

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **220301**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **395506**

(22) Data zgłoszenia: **04.07.2011**

(51) Int.Cl.

C04B 35/00 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

H01B 1/00 (2006.01)

(54) **Kompozytowy ceramiczny przewodnik protonowy oraz sposób jego otrzymywania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

07.01.2013 BUP 01/13

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.10.2015 WUP 10/15

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**PAWEŁ PASIERB, Kraków, PL
RYSZARD GAJERSKI, Kraków, PL
MIECZYŚŁAW RĘKAS, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Elżbieta Postolek

PL 220301 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozytowy ceramiczny przewodnik protonowy oraz sposób jego otrzymywania. Ceramiczne przewodniki protonowe mają możliwość zastosowania w ogniwach paliwowych, sensorach gazowych, separatorach gazów oraz w reaktorach chemicznych.

Głównymi przedstawicielami ceramicznych przewodników protonowych są materiały o strukturze perowskitu o wzorze ogólnym ABO_3 , gdzie A oznacza kation metalu z grupy litowców lub berylowców, a B – kation metalu, najczęściej tytan, cer, cyrkon, niob, tantal, mangan, które domieszkowane są akceptorowo takimi pierwiastkami, jak: Y, Yb, La, Sm, Gd. Przedstawicielami takich tworzyw są cerany $BaCeO_3$ lub $SrCeO_3$ albo cyrkoniany $BaZrO_3$ lub $SrZrO_3$, domieszkowane itrem, iterbem lub gadolinem. Jednak dotychczasowe ich zastosowanie jest ograniczone tym, że ulegają one degradacji w obecności niektórych składników gazowych, zwłaszcza dwutlenku węgla oraz cechują się niewystarczającym przewodnictwem elektrycznym.

W rozwiązaniu przedstawionym w europejskim opisie patentowym EP 1829151 ujawniono przewodnik protonowy oraz sposób jego wytwarzania, przy czym skład przewodnika przedstawiono wzorem $Ln_{1-x}A_xM_{1-y}B_yO_4$, gdzie Ln jest itrem lub jonem z grupy lantanowców, A – jonem metalu o mniejszej wartościowości niż metal Ln, korzystnie Mg, Ca lub Sr, M – niobem lub tantalem, B – jonem metalu o mniejszej wartościowości niż metal M, korzystnie Mg, Sc, Al, Ti, Zr, Fe, Mn, Eu, a $x = 0 - 0,1$, $y = 0 - 0,1$, a wartość x i y nie może być równocześnie zerem. Przykładowymi przewodnikami protonowymi są ortoniobiany $ANbO_4$, gdzie A oznacza różne kationy, np. $LaNbO_4$.

Ponadto w artykule P. Pasierb, E. Drożdż-Cieśla, M. Rękas pt. „Properties of $BaCe_{1-x}Ti_xO_3$ materials for hydrogen elektrochemical separators” opublikowanym w Journal of Power Sources, tom 181, 2008 rok, str. 17–23 podano sposób poprawy odporności na korozję w atmosferze CO_2 protonowego przewodnika na bazie $BaCeO_3$ poprzez wytworzenie roztworu stałego z $BaTiO_3$.

Kompozytowy ceramiczny przewodnik protonowy według wynalazku stanowi materiał co najmniej dwufazowy o składzie nominalnym określonym wzorem $ACe_{1-x}Me_xO_3 \cdot yMe'_a(An)_b$, w którym A oznacza Ba lub Sr, Me oraz Me' oznaczają metale tworzące jony, korzystnie Y^{3+} , Yb^{3+} , Dy^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , In^{3+} , przy czym Me' oznacza także jony Ba^{2+} , Sr^{2+} , An oznacza dowolny anion nieorganiczny, korzystnie PO_4^{3-} , BO_3^{3-} oraz SiO_4^{4-} , zaś $0 \leq x \leq 0,99$, y jest dowolną dodatnią liczbą, natomiast a jest równe wartościowości jonu An, a b – wartościowości jonu Me' .

Sposób otrzymywania kompozytowego ceramicznego przewodnika protonowego polega na tym, że miesza się odpowiednie, wynikające z założonego składu nominalnego określonego wzorem: $ACe_{1-x}Me_xO_3 \cdot yMe'_a(An)_b$, w którym A oznacza Ba lub Sr, Me oraz Me' oznaczają metale tworzące jony, przy czym Me' oznacza także jony korzystnie Y^{3+} , Yb^{3+} , Dy^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , In^{3+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , An oznacza dowolny anion nieorganiczny, korzystnie PO_4^{3-} , BO_3^{3-} oraz SiO_4^{4-} , zaś $0 \leq x \leq 0,99$, y jest dowolną dodatnią liczbą, natomiast a jest równe wartościowości jonu An, a b – wartościowości jonu Me' , stechiometryczne ilości substratów w postaci stałej lub odpowiednich roztworów. Następnie mieszaninę poddaje się działaniu temperatury z zakresu $700-1400^\circ C$ przez okres niezbędny do całkowitego przereagowania substratów, po czym poddaje się ją mieszanii, prasowaniu oraz spiekaniu znanymi metodami metalurgii proszków.

Jako substraty stosuje się węglany, tlenki, azotany (V), kwas H_aAn lub jego sole, korzystnie sole amonowe.

Zaletą kompozytowego ceramicznego przewodnika protonowego według wynalazku jest to, że wykazuje on, w porównaniu ze znanymi jednofazowymi przewodnikami, wyższą odporność chemiczną na korozyjne działanie CO_2 oraz lepsze własności elektryczne – wyższe przewodnictwo elektryczne i większy udział składowej protonowej w całkowitym przewodnictwie elektrycznym. Ponadto materiał ten cechuje się lepszą spiekalnością, mniejszą porowatością oraz większą odpornością mechaniczną i na szoki termiczne.

P r z y k ł a d. Założono nominalny skład chemiczny ceramicznego przewodnika protonowego, który wyrażony jest wzorem $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_3 \cdot 0,2YPO_4$. W związku z tym naważono próbki następujących proszków: $BaCO_3$ (czystość 99,7%) – 24,8677 g, CeO_2 (czystości 99,9%) – 19,5204 g oraz $(NH_4)HPO_4$ (czystość nieznana) – 3,3282 g. Po wymieszaniu proszków dodano wodny roztwór $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (czystości 99,9%) w ilości 0,0381 g. Po ponownym wymieszaniu proszków i ich impregnacji roztworem azotanu itru całość suszono w temperaturze $80^\circ C$, a następnie wygrzewano przez 24 godziny w temperaturze $1200^\circ C$, otrzymując ceramiczny materiał kompozytowy. Następnie materiał ten poddano mieleniu w młynie obrotowo-wibracyjnym przez okres 1 godziny w zawieszynie

99,8% alkoholu etylowego do uzyskania konsystencji gęstej śmietany. Otrzymane proszki suszono w temperaturze 100°C, po czym poddano je formowaniu przy ciśnieniu 35 MPa oraz prasowaniu izostatycznemu przy ciśnieniu 250 MPa. Uformowane pastylki poddano spiekaniu w temperaturze 1600°C przez okres 3 godzin w atmosferze powietrza otrzymując materiał stanowiący kompozytowy ceramiczny przewodnik protonowy, składający się z fazy $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$, fazy $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ oraz fazy CeO_2 .

Własności otrzymanego kompozytowego ceramicznego przewodnika protonowego przedstawiono na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia obraz dyfrakcyjny dla materiałów o różnym składzie nominalnym o wzorze $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3 \cdot y\text{YPO}_4$, fig. 2 ilustruje poprawę odporności chemicznej na korozyjne działanie, fig. 3 przedstawia porównanie wyników pomiarów przewodnictwa elektrycznego dla ceramicznego przewodnika protonowego o składzie nominalnym wyrażonym wzorem $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_4 \cdot 0,2\text{YPO}_4$ oraz niedomieszkowanego BaCeO_3 dla różnych atmosfer: bogatych w tlen i bogatych w wodór w funkcji odwrotności temperatury, natomiast fig. 4 – wyznaczone liczby przenoszenia dla materiału o składzie nominalnym $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3 \cdot 0,2\text{YPO}_4$ w funkcji temperatury, dla atmosfer bogatych w tlen i bogatych w wodór.

Przedstawione wyniki dotyczące właściwości strukturalnych i składu fazowego (fig. 1) wskazują, że wprowadzenie do materiału podstawowego $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ drugiej fazy YPO_4 powoduje powstanie materiału co najmniej dwufazowego, składającego się z fazy $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$, fazy CeO_2 , a także dla $y = 0,20$ dodatkowo fazy $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$. Analiza wyników badań techniką termicznej analizy różnicowej i termogravimetrii (DTA-TG) (fig. 2) wskazuje, że utworzenie materiału kompozytowego powoduje zmniejszenie ilości powstającego wtórnego węglanu w trakcie długotrwałej ekspozycji na działanie CO_2 , co jednoznacznie wskazuje na poprawę odporności chemicznej materiału kompozytowego w porównaniu do materiału jednofazowego. Wyniki badań właściwości elektrycznych (fig. 3 i fig. 4) ilustrują wzrost przewodnictwa całkowitego materiału kompozytowego w porównaniu do materiału jednofazowego w zakresie wyższych temperatur, niezależnie od składu otaczającej atmosfery gazowej. Ponadto, materiał kompozytowy cechuje się korzystnymi znacznymi, wartościami składowej protonowej przewodnictwa elektrycznego, zbliżonymi do 0,9, szczególnie w zakresie niższych temperatur oraz dla atmosfery bogatej w wodór.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozytowy ceramiczny przewodnik protonowy, **znamienny tym**, że stanowi go materiał co najmniej dwufazowy o składzie nominalnym określonym wzorem: $\text{ACe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3 \cdot y\text{Me}'_a(\text{An})_b$, w którym A oznacza Ba lub Sr, Me oraz Me' oznaczają metale tworzące jony, korzystnie Y^{3+} , Yb^{3+} , Dy^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , In^{3+} , przy czym Me' oznacza także jony Ba^{2+} , Sr^{2+} , An oznacza dowolny anion nieorganiczny, korzystnie PO_4^{3-} , BO_3^{3-} oraz SiO_4^{4-} , zaś $0 \leq x \leq 0,99$, y jest dowolną dodatnią liczbą, natomiast a jest równe wartościowości jonu An, a b – wartościowości jonu Me' .

2. Sposób otrzymywania kompozytowego ceramicznego przewodnika protonowego na drodze mieszania substratów, prasowania, a następnie spiekania znanymi metodami metalurgii proszków, **znamienny tym**, że miesza się odpowiednie, wynikające z założonego składu nominalnego określonego wzorem: $\text{ACe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3 \cdot y\text{Me}'_a(\text{An})_b$, w którym A oznacza Ba lub Sr, Me oraz Me' oznaczają metale tworzące jony, korzystnie Y^{3+} , Yb^{3+} , Dy^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , In^{3+} , przy czym Me' oznacza także jony Ba^{2+} , Sr^{2+} , An oznacza dowolny anion nieorganiczny, korzystnie PO_4^{3-} , BO_3^{3-} oraz SiO_4^{4-} , zaś $0 \leq x \leq 0,99$, y jest dowolną dodatnią liczbą, natomiast a jest równe wartościowości jonu An, a b – wartościowości jonu Me' , stechiometryczne ilości substratów w postaci stałej lub odpowiednich roztworów, a następnie mieszaninę poddaje się działaniu temperatury z zakresu 700–1400°C przez okres niezbędny do całkowitego przereagowania substratów, po czym poddaje się ją mieszaniną, prasowaniu oraz spiekaniu.

3. Sposób otrzymywania kompozytowego ceramicznego przewodnika według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako substraty stosuje się węglany, tlenki, azotany (V), kwas H_aAn lub jego sole, korzystnie sole amonowe.

Rysunki

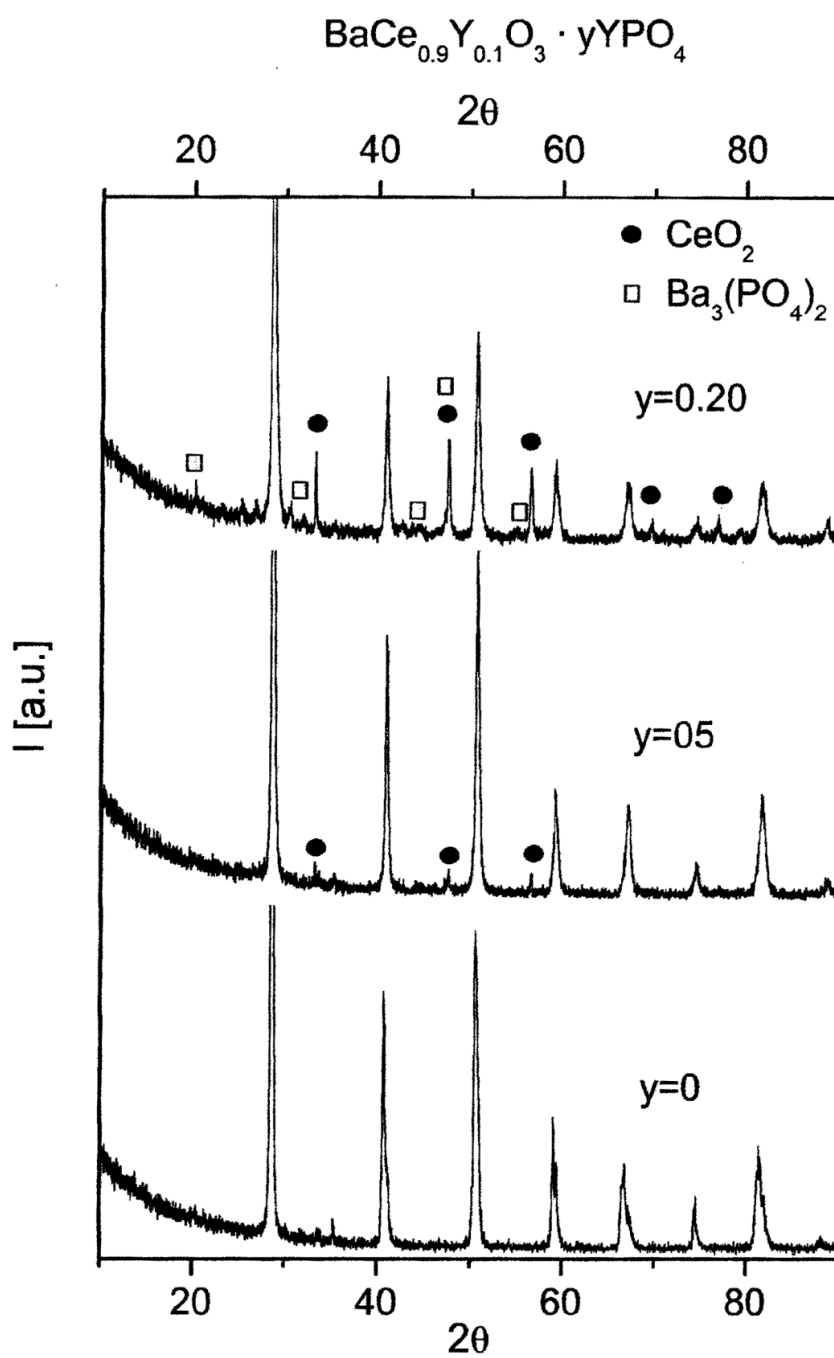


Fig. 1

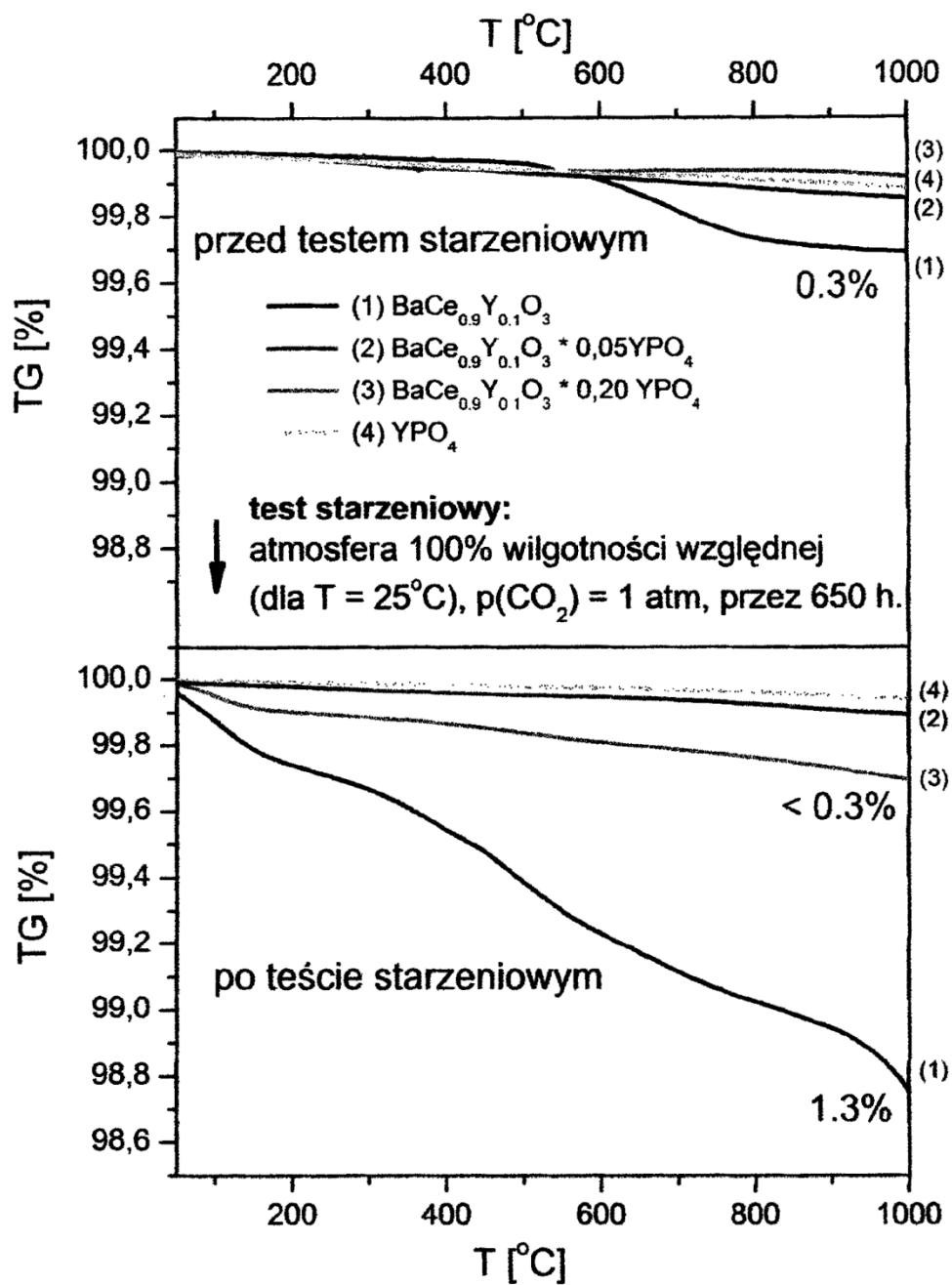


Fig. 2

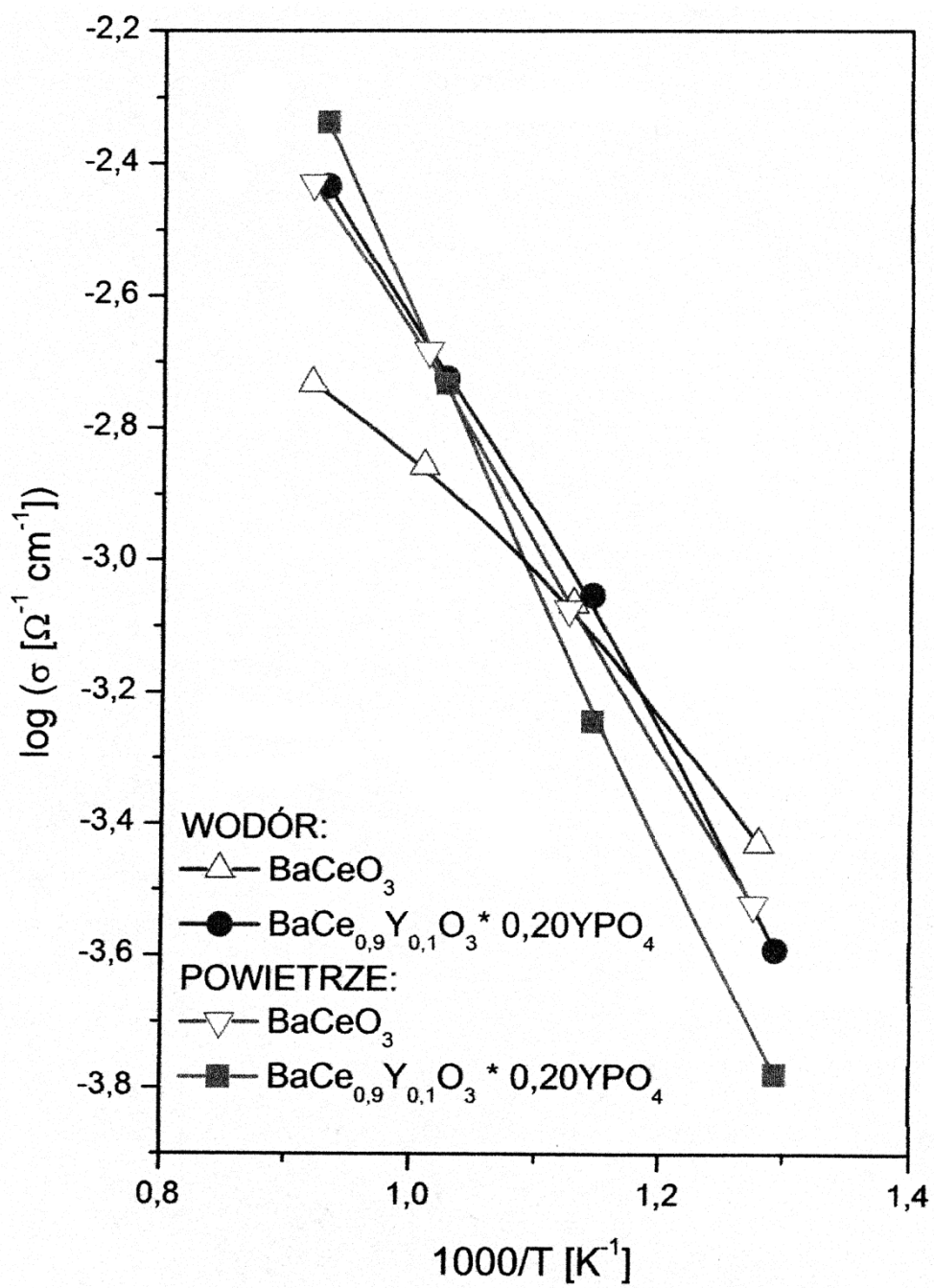


Fig. 3

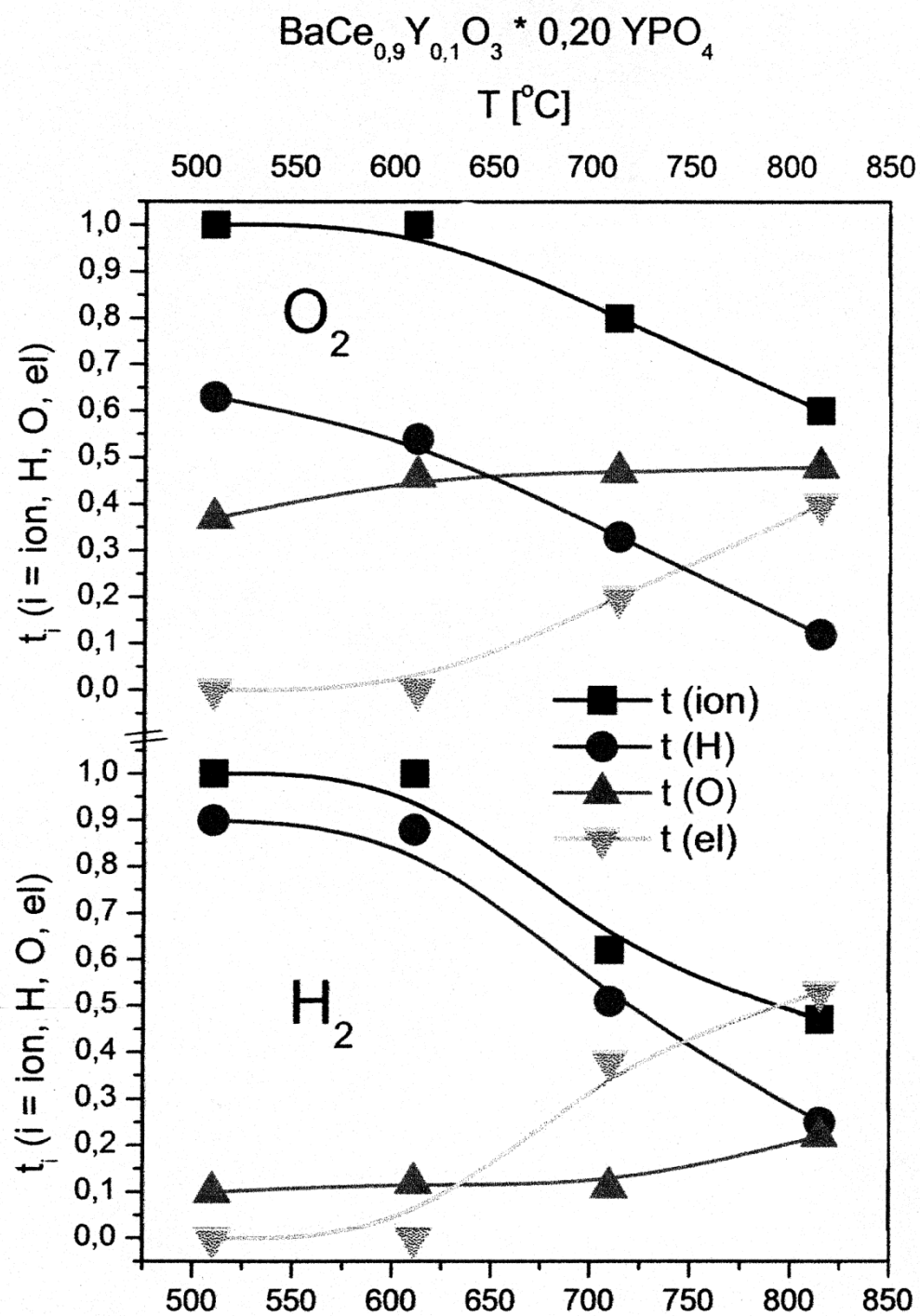


Fig. 4

