové fáze. Zvyšování velikosti částic však snižuje katalytický vliv elektrokatalyzátoru. Iontová vodivost může být zvýšena snižováním velikosti částic keramického materiálu a zvýšením objemové koncentrace keramické fáze. Delší rozhraní tří fází je však vytvářeno použitím menších částic jak keramické, tak kovové fáze.

35 Jak je zřejmé z obrázků, je důsledkem skutečnosti, že keramické částice jsou s výhodou menší než částice kovu skutečnost, že keramické částice 16 částečně překrývají částice 14 vzácného kovu. Toto snížení velikosti povrchu kovové fáze vede ke snížení ztrát odpařováním vzácných kovů při zvýšených provozních teplotách. Keramické částice 16 mají navíc tendenci se vklínit
40 mezi dvě sousední kovové částice 14, což je efekt nazývaný grain boundary pinning, který zabraňuje vzájemné aglomeraci částice vzácného kovu. To umožňuje zvýšit stabilitu struktury elektrody, styčné plochy elektroda/elektrolyt a rozhraní tří fází.

45 V jednom provedení znázorněném na obr. 1, jsou objemy plynové fáze, kovové fáze a keramické fáze přibližně stejné. Velikost částic kovu je však přibližně pěti- až desetinásobná ve srovnání s velikostí keramických částic. Vznikající mikrostruktura je znázorněna na obr. 1 a na obr. 2. Jak je zřejmé, vytvářejí keramické částice 14 kontinuální iontově vodivé kanály ve formě řetězců vedoucích k elektrolytu od rozhraní tří fází. Částic kovu se spojují za vzniku souvislých elektronově vodivých kanálů mezi rozhraním tří fází a vodivou vrstvou katody. Vysoce porézní struktura v kombinaci se vzájemně propletenými iontově vodivými kanály a elektronově vodivými
50 kanály vytváří enormně velké rozhraní tří fází.

Jedním z charakteristických rysů tohoto vynálezu je poměr velikostí částic 14 kovu a keramických částic 15. Částice 14 kovu jsou s výhodou větší než keramické částice 16, výhodněji dvakrát
55 až desetkrát větší než tyto částice. V důsledku tohoto rozdílu velikostí mají keramické částice 16

tendenci aglomerovat na částicích kovu ve formě souvislých pásů. Jak již bylo uvedeno keramické částice 16 aglomerují zvláště v oblastech styku sousedních částic 14 kovu. Takto vytvořená struktura nejenom zvyšuje rozhraní tří fází v katodě, ale rovněž snižuje aglomeraci částic kovu a snižuje ztráty kovu způsobené odpařováním.

Elektroda podle tohoto vynálezu může být aplikována na substrát elektrolyt/anoda pomocí dobře známých technik jako je sítotisk; nanášení pásků, naparování nebo sprejování. Preferovanou metodou je sítotisk za použití pasty obsahující vhodné pojivo, vhodné rozpouštědlo, částice 14 vzácného kovu a iontově vodivé částice. Povaha a způsob použití pojiva a rozpouštědla jsou odborníkům v dané oblasti dobře známy.

V alternativním provedení tohoto vynálezu je porézní kompozitní funkční vrstva 110 katody z porézního kompozitu na znázorněna obr. 4 a 5 spojená s elektrolytem 112. Kompozitní funkční vrstva 110 je tvořena elektronově vodivými a katalyticky účinnými částicemi vzácného kovu 114 a z iontově vodivých keramických částic 116, které jsou vázány bezprostředně na elektrolyt 112. Vrchní funkční vrstva 110, obsahující katalyticky aktivní částice vzácného kovu 114 a iontově vodivé keramické částice 116 je vysoce elektronově vodivou vrstvou 112. V jednom provedení je elektronově vodivá vrstva 120 zhotovena z LC materiálu. Jinými vhodnými materiály pro použití v oxidačním prostředí jsou mimo jiné LSM (LaSrMnO_3), nebo jiné elektronově vodivé oxidy kovů.

V jednom provedení obsahuje funkční vrstva 110 částice vzácného kovu o průměru asi $1\text{ }\mu\text{m}$ a její tloušťka je $1\text{ až }5\text{ }\mu\text{m}$, je tedy rovna průměru jedné až pěti částic. Tím se získá vrstva s dobrou vertikální elektronovou vodivostí na kratší vzdálenosti, protože se výrazně zvyšuje pravděpodobnost vytvoření elektronicky vodivé dráhy mezi elektrolytem a LC vrstvou 120, tvořené částicemi vzácného kovu, oproti podobným případům známým z dosavadního stavu techniky, ve kterých jsou používány tlustší vrstvy a stejná množství vzácných kovů. Keramické částice v 116 jsou s výhodou menší než částice kovu a jejich průměry mohou v rozmezí $0,1\text{ až }0,2\text{ }\mu\text{m}$.

V jednom z provedení sestává elektrodová vrstva 10 nebo funkční vrstva 110 obsahující vzácný kov z 50% elektrokatalytických částic a z 50% iontově vodivých částic jejichž porozita je asi 33% celkového objemu. Vyjádřeno jinými slovy, elektroda obsahuje jednu třetinu iontově vodivých částic, jednu třetinu elektrokatalytických částic a jednu třetinu objemu elektrody tvoří póry. Je-li v tomto dokumentu zmiňována objemová koncentrace elektrokatalytické fáze, vztahují se tyto údaje k objemu pevné fáze. Objemová koncentrace elektrokatalyzátoru se může pohybovat v rozmezí 1,0 až 95 % objemu pevné fáze elektrody, s výhodou v rozmezí 20 až 60 %, v závislosti na požadavcích týkajících se ceny, výkonnosti na jeden článek, nebo jiných faktorů. Objem, který v elektrodě zaujímají póry, je s výhodou 30 %, resp. jedna třetina, porozita elektrody však může být vyšší nebo nižší.

Je-li elektrokatalyzátorem vzácný kov, objemová koncentrace tohoto vzácného kovu potřebná k tomu, aby se dosáhlo žádaného poměru mezi cenou a výkonností, může být v rozmezí 1 až 50 %. Jak je zřejmé z obr. 9, výkonnost článků s obsahem vzácného kovu ve funkční vrstvě 110 vyšším než 50 % se nezvyšuje, a je tedy zvyšování ceny v důsledku použití dalšího vzácného kovu nežádoucí. Je-li požadována nejvyšší výkonnost, je obsah vzácného kovu výhodou blízký 50%. V případě, že se je žádoucí dosáhnout kompromisu mezi výkonností a cenou, je obsah vzácného kovu s výhodou blízký 5%. Výkonnost článku se při snížení obsahu vzácného kovu ke hranici 1 % snižuje, toto snížení výkonnosti však může být kompenzováno sníženou výrobní cenou článku.

V provedení, ve kterém je vrstva vzácného kovu tenčí, než přibližně $5\text{ }\mu\text{m}$, a je-li koncentrace vzácného kovu nižší než 30 objem. %, je vzhledem k distribuci částic vzácného kovu vertikální vodivost (vyznačená šipkou v obr. 6) příznivější, než horizontální vodivost na delší vzdálenosti (H). V tomto případě může nastat situace, že není dostatek částic kovu pro vytvoření souvislých dlouhých vodivých drah (H), které by sloužily k přenosu náboje mezi relativně vzdálenými žebry

130 spojovací destičky 132. Aby se tato obtíž překonala, nanese se elektroda 120 z elektronově vodivého materiálu na funkční vrstvu 110. Tloušťka této vodivé elektrody 120 může být s výhodou 15 až 20 μm nejsou však vyloučeny tloušťky v rozmezí 3 až 100 μm . Materiálem vodivé elektrody nebo „LC vrstvy“ 120 je s výhodou směsný oxid lanthanito-kobaltitý (LaCoO_3), který má v oxidačním prostředí velmi dobrou elektronovou vodivost, mohou však být použity i jiné vhodné vodivé materiály.

LC vrstva se s výhodou nevypaluje před složením do sloupů, aby se zabránilo její aglomeraci. Jakmile je LC vrstva aglomerována, její koeficient tepelné roztažnosti je přibližně dvakrát vyšší, než koeficient roztažnosti ostatních složek palivového článku, což přináší problémy při zatavování a lepení. Při vysokých teplotách aglomerace může LC rovněž chemicky reagovat s YSZ a vytvářet nežádoucí fázi. Z tohoto důvodu se LC vrstva s výhodou před jejím použitím ve sloupci palivových článků neaglomeruje.

15 Kombinace tenkých funkčních vrstev 110 obsahujících vzácné kovy s elektronově vodivou LC vrstvou 120, vyznačující se vodivostí na delší vzdálenosti umožňuje zhotovení palivového článku se zlepšenou výkonností, ve srovnání s palivovými články známými z dosavadního stavu techniky, u kterých lze dosáhnout hustot vývinu energie kolem $1,2 \text{ W/cm}^2$, jak je zřejmé z obr. 9.

20 Následující příklady jsou určeny k ilustraci, nikoli však k omezení předmětu tohoto vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

25 Příklad 1

Tento příklad popisuje způsob přípravy Pd a YSZ kompozitní katody pro oxidový palivový článek na anodové bázi s pevným elektrolytem. Příprava katody je schematicky znázorněna na obr. 1. Mikrofotografie katody, připravené způsobem podle tohoto příkladu, pořízená pomocí rastrovací elektronové mikroskopie, je znázorněna na obr. 2.

35 Kompozitní katodová pasta pro nanášení pomocí síťotisku byla připravena smísením stejných objemů dobře dispergovaných částic Pd a ytřiem stabilizovaného zirkonia (8YSZ) v α -terpineolu o koncentraci 8 molárních procent. Bylo přidáno účinné množství ethylcelulózy jako pojiva. Velikost částic Pd byla v rozmezí 0,5 až 2 μm , při průměrné velikosti těchto částic kolem 1 μm , velikost částic 8YSZ byla v rozmezí 0,1 až 0,2 μm při jejich průměrné velikosti kolem 0,17 μm . Substrát (ve formě čtverce o straně 100 mm) sestával ze zcela hutného 8YSZ elektrolytu (o tloušťce 10 μm) na porézní NiO-8YS2 anodě (o tloušťce 1 mm). Katodová pasta byla nanesena pomocí síťotisku na elektrolytovou stranu substrátu. Základové tisky měly tvar čtverce o straně 90 mm. Tyto tisky byly sušeny v sušárně při 60 až 80 $^{\circ}\text{C}$, a potom vypalovány při 1300 $^{\circ}\text{C}$ na vzduchu po dobu 2 hodin. Tloušťka kompozitní katody po vypalování byla 5 až 10 μm . Vzniklá pevná fáze byla složena z 50 objem. % Pd a z 50 objem. % YSZ s přibližně 33 % porositou.

45 Srovnání takto připraveného katodového článku Pd/8YSZ s podobným článkem s běžnou perovskitovou katodou (LSM) ukázalo, že článek s Pd/8YSZ katodou měl daleko lepší výkonnost. Patnáctičlánekový sloupec s články s touto kompozitní katodou byl testován při 750 $^{\circ}\text{C}$, a se směsí vodík/argon (50/50) jako palivem dosáhl výkonu 750 W. Experimenty s přerušovaným proudem ukázaly, že zlepšení vyplývalo jak z nižšího ohmického odporu na katodě v důsledku vodivosti sítě tvořené částicemi paladia, tak nižšími ztrátami způsobovanými přepětím v důsledku zvětšení elektrochemicky aktivní oblasti (rozhraní tří fází) a katalytický aktivní oblasti (povrchu paladia).

55 Na obr. 3 jsou znázorněny charakteristiky I-V jednoho palivového článku s touto elektrodou za provozních teplot 600 až 900 $^{\circ}\text{C}$.

Příklad 2

Tento příklad popisuje způsob přípravy Pd a YSZ a LC kompozitní katody pro oxidový palivový
5 článěk na anodové bázi s pevným elektrolytem. Mikrofotografie katody připravené způsobem
podle tohoto příkladu, pořízená pomocí rastrovací elektronové mikroskopie, je znázorněna na
obr. 2.

Kompozitní katodová pasta pro nanášení pomocí sítotisku byla připravena smísením takových
10 objemů dobře dispergovaných částic Pd a 8YSZ v α -terpineolu, aby se dosáhlo složení pevné
fáze 5% Pd/95% 8YSZ. Bylo přidáno účinné množství ethylcelulózového pojiva. Velikost částic
Pd byla v rozmezí 0,5 až 2 μm , při průměrné velikosti těchto částic kolem 1 μm , velikost částic
8YSZ byla v rozmezí 0,1 až 0,2 μm při jejich průměrné velikosti kolem 0,17 μm . Substrát (ve
15 formě čtverce o straně 100 mm) sestával ze zcela hutného 8YSZ elektrolytu (o tloušťce 10 μm)
na porézní NiO-8YS2 anodě (o tloušťce 1 mm). Katodová pasta pro vytváření funkční vrstvy
byla nanášena pomocí sítotisku na elektrolytovou stranu substrátu. Základové tisky měly tvar
čtverce o straně 90 mm. Tyto tisky byly sušeny v sušárně při 60 až 80 $^{\circ}\text{C}$, a potom vypalovány
při 1300 $^{\circ}\text{C}$ na vzduchu po dobu 1 hodiny. Tloušťka kompozitní katody po vypalování byla
20 1 až 3 μm . Na vrchní část funkční vrstvy byla sítotiskem nanášena LC vrstva v tloušťce kolem
3 μm , nebyla však aglomerována. Jakmile byl článěk zahřát na provozní teplotu 800 $^{\circ}\text{C}$, došlo
k dostatečnému spojení LC prášku na funkční vrstvu.

Obr. 7 ilustruje I-V charakteristiky I-V jednoho palivového článku s touto elektrodou za provoz-
ních teplot 600 až 900 $^{\circ}\text{C}$.

Obr. 8 ilustruje I-V výkonnost patnáctičlánekového sloupce palivových článků s tímto provede-
ním katody.

Příklad 3

Kompozitní katoda byla nanášena sítotiskem podobným způsobem jako ve shora uvedeném
příkladu 2, její tloušťka však byla 10 μm . LC vrstva byla rovněž nanášena sítotiskem na vrchní
část funkční vrstvy, ale v tloušťce vyšší než 30 μm . Mikrofotografie řezu takto připravené katody
35 získané pomocí rastrovací elektronové mikroskopie jsou uvedeny na obr. 5.

Příklad 4

Obr. 9 je znázorněním vlivu hustoty vývinu energie (W/cm^2 při 0,7V) při různých poměrech
40 paladium v rozmezí 0 až 95 objem.% pevné fáze. Je zřejmé, že maximální výkonnosti se dosa-
huje při 50 objem. % Pd. Značného výkon je však dosahováno i s nízkým obsahem Pd, rovným
5 objem. %.

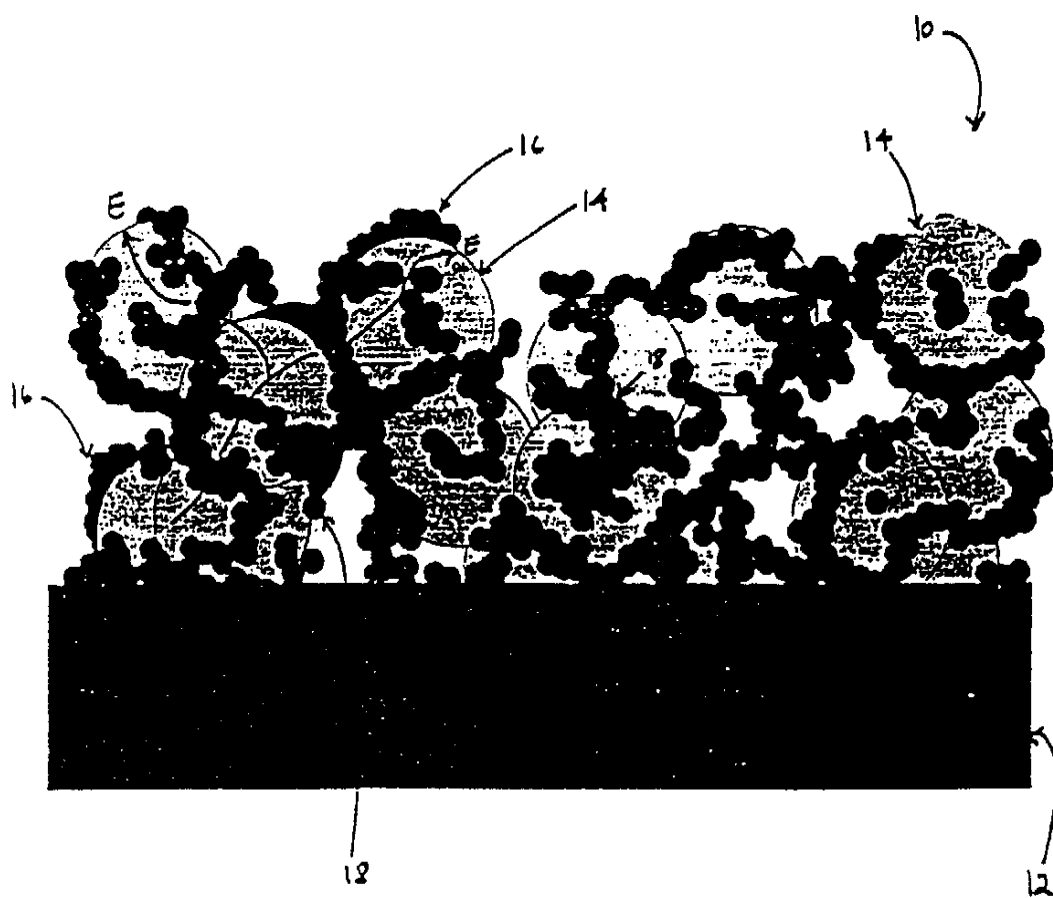
Odborníkům v dané oblasti je zřejmé, že mohou být prováděny úpravy a modifikace zde popsá-
ného vynálezu, aniž by došlo k odchýlení od předmětu tohoto vynálezu.

PATENTOVÉ NÁROKY

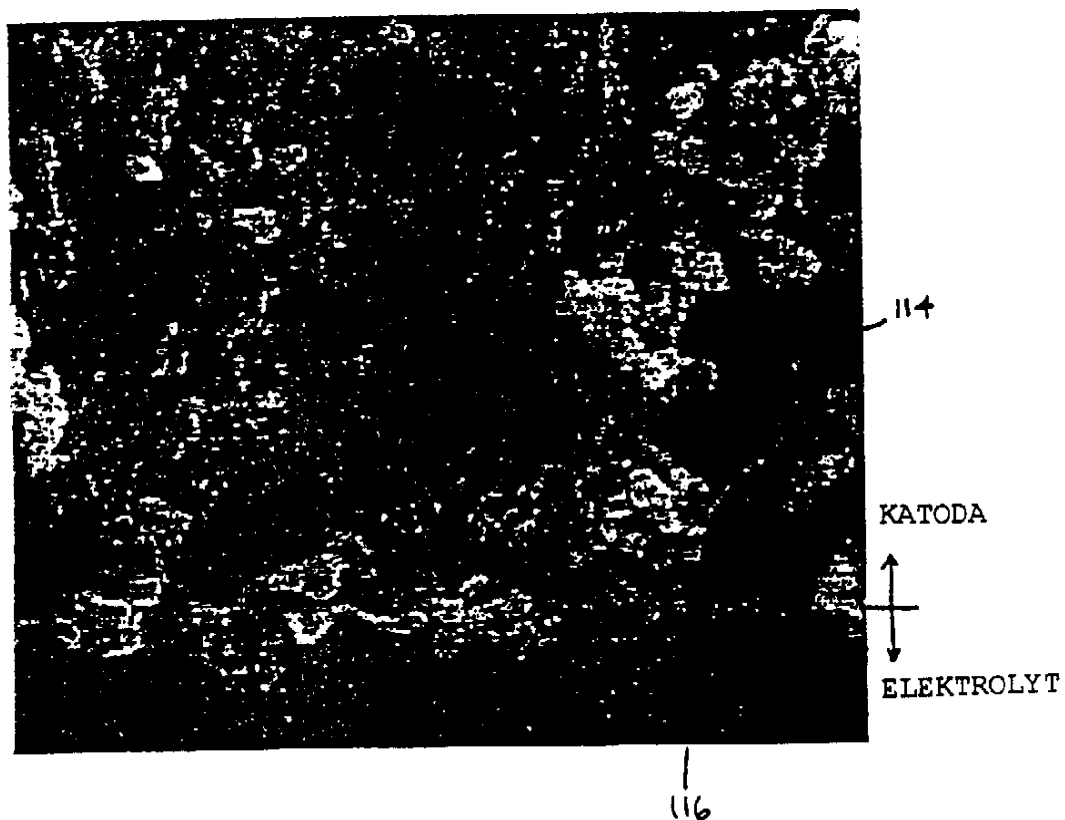
- 5 1. Elektroda (10), kterou tvoří část pevného elektrochemického zařízení, která je vázána na hutnou elektrolytovou vrstvu (12) a je tvořena porézní trojrozměrnou pevnou fází, **vyznačující se tím**, že obsahuje:
 - 10 (a) elektrokatalytickou fází obsahující větší množství elektrokatalytických částic (14), kde objemový podíl elektrokatalytické fáze je větší nebo roven 1,0 % objemu pevné fáze a
 - (b) iontově vodivou fází rozptýlenou v elektrokatalytické fází obsahující větší množství iontově vodivých částic (16), kde průměrná velikost elektrokatalytických částic (14) je stejná nebo větší, než průměrná velikost iontově vodivých částic (16) a kde poměr elektrokatalytické fáze (14) a iontově vodivé fáze (16) je menší než 60:40 objemu pevné fáze.
2. Elektroda (10) podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že elektroda (10) je katoda.
3. Elektroda (10) podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že elektroda je katoda
20 o tloušťce menší než 10 μm .
4. Elektroda (10) podle nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že elektrokatalytické částice (14) jsou tvořeny vzácným kovem.
- 25 5. Elektroda (10) podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že elektrokatalytické částice (14) jsou tvořeny paladiem.
6. Elektroda (10) podle nároků 2, 3 nebo 5, **vyznačující se tím**, že iontově vodivé částice (16) jsou tvořeny ytrem stabilizovaným zirkoniem.
- 30 7. Elektroda (10) podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že objemový podíl vzácného kovu tvoří 50 % objemu pevné fáze.
8. Palivový článek s pevnými oxidy, **vyznačující se tím**, že obsahuje elektrodu (10)
35 podle nároků 1 až 7.
9. Palivový článek s pevnými oxidy podle nároku 8, **vyznačující se tím**, že elektrodou (10) je katoda.
- 40 10. Způsob výroby elektrody (10) pro pevná elektrochemická zařízení s vrstvou hutného elektrolytu, **vyznačující se tím**, že:
 - 45 a) se elektrokatalytické částice (14) smíchají s iontově vodivými částicemi (16) takovými, že průměrná velikost nebo medián velikosti elektrokatalytických částic (14) je stejný nebo větší, než průměrná velikost nebo medián velikosti iontově vodivých částic (16), kde objemový podíl elektrokatalytické fáze je větší nebo roven 1,0 % objemu pevné fáze a kde poměr elektrokatalytické fáze (14) a iontově vodivé fáze (16) je menší než 60:40 objemu pevné fáze
 - 50 b) se vytvoří porézní trojrozměrná struktura, vázaná na vrstvu hutného elektrolytu (12), kde trojrozměrná struktura je tvořena spojenými elektrokatalytickými částicemi (14) z vzácného kovu a spojenými iontově vodivými částicemi (16).
11. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že objemový podíl elektrokatalytických částic (14) tvořených vzácným kovem a iontově vodivými částicemi (16) je 50:50.

12. Způsob podle nároku 10 nebo 11, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se elektrokatalytické částice (14), iontové vodivé částice (16), vhodné organické pojivo a vhodné rozpouštědlo smíchají v přiměřeném poměru za vzniku pasty, která je nanášena pomocí síťotisku na hutný elektrolyt (12).
- 5 13. Způsob podle nároku 10 až 12, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se použijí elektrokatalytické částice (14) tvořené vzácným kovem.
- 10 14. Způsob podle nároku 13, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že vzácný kov je paladium.
- 15 15. Způsob podle nároku 13, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že iontově vodivé částice (16) jsou tvořeny ytriem stabilizovaným zirkoniem.
16. Způsob podle nároku 10, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že elektroda (10) je katoda o tloušťce menší než 10 μm .
17. Způsob podle nároku 10 nebo 16, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se provede sintrování elektrody (10) a nanese se elektricky vodivá vrstva (120) většího rozmezí obsahující oxid kovu.
- 20 18. Způsob podle nároku 17, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že oxid kovu je směsný oxid lanthanito-kobaltitý.
- 25 19. Způsob podle nároku 10, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že objemový podíl elektrokatalytických částic (14) v pevné fázi elektrody (10) je v rozmezí 1 až 50 %.

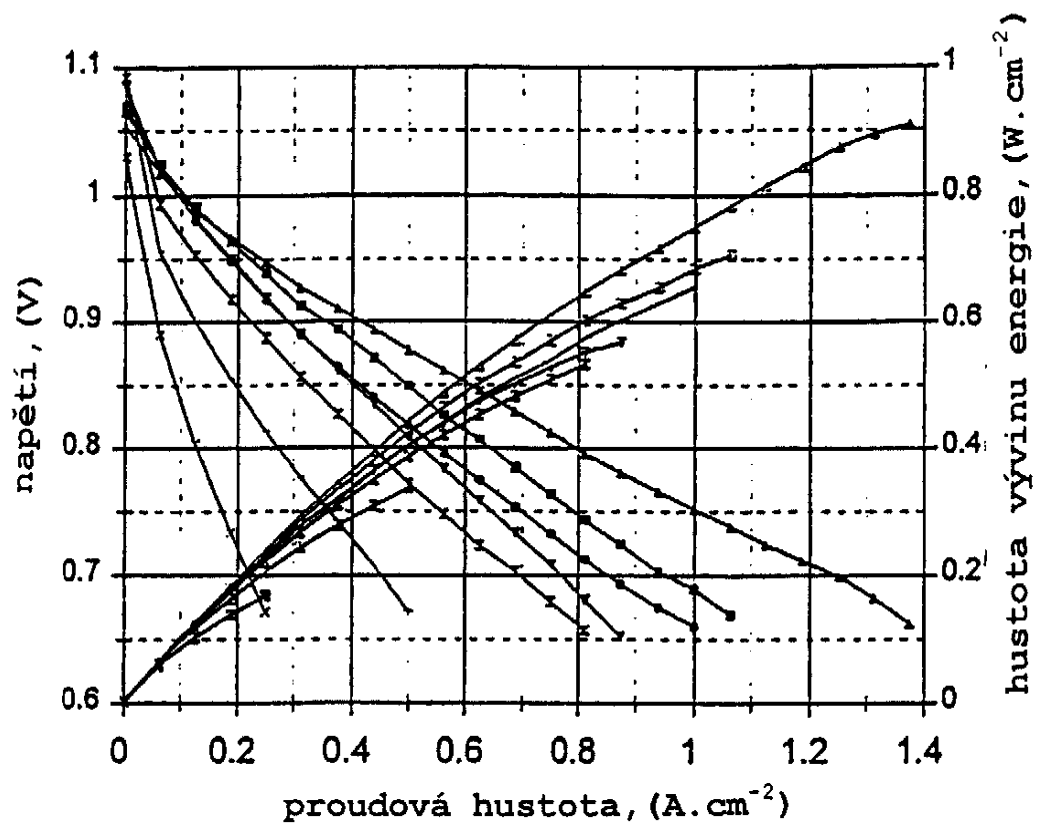
9 výkresů



obr. 1



obr. 2

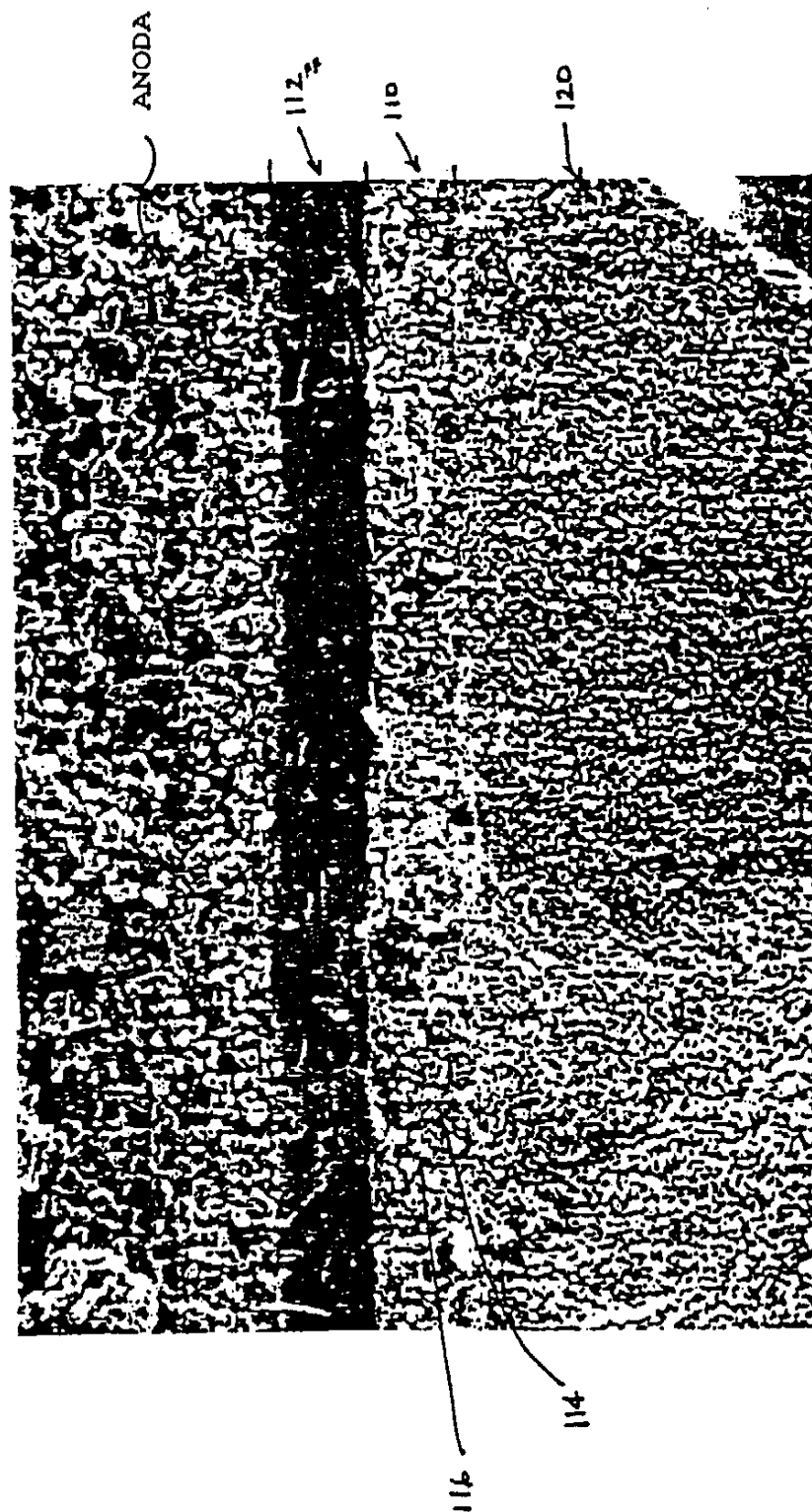


obr. 3

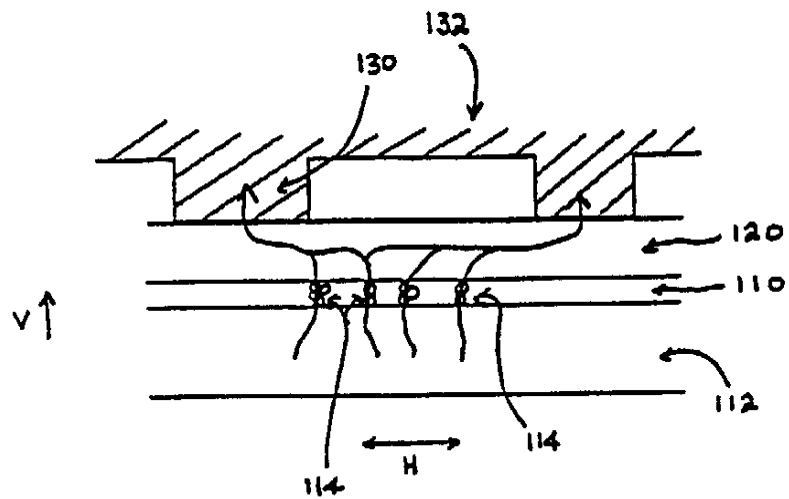
120
—
110
—
112



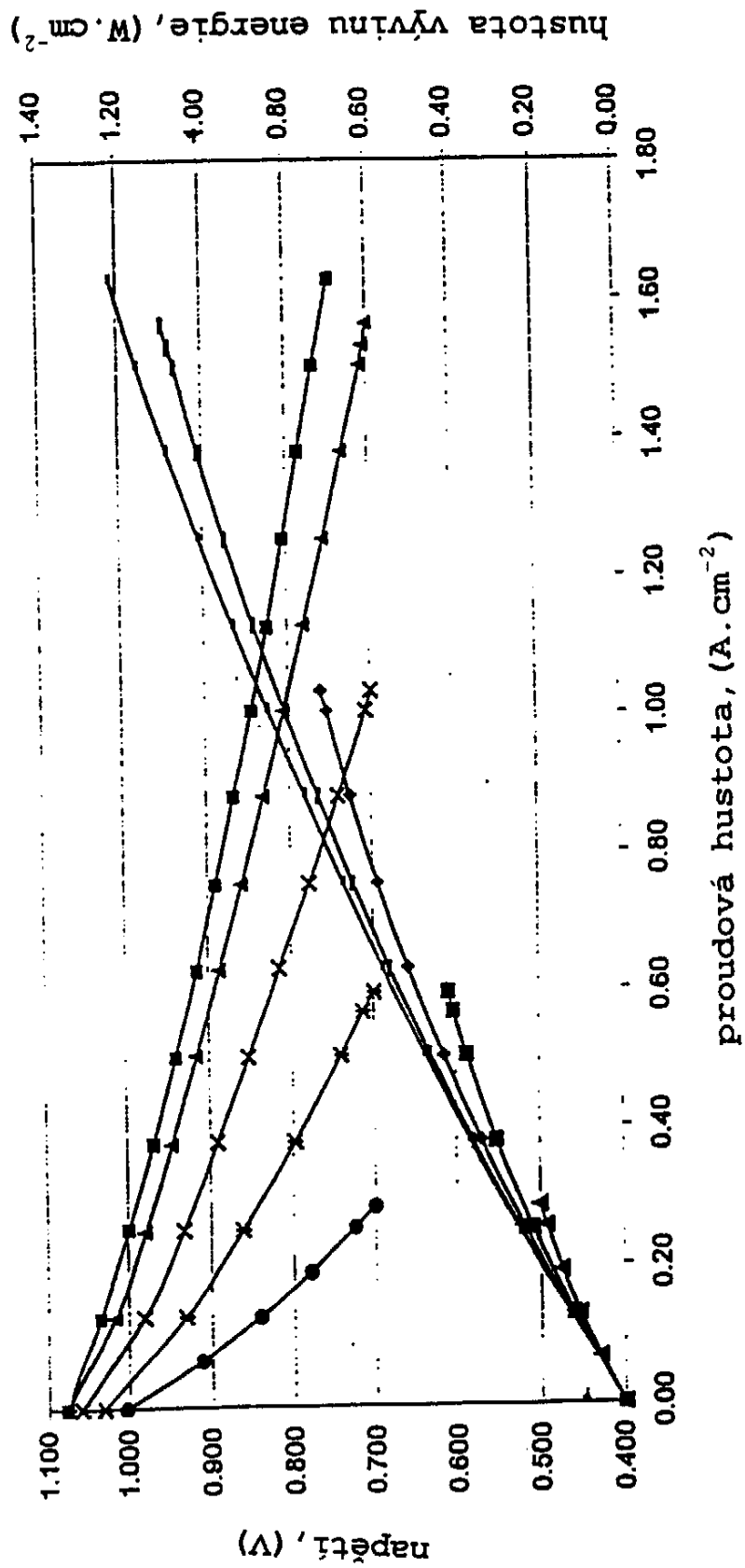
obr. 4



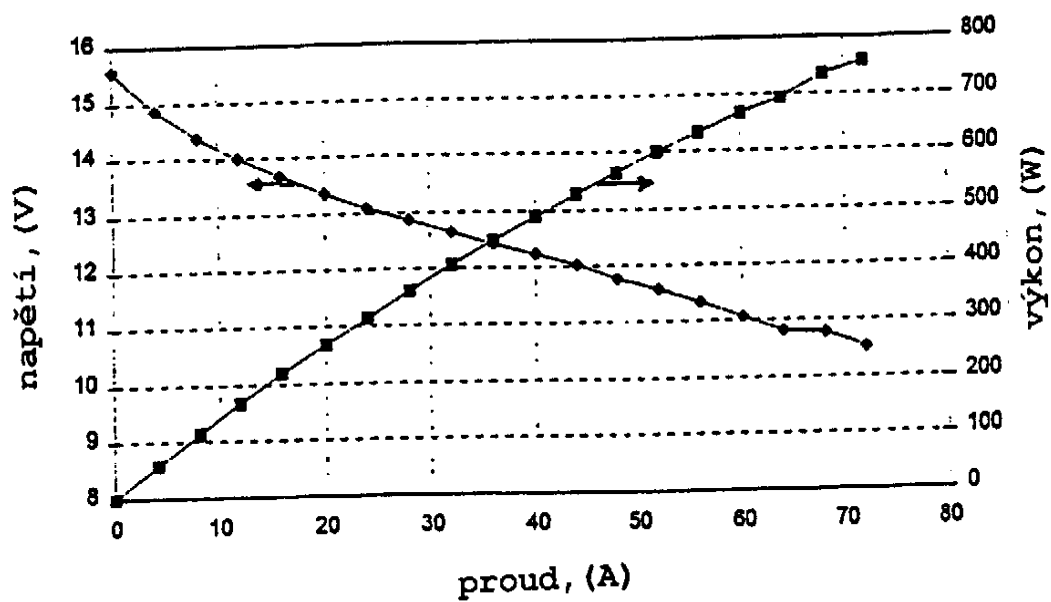
obr. 5



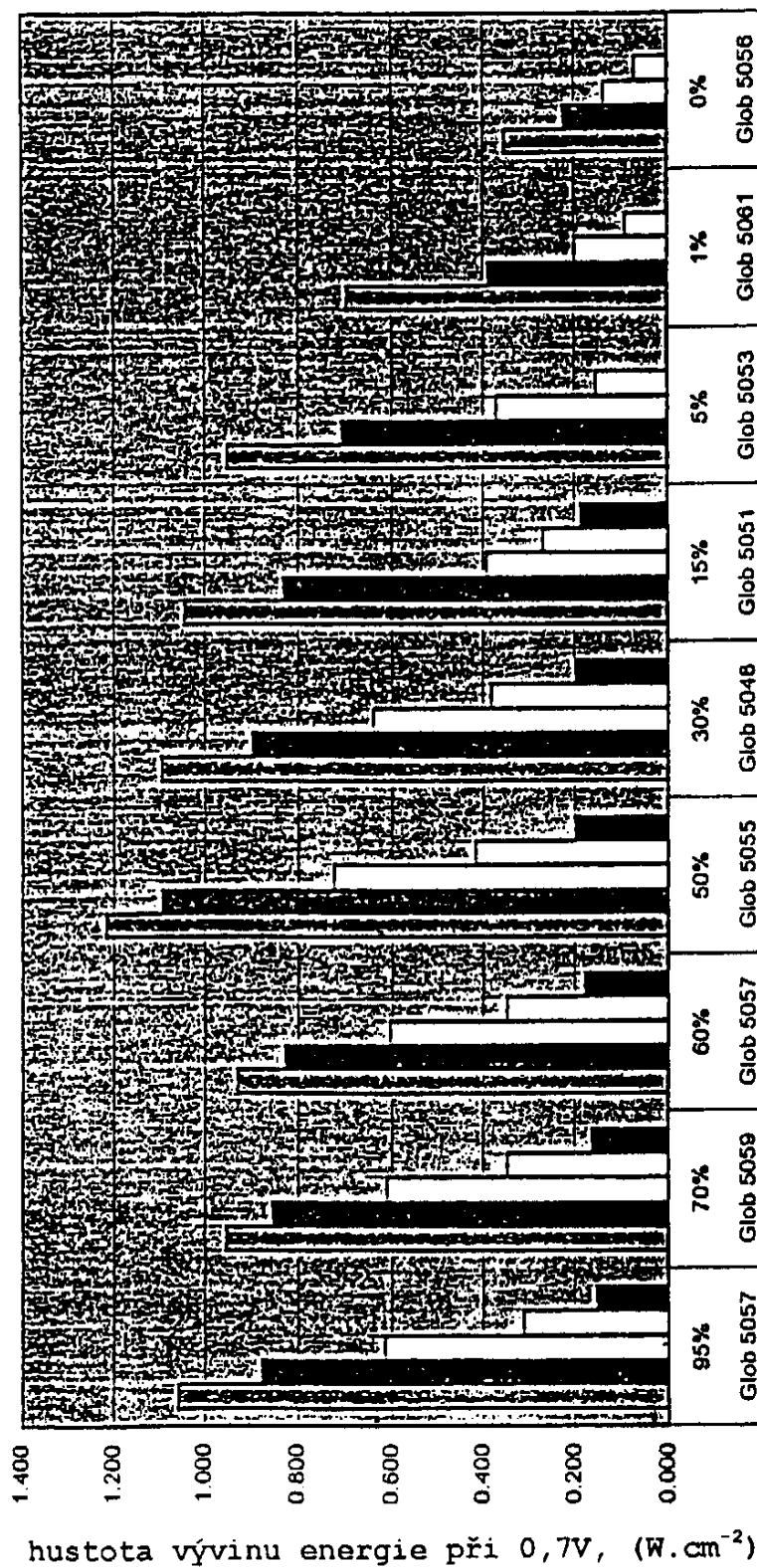
obr. 6



obr. 7



obr. 8



Vliv změn koncentrace vzácného kovu v katodě na hustotu vývinu energie při různých teplotách

obr. 9

Konec dokumentu