

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **215727**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **394203**

(22) Data zgłoszenia: **14.03.2011**

(51) Int.Cl.
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania materiału na anody do ogniw paliwowych typu SOFC**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
24.09.2012 BUP 20/12

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.01.2014 WUP 01/14

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**EWA DROŹDŹ-CIEŚLA, Kraków, PL
JAN WYRWA, Bochnia, PL
MIECZYŚŁAW RĘKAS, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Elżbieta Postolek

PL 215727 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania materiału na anody, znajdującego zastosowanie w konstrukcji ogniw paliwowych ze stałym elektrolitem typu SOFC (Solid Oxide Fuel Cell).

Ogniwa paliwowe to urządzenia elektrochemiczne, w których pojedyncze ogniwo zbudowane jest z anody oraz katody, rozdzielonych materiałem przewodzącym jony zwanym elektrolitem. W ogniwie typu SOFC najczęściej materiałem anody jest porowaty cermet typu Ni-ZrO₂ stabilizowany Y₂O₃ (Ni/YSZ), katodę stanowi LaSrMnO₃, a elektrolitem jest zestalony, nieporowaty tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru. W ogniwie paliwowym następuje konwersja energii chemicznej na elektryczną poprzez reakcje utleniania i redukcji. Procesom tym towarzyszy przepływ elektronów od anody do katody poprzez zewnętrzny obwód oraz przepływ jonów tlenu w elektrolicie.

Podczas pracy ogniwa kompozytowy materiał anody umożliwia transport paliwa z fazy gazowej do miejsca zachodzenia reakcji utleniania, z równoczesnym transportem produktów utleniania w kierunku przeciwnym, a także zapewnia transport jonów tlenu oraz elektronów. Jony tlenu wędrują poprzez fazę ZrO₂ stabilizowanego Y₂O₃, natomiast elektrony poprzez metaliczne ścieżki przewodzące, utworzone przez nikiel, przy czym jego zawartość winna być na tyle duża, aby zapewniała przewodnictwo metaliczne tworzywa kompozytowego. Natomiast zbyt wysoka zawartość niklu powoduje powstanie znacznych różnic w temperaturowych współczynnikach rozszerzalności termicznej elektrolitu oraz stykającej się z nim anody, co prowadzi do szybkiej destrukcji ogniwa.

Cermetowe kompozyty na bazie tlenku cyrkonu, zawierające nikiel wytwarza się poprzez fizyczne mieszanie w warunkach intensywnego mielenia tlenku niklu z tlenkiem cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru, po czym wysuszoną mieszaninę proszków granuluje się, prasuje i spieka próżniowo.

Innym sposobem otrzymywania materiału anodowego jest metoda współstrącania z roztworów wodnych, zawierających jony Zr⁴⁺, Y³⁺ oraz Ni²⁺ z użyciem wodorotlenku sodu. Uzyskane mieszaniny proszków po wyprażeniu i wysuszeniu prasuje się z ewentualnym dodatkiem substancji porotwórczej, po czym uzyskane wypraski spieka się w atmosferze redukcyjnej.

W obu przedstawionych powyżej metodach korzystne cechy materiału anodowego są możliwe do uzyskania przy zawartości niklu w cermetcie w granicach 50 - 60% wagowych.

Znany z polskiego zgłoszenia nr P.390756 sposób wytwarzania materiału anodowego do ogniw paliwowych typu SOFC polega na tym, że z przygotowanego proszku ZrO₂ stabilizowanego Y₂O₃ formuje się wyroby, które poddaje się spiekaniu. Następnie spieczony porowaty wyrób impregnuje się ciekłą fazą, zawierającą nikiel, a po wysuszeniu, wyprażeniu i przemyciu, poddaje się go spiekaniu w atmosferze redukcyjnej.

Sposób wytwarzania materiału na anody do ogniw paliwowych, według wynalazku, polegający na przygotowaniu proszku tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru (YSZ) charakteryzuje się tym, że proszek ten wprowadza się do wodnego roztworu azotanu niklu, po czym dodaje się stechiometryczną ilość z kilkuprocentowym nadmiarem w stosunku do Ni(NO₃)₂ kwasu szczawowego oraz wodny roztwór amoniaku w takiej ilości, aby wartość pH roztworu wynosiła od 2,5 do 3,5. Następnie otrzymany osad, zawierający szczawian niklu, po przemyciu i wysuszeniu poddaje się termicznemu rozkładowi w temperaturze 350 - 450°C przez okres 1 - 3 godzin w atmosferze gazu obojętnego. Uzyskany proszek pokryty metalicznym niklem poddaje się mieleniu i spiekaniu w temperaturze 750 - 850°C w atmosferze redukcyjnej.

Korzystnie proces wytrącania osadu z wodnego roztworu prowadzi się w warunkach intensywnego mieszania utrzymując pH roztworu na poziomie 3.

Z wytworzonego proszku znanymi sposobami otrzymuje się anody o wymaganych kształtach.

Badania wykazały, że stosowanie sposobu według wynalazku gwarantuje otrzymanie materiału na anody do ogniw SOFC, który stanowi cermet niklowy o zawartości niklu poniżej 40% wagowych. Uzyskany kompozyt cermetowy wykazuje porównywalne właściwości mechaniczne i elektryczne do materiałów otrzymywanych metodą klasyczną.

P r z y k ł a d.

Proszek dwutlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru w ilości 8% molowych (YSZ) otrzymano poprzez współstrącanie z roztworu, zawierającego 500 cm³ 2,43 molowego roztworu chlorku cyrkonu w przeliczeniu na ZrO₂ oraz 265 cm³ azotanu itru o stężeniu 0,4 mol/dm³ w przeliczeniu na Y₂O₃ za pomocą 10% roztworu amoniaku do wyraźnego zapachu. Po przemyciu do ujemnej próby na obecność chlorków, uzyskany osad wysuszono, a następnie wyprażono w temperaturze 700°C i poddano zmieleniu. Otrzymany proszek YSZ umieszczono w zlewce, do której wprowadzono 0,5 molowy

roztwór azotanu niklu, a układ poddano intensywnemu mieszaniu za pomocą mieszadła mechanicznego. Do wytworzonej zawiesiny dodano 0,5 molowy roztwór kwasu szczawiowego oraz wodny roztwór amoniaku w takiej ilości, aby wartość pH utrzymywała się na wysokości $3 \pm 0,2$, gwarantującej całkowite wytrącenie niklu ze szczawianu. Następnie otrzymany osad po kilkukrotnym przemyciu wodą wysuszono w temperaturze 80°C , a następnie poddano termicznemu rozkładowi w temperaturze 400°C przez okres 1 godziny w atmosferze argonu. Uzyskany proszek YSZ pokryty metalicznym niklem w ilości 40% wagowych poddano mieleniu i redukcji w temperaturze 800°C w atmosferze mieszanki zawierającej 10% wodoru oraz 90% argonu.

W celu wytworzenia materiału Ni-ZrO₂ stabilizowanego Y₂O₃ (40% Ni/YSZ) na 24 gramy YSZ zużyto 545 cm³ 0,5 molowego roztworu azotanu niklu oraz 600 cm³ 0,5 molowego roztworu kwasu szczawiowego, uwzględniając kilku procentowy nadmiar odczynnika strącającego.

Wytworzony materiał na anody charakteryzuje się następującymi parametrami użytkowymi:

porowatość otwarta określana metodą wagową z zastosowaniem wody jako wypełniacza	49%
współczynnik rozszerzalności termicznej określany metodą dylatometryczną w zakresie temperatur 20 - 800°C	$9,92 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$
rezystywność elektryczna w temperaturze 600°C określana metodą spektroskopii impedancyjnej	2,8 Ωcm

Dla porównania wytworzono materiał anodowy na drodze współstrącania z roztworu wodnego azotanu, zawierającego jony Zr⁴⁺, Y³⁺ oraz Ni²⁺ z użyciem wodorotlenku sodu, przy pH roztworu około 10. Uzyskany żel przemycano wodą destylowaną, ciecz z nad osadu dekantowano, a osad wysuszono. Mieszaniny proszków: ZrO₂ domieszkowany Y₂O₃ w ilości 8% molowych oraz ZrO₂ domieszkowany Y₂O₃ w ilości 8% molowych, zawierający 50% wagowych niklu, po wyprażeniu w piecu silitowym w temperaturze 700°C przez 1 godzinę, sprasowano. Otrzymane pastylki poddano spiekaniu przez 3 godziny w temperaturze 1300°C , po czym poddano je redukcji, w warunkach takich samych, jak podano powyżej.

Wytworzony materiał anodowy poddano identycznym badaniom i uzyskano następujące parametry użytkowe:

porowatość otwarta	50%
współczynnik rozszerzalności termicznej	$12,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$
rezystywność elektryczna	2,5 Ωcm

Tworzywa uzyskane sposobem według wynalazku oraz znanym, przedstawionym powyżej sposobem wykazują lepsze właściwości elektryczne oraz porowatość otwartą i wartość współczynnika rozszerzalności termicznej, bardziej zbliżoną do wartości samego YSZ niż w przypadku materiałów otrzymywanych na drodze konwencjonalnej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania materiału na anody do ogniw paliwowych typu SOFC, polegający na przygotowaniu proszku tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru, **znamienny tym**, że proszek ten wprowadza się do wodnego roztworu azotanu niklu, po czym dodaje się stechiometryczną ilość z kilkuprocentowym nadmiarem w stosunku do Ni(NO₃)₂ kwasu szczawiowego oraz wodny roztwór amoniaku w takiej ilości, aby wartość pH roztworu wynosiła od 2,5 do 3,5, a następnie otrzymany osad, zawierający szczawian niklu, po przemyciu i wysuszeniu poddaje się termicznemu rozkładowi w temperaturze $350 - 450^{\circ}\text{C}$ przez okres 1 - 3 godzin w atmosferze gazu obojętnego, a uzyskany proszek ZrO₂ stabilizowany Y₂O₃ pokryty metalicznym niklem poddaje się mieleniu i spiekaniu w temperaturze $750 - 850^{\circ}\text{C}$ w atmosferze redukcyjnej.

2. Sposób wytwarzania materiału, według zastrz.1, **znamienny tym**, że proces wytrącania osadu prowadzi się w warunkach intensywnego mieszania utrzymując pH roztworu korzystnie na poziomie 3.

