

...РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 786 776** (13) **C1**

(51) МПК
C25D 13/02 (2006.01)
 (52) СПК
C25D 13/02 (2022.08)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: действует (последнее изменение статуса: 27.12.2022)
 Пошлина: Установленный срок для уплаты пошлины за 3 год: с 08.09.2023 по 07.09.2024. При
 уплате пошлины за 3 год в дополнительный 6-месячный срок с 08.09.2024 по 07.03.2025
 размер пошлины увеличивается на 50%.

(21)(22) Заявка: **2022123757**, 07.09.2022(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.09.2022Дата регистрации:
26.12.2022Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **07.09.2022**(45) Опубликовано: **26.12.2022** Бюл. № **36**

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: **Sun W. et al. A novel electronic
 current-blocked stable mixed ion icconductor
 for solid oxide fuel cells. J. Power Sources
 2011, 196(1), 62-68. RU 2778334 C1,
 17.08.2022. RU 2754352 C1, 01.09.2021. RU
 2741920 C1, 29.01.2021.**

Адрес для переписки:
**620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена,
 106, Чайковский Станислав Анатольевич**

(72) Автор(ы):

**Калинина Елена Григорьевна (RU),
 Пикалова Елена Юрьевна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное бюджетное
 учреждение науки Институт
 электрофизики Уральского отделения
 Российской академии наук (RU),
 Федеральное государственное бюджетное
 учреждение науки Институт
 высокотемпературной электрохимии
 Уральского отделения Российской
 академии наук (RU)**

**(54) Способ изготовления композитного материала твердоэлектролитной мембраны ячейки
 среднетемпературного топливного элемента**

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии изготовления композитного материала твердоэлектролитной мембраны, которая может быть использована в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Способ включает последовательное электрофоретическое осаждение слоя из электролитного материала на основе церата бария, допированного самарием (BCS), и слоя из электролитного материала на основе диоксида церия, допированного самарием (SDC), электрофоретическое осаждение ведут на пористую керметную подложку состава NiO-BCS с последующим спеканием полученных слоев, при этом вначале ведут электрофоретическое осаждение слоя электролита из суспензии порошка церата бария, допированного самарием, с концентрацией 10 г/л при напряжении 200 В в течение 40-60 с до толщины неспеченного слоя от 13 до 20 мкм, на полученный высушенный слой ведут электрофоретическое осаждение слоя электролита из суспензии порошка диоксида церия, допированного самарием, с концентрацией 10 г/л при напряжении 200 В, в течение 70-110 с до толщины неспеченного слоя от 13 до 20

мкм, полученные слои совместно сушат при комнатной температуре в течение 24 ч и спекают при температуре 1450°C в течение 5 ч. Способ позволяет получить композитный материал электролитной мембраны, имеющей свойства кислород-ионного твердого электролита, которая обеспечивает повышение напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) ячейки ТОТЭ. 3 пр., 3 ил.

Изобретение относится к технологии изготовления композитного материала твердоэлектролитной мембраны, которая может быть использована в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ).

Область техники

В коммерчески привлекательных топливных элементах со сниженной рабочей температурой, так называемых, среднетемпературных ТОТЭ, работающих в интервале температур 600-750°C, в качестве твердого электролита применяют диоксид церия, допированный самарием (SDC) или гадолинием (GDC). Данный электролит обладает кислород-ионной проводимостью, значительно превышающей проводимость диоксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ), который традиционно используют в высокотемпературных ТОТЭ [Пикалова, Е.Ю., Калинина Е.Г. Подходы к повышению эффективности твердооксидных топливных элементов на основе керамических мембран со смешанной проводимостью. Успехи химии, 2021; 90(6), 703-749].

Для получения тонкопленочных слоев электролита ТОТЭ известно применение электрофоретического осаждения (ЭФО) в суспензии керамических частиц под действием внешнего электрического поля, вызывающего движение и осаждение частиц на электродную подложку, находящуюся в суспензии. Окончательное формирование слоя твердого электролита ТОТЭ осуществляют последующим высокотемпературным спеканием.

Так, известно получение слоя электролита SDC на непроводящей пористой керметной анодной подложке состава NiO-SDC методом прямого электрофоретического осаждения, в котором проводящий графитовый электрод размещают с оборотной стороны анодной подложки, в то время как противоэлектрод из стали размещают напротив фронтальной поверхности анодной подложки, на которой возникает осаждение электролитного материала. Возникновение процесса ЭФО в данном случае происходит за счет достаточной сквозной пористости подложки, которая за счет имеющихся в подложке «проводящих каналов» обеспечивает движение и перенос электрического заряда ионами суспензии, при этом взвешенные частицы, двигаясь к подложке, осаждаются на ее фронтальной поверхности и образуют покрытие [A.G. Bhosale, Rajeev Joshi, K.M. Subhedar, R. Mishra, S.H. Pawar. Acetone mediated electrophoretic deposition of nano crystalline SDC on NiO-SDC ceramics. Journal of Alloys and Compounds 503 (2010) 266-271].

Электрофоретическое осаждение тонкого слоя твердого электролита на непроводящую пористую керметную анодную подложку состава NiO-SDC проводили при напряжении 100В в течение 7 минут. В результате получили покрытие SDC толщиной 10 мкм, которое спекали при температуре 1400°C в течение 12 часов с получением газоплотного покрытия.

Основным недостатком однослойных электролитных мембран SDC является возникновение электронной проводимости в восстановительных условиях за счет восстановления Ce^{4+} до Ce^{3+} , что вызывает появление электронного тока утечки и приводит к снижению напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) ячеек ТОТЭ до 0.7 В при теоретическом значении 1.14 В и ведет к снижению эффективности использования топлива и энергоэффективности устройства в целом.

В двуслойном электролите, например, состава YSZ/SDC, слой YSZ выполняет функцию блокировки электронного тока утечки, что позволяет увеличить НРЦ и генерируемую электрическую мощность. Известен способ изготовления двуслойной электролитной мембраны среднетемпературного ТОТЭ с тонкопленочным твердым электролитом YSZ/SDC на пористой анодной подложке состава NiO-YSZ с использованием прямого электрофоретического осаждения [Motohide Matsuda, Takushi Hosomia, Kenji Murata, Takehisa Fukui, Michihiro Miyake. Fabrication of

bilayered YSZ/SDC electrolyte film by electrophoretic deposition for reduced-temperature operating anode-supported SOFC. *Journal of Power Sources*. 165 (2007) 102-107].

Прямое электрофоретическое осаждение слоя YSZ и слоя SDC на пористую подложку состава NiO-YSZ в данном способе ведут из суспензии в этаноле при напряжении 600 В с последующим проведением совместного спекания слоев при температуре 1400°C. Слой YSZ в составе двухслойного твердого электролита позволяет блокировать электронный ток утечки, возникающий в материале SDC в восстановительных условиях. Недостатком данного способа является термомеханическая несовместимость слоев SDC и YSZ, поскольку значения коэффициента термического расширения данных электролитов составляет 12 и $10 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, соответственно, что при совместном спекании приводит к отслоению полученных слоев при увеличении толщины электролита SDC более 1 мкм. Кроме того, проводимость YSZ в среднетемпературном интервале значительно меньше, чем у электролитов на основе диоксида церия, что приводит к снижению общей проводимости двухслойного электролита при применении YSZ в качестве блокирующего слоя.

Для изготовления среднетемпературных ТОТЭ применяют также двухслойные электролиты SDC/BZCY, в которых слой электролита церато-цирконата бария, допированного иттрием (BZCY), размещенный с анодной стороны ячейки, эффективно блокирует электронный ток утечки, а низкое парциальное давление кислорода с анодной стороны устраняет электронную проводимость p-типа в электролитном слое BZCY [Wenping Sun, Zhen Shi, Zhongtao Wang, Wei Liu. *Bilayered BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ}/Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}*. *Journal of Membrane Science*. Vol. 476, 15 February 2015, pp. 394-398].

Отмеченные особенности ячейки ТОТЭ с двухслойным электролитом SDC/BZCY обеспечивают повышение энергетической эффективности в среднетемпературном интервале. В процессе изготовления ячейки ТОТЭ с двухслойным электролитом SDC/BZCY осуществляют предварительное прессование анодной подложки NiO-SDC, далее последовательно наносят сухой порошок BZCY и порошок SDC, распределяя их на поверхности подложки, затем выполняют окончательное прессование полученной структуры NiO-SDC/BZCY/SDC с последующим высокотемпературным спеканием. Получают слой BZCY толщиной 11 мкм, и слой SDC толщиной 19 мкм.

Полученный электролитный материал обладает низкой спекающей способностью и для окончательного формирования плотной спеченной структуры электролита требует достаточно высокой (~1600...1700°C) температуры, что усложняет технологию получения ячеек ТОТЭ, вызывает испарение бария из материала электролита, а также приводит к деградации пористой структуры подложек и всей полученной многослойной ячейки ТОТЭ. Снижение температуры спекания до температуры 1400°C может затруднять получение плотной электролитной мембраны. К недостаткам способа также относится сложность получения воспроизводимой толщины электролитных слоев при выполнении сухого прессования, особенно при изготовлении элементов большой площади, наличие внутренних напряжений, обусловленных проведением процесса прессования тонкопленочных слоев.

Применение композитных материалов электролитных мембран позволяет снизить термомеханические напряжения в материале за счет устранения многослойной структуры, которой присуще различие температурных коэффициентов расширения отдельных слоев.

Известен способ изготовления композитной электролитной мембраны среднетемпературного ТОТЭ при помощи совместного прессования из смеси порошков BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O₃-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} (BCS-SDC), взятых в массовом соотношении 1:1, при нанесении на керметную анодную подложку и спекании при температуре 1350°C в течение 5 ч. [Sun, W.; Jiang, Y.; Wang, Y.; Fang, S.; Zhu, Z.; Liu, W. A novel electronic current-blocked stable mixed ion icconductor for solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* 2011, 196(1), 62-68].

Материал, полученный данным способом, позволяет частично снизить электронный ток утечки в электролитной мембране, однако полностью не устраняет возникающие потери в напряжении разомкнутой цепи. Достигнутое НРЦ в ТОТЭ с

композитной мембраной BCS-SDC при температуре 600°C составляло 0.94 В, однако прессование смеси порошков исходных электролитных материалов усложняет технологию изготовления композитной твердоэлектролитной мембраны и требует применения дорогостоящего прессового оборудования. Кроме того, использование прессования затрудняет получение заданной толщины и качества электролитной мембраны вследствие возникновения внутренних механических напряжений в прессуемом материале, может приводить к появлению дефектов в твердом электролите, искривлению ячейки ТОТЭ, что негативно сказывается на величине НРЦ.

Сущность изобретения

Техническая проблема, на решение которой направлено изобретение, заключается в упрощении технологии изготовления композитного материала электролитных мембран для среднетемпературных ТОТЭ, а также в повышении их качества.

Для этого предложен способ изготовления композитного материала твердоэлектролитной мембраны ячейки среднетемпературного топливного элемента, включающий последовательное электрофоретическое осаждение слоя из электролитного материала на основе церата бария, допированного самарием, и слоя из электролитного материала на основе диоксида церия, допированного самарием, электрофоретическое осаждение ведут на пористую керметную подложку состава NiO-BCS с последующим спеканием полученных слоев, при этом вначале ведут электрофоретическое осаждение слоя электролита из суспензии порошка церата бария, допированного самарием, с концентрацией 10 г/л при напряжении 200 В, в течение 40-60 с до толщины неспеченного слоя от 13 до 20 мкм, на полученный высушенный слой ведут электрофоретическое осаждение слоя электролита из суспензии порошка диоксида церия, допированного самарием, с концентрацией 10 г/л при напряжении 200 В, в течение 70 -110 с до толщины неспеченного слоя от 13 до 20 мкм, полученные слои совместно сушат при комнатной температуре в течение 24 ч. и спекают при температуре 1450°C в течение 5 ч.

Предложенный способ характеризуется использованием электролитных материалов: материала на основе церата бария, допированного самарием (BCS) и материала на основе диоксида церия, допированного самарием (SDC), и их послойным электрофоретическим осаждением с использованием пористой керметной подложки состава NiO-BCS. Использование прямого электрофоретического осаждения не требует применения дорогостоящего прессового оборудования, что упрощает технологию изготовления материала твердоэлектролитной мембраны BCS/SDC. Кроме того, метод ЭФО позволяет проводить формирование слоев твердого электролита заданной толщины, задавая режим осаждения (напряжение и время). При спекании образуется композитный электролит из компонентов BCS и SDC твердоэлектролитной мембраны ячейки среднетемпературного топливного элемента, при использовании которой происходит блокирование электронного тока утечки, поскольку электронная проводимость n-типа материала SDC с анодной стороны блокируется присутствием фазы BCS, а электронная проводимость p-типа материала BCS с катодной стороны блокируется присутствием фазы SDC. Для композитной мембраны не характерна протонная проводимость, поскольку она заблокирована присутствием фазы SDC. Таким образом, сформированная композитная электролитная мембрана имеет свойства кислород-ионного твердого электролита, которая обеспечивает повышение НРЦ ячейки ТОТЭ. Применение метода прямого ЭФО позволяет выбирать толщины нанесенных слоев для создания требуемого состава композитного электролита и формирования плотной электролитной мембраны, не содержащей пор, трещин и других дефектов, что обеспечивает функционирование среднетемпературной ячейки ТОТЭ и повышение НРЦ.

Объемное соотношение BCS и SDC компонентов в составе электролитной мембраны обусловлен обеспечением ее плотной спеченной структуры, не содержащей пор и трещин, и определяется соотношением толщин нанесенных слоев BCS и SDC. Недостаточная или избыточная толщина нанесенного слоя SDC (менее 13 мкм, либо более 20 мкм), а также недостаточная или избыточная толщина нанесенного слоя BCS (менее 13 мкм, либо более 20 мкм) затрудняет получение плотной спеченной

электролитной мембраны при проведении последующего спекания. Повышение температуры совместного спекания до 1450°C обеспечивает более полное спекание электролита с образованием плотной композитной мембраны. Контроль времени осаждения позволяет получить необходимую толщину электролитной мембраны, что обеспечивает ее функционирование в необходимых условиях и повышает НРЦ.

Новый технический результат, достигаемый использованием изобретения, заключается в получении композитного материала электролитной мембраны, имеющей свойства кислород-ионного твердого электролита, которая обеспечивает повышение НРЦ ячейки ТОТЭ.

Краткое описание чертежей

Изобретение иллюстрируется рисунками

Фиг. 1. Электронная микрофотография поверхности (а) и поперечного сечения (б) композитной электролитной мембраны BCS/SDC с толщиной слоя BCS 13 мкм и толщиной слоя SDC 20 мкм, спеченной при температуре 1450°C, 5 ч. на поверхности керметной анодной подложки состава NiO-BCS.

Фиг. 2. Электронная микрофотография поверхности (а) и поперечного сечения (б) композитной электролитной мембраны BCS/SDC толщиной слоя BCS 16.5 мкм и толщиной слоя SDC 16.5 мкм, спеченной при температуре 1450°C, 5 ч. на поверхности керметной анодной подложки состава NiO-BCS.

Фиг. 3. Электронная микрофотография поверхности (а) и поперечного сечения (б) композитной электролитной мембраны BCS/SDC с толщиной слоя BCS 20 мкм и толщиной слоя SDC 13 мкм, спеченной при температуре 1450°C, 5 ч на поверхности керметной анодной подложки состава NiO-BCS.

Осуществление изобретения

Заявленным способом был изготовлен композитный материал твердоэлектролитной мембраны ячейки среднетемпературного ТОТЭ. Для этого использовали порошки электролитных материалов: материала на основе церата бария, допированного самарием (BCS), а также материала на основе диоксида церия, допированного самарием (SDC), при этом количество используемого в способе материала SDC составляет от 40 до 60 об. %. Для электрофоретического осаждения в заявленном способе использовали пористую керметную подложку состава NiO-BCS.

Пример 1. Электрофоретическое осаждение слоя BCS (40 об. %) на пористую керметную подложку состава NiO-BCS осуществляли из суспензии порошка BCS с концентрацией 10 г/л при напряжении 200 В, в течение 40 с. Толщина неспеченного слоя BCS составила 13 мкм. На полученный высушенный слой BCS проводили прямое электрофоретическое осаждение слоя SDC из суспензии порошка SDC с концентрацией 10 г/л при напряжении 200 В, в течение 110 с. Толщина неспеченного слоя SDC составила 20 мкм. Образец получаемого материала BCS/SDC сушили при комнатной температуре в чашке Петри в течение 24 часов, размещали на платиновой подложке, прикрыв сверху алундовым тиглем и спекали при температуре 1450°C в течение 5 ч. Результаты микроструктурных исследований показали, что сформировалась сплошная плотная композитная электролитная мембрана толщиной 33 мкм, состоящая из зерен размером до 15 мкм, не содержащая пор и трещин, что видно из электронной микрофотографии, фиг. 1.

Была изготовлена ячейка ТОТЭ Pt/BCS/SDC/NiO-BCS с платиновым катодом, керметным анодом NiO-BCS и полученной композитной электролитной мембраной BCS/SDC. В результате измерений ячейка показала значение напряжения разомкнутой цепи, равного 1.05 В при температуре 600°C, что выше данных, известных из литературы, как для индивидуальных мембран SDC, полученных с использованием метода электрофореза, так и для вышеописанной композитной электролитной мембраны BCS-SDC, полученной методом прессования и спекания смеси электролитов с соотношением компонентов BCS и SDC 1:1.

Пример 2. Электрофоретическое осаждение слоя BCS (50 об. %) на пористую керметную подложку состава NiO-BCS осуществляли из суспензии порошка BCS с концентрацией 10 г/л при напряжении 200 В, в течение 50 с. Толщина неспеченного слоя BCS составила 16.5 мкм. На полученный высушенный слой BCS проводили прямое электрофоретическое осаждение слоя SDC из суспензии порошка SDC с

концентрацией 10 г/л при напряжении 200 В, в течение 90 с. Толщина неспеченного слоя SDC составила 16.5 мкм. Образец получаемого материала BCS/SDC сушили при комнатной температуре в чашке Петри в течение 24 ч, размещали на платиновой подложке, прикрыв сверху алундовым тиглем и спекали при температуре 1450°C в течение 5 ч. Результаты микроструктурных исследований показали, что сформировалась сплошная плотная композитная электролитная мембрана толщиной 33 мкм, состоящая из зерен размером до 15 мкм, не содержащая пор и трещин, что видно из электронной микрофотографии, фиг. 2.

Была изготовлена ячейка ТОТЭ Pt/BCS/SDC/NiO-BCS с платиновым катодом, керметным анодом NiO-BCS и полученной композитной электролитной мембраной BCS/SDC. В результате измерений ячейка показала значение напряжения разомкнутой цепи, равного 1.0 В при температуре 600°C, что выше данных, известных из литературы, как для индивидуальных мембран SDC, полученных с использованием метода электрофореза, так и для вышеописанной композитной электролитной мембраны BCS-SDC, полученной методом прессования и спекания смеси электролитов с соотношением компонентов BCS и SDC 1:1.

Пример 3. Электрофоретическое осаждение слоя BCS (60 об. %) на пористую керметную подложку состава NiO-BCS осуществляли из суспензии порошка BCS с концентрацией 10 г/л при напряжении 200 В, в течение 60 с. Толщина неспеченного слоя BCS составила 20 мкм. На полученный высушенный слой BCS проводили прямое электрофоретическое осаждение слоя SDC из суспензии порошка SDC с концентрацией 10 г/л при напряжении 200 В, в течение 70 с. Толщина неспеченного слоя SDC составила 13 мкм. Образец получаемого материала BCS/SDC сушили при комнатной температуре в чашке Петри в течение 24 ч, размещали на платиновой подложке, прикрыв сверху алундовым тиглем и спекали при температуре 1450°C в течение 5 ч. Результаты микроструктурных исследований показали, что сформировалась сплошная плотная композитная электролитная мембрана толщиной 33 мкм, состоящая из зерен размером до 15 мкм, не содержащая пор и трещин, что видно из электронной микрофотографии, фиг. 3.

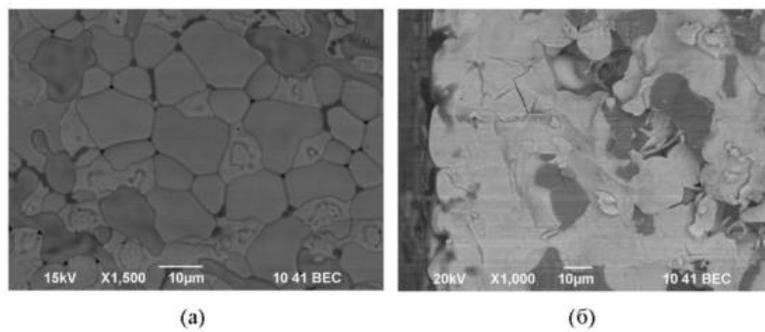
Была изготовлена ячейка ТОТЭ Pt/BCS/SDC/NiO-BCS с платиновым катодом, керметным анодом NiO-BCS и полученной композитной электролитной мембраной BCS/SDC. В результате измерений ячейка показала значение напряжения разомкнутой цепи, равного 0.96 В при температуре 600°C, что выше данных, известных из литературы, как для индивидуальных мембран SDC, полученных с использованием метода электрофореза, так и для вышеописанной композитной электролитной мембраны, BCS-SDC, полученной методом прессования и спекания смеси электролитов с соотношением компонентов BCS и SDC 1:1.

Таким образом, заявляемый способ позволяет изготовить композитный материал электролитной мембраны, имеющей свойства кислород-ионного твердого электролита, которая обеспечивает повышение НРЦ ячейки ТОТЭ.

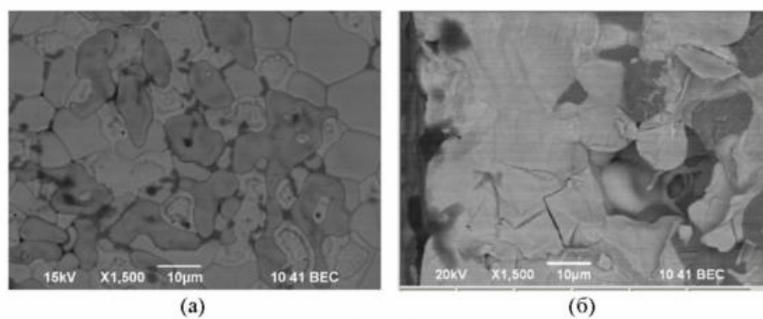
Формула изобретения

Способ изготовления композитного материала твердоэлектролитной мембраны ячейки среднетемпературного топливного элемента, включающий последовательное электрофоретическое осаждение слоя из электролитного материала на основе церата бария, допированного самарием, и слоя из электролитного материала на основе диоксида церия, допированного самарием, электрофоретическое осаждение ведут на пористую керметную подложку состава NiO-BCS с последующим спеканием полученных слоев, при этом вначале ведут электрофоретическое осаждение слоя электролита из суспензии порошка церата бария, допированного самарием, с концентрацией 10 г/л при напряжении 200 В, в течение 40-60 с до толщины неспеченного слоя от 13 до 20 мкм, на полученный высушенный слой ведут электрофоретическое осаждение слоя электролита из суспензии порошка диоксида церия, допированного самарием, с концентрацией 10 г/л при напряжении 200 В, в течение 70-110 с до толщины неспеченного слоя от 13 до 20 мкм, полученные слои совместно сушат при комнатной температуре в течение 24 ч и спекают при

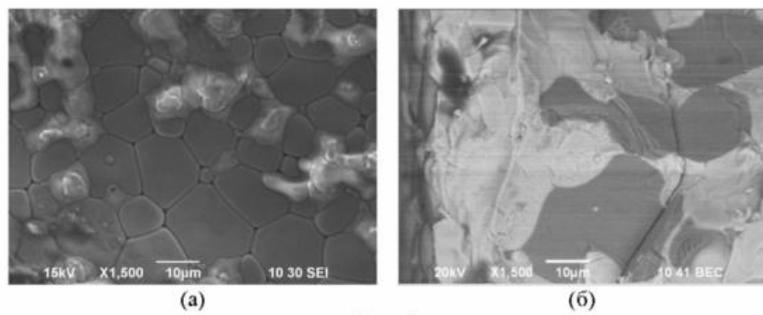
температуре 1450°C в течение 5 ч.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3