



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013150376/04, 13.11.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.11.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.11.2013

(43) Дата публикации заявки: 20.05.2015 Бюл. № 14

(45) Опубликовано: 20.06.2015 Бюл. № 17

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: CN 101022163 A, 22.08.2007 . US
20100291468 A1, 18.11.2010 . SU 557763 A3,
05.05.1977 . EA 12053 B1, 28.08.2009

Адрес для переписки:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1,
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, Фонд "Национальное
интеллектуальное развитие"

(72) Автор(ы):

КАРАКУЛИНА Олеся Михайловна (RU),
ИСТОМИН Сергей Яковлевич (RU),
КАЗАКОВ Сергей Михайлович (RU),
РОЗОВА Марина Геннадьевна (RU),
АГАРКОВ Дмитрий Александрович (RU),
БРЕДИХИН Сергей Иванович (RU),
АНТИПОВ Евгений Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

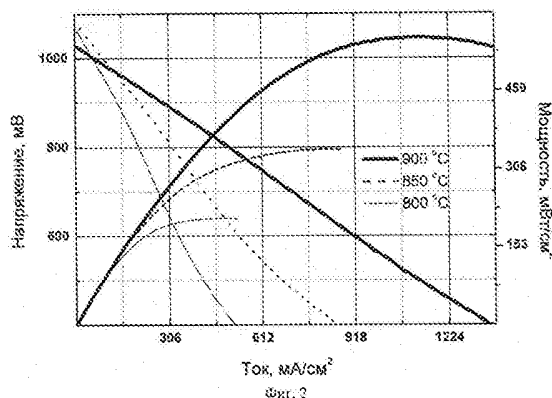
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова" (МГУ)
(RU)

(54) КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к катодному материалу для твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) на основе никельсодержащих перовскитоподобных слоистых оксидов. При этом в качестве перовскитоподобного оксида взято соединение с общей формулой $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4-z}$,

где $0.0 < x < 1.0$; $0.0 < y < 1.0$; $-0.25 \leq z \leq 0.25$. Данный катодный материал обладает одновременно высокой кислород-ионной проводимостью, имеющей значение коэффициента термического расширения (КТР), близкое с КТР электролита ТОТЭ. 1 пр., 2 ил.





FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 553 460** ⁽¹³⁾ **C2**

(51) Int. Cl.

C25B 11/04 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

H01M 4/131 (2010.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2013150376/04, 13.11.2013

(24) Effective date for property rights:
13.11.2013

Priority:

(22) Date of filing: 13.11.2013

(43) Application published: 20.05.2015 Bull. № 14

(45) Date of publication: 20.06.2015 Bull. № 17

Mail address:

119991, Moskva, GSP-1, Leninskie gory, 1,
Moskovskij gosudarstvennyj universitet imeni M.V.
Lomonosova, Fond "Natsional'noe intellektual'noe
razvitie"

(72) Inventor(s):

KARAKULINA Olesja Mikhajlovna (RU),
ISTOMIN Sergej Jakovlevich (RU),
KAZAKOV Sergej Mikhajlovich (RU),
ROZOVA Marina Gennad'evna (RU),
AGARKOV Dmitrij Aleksandrovich (RU),
BREDIKHIN Sergej Ivanovich (RU),
ANTIPOV Evgenij Viktorovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Moskovskij gosudarstvennyj
universitet imeni M.V. Lomonosova" (MGU)
(RU)

(54) CATHODE MATERIALS FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS BASED ON NICKEL-CONTAINING LAYERED PEROVSKITE-LIKE OXIDES

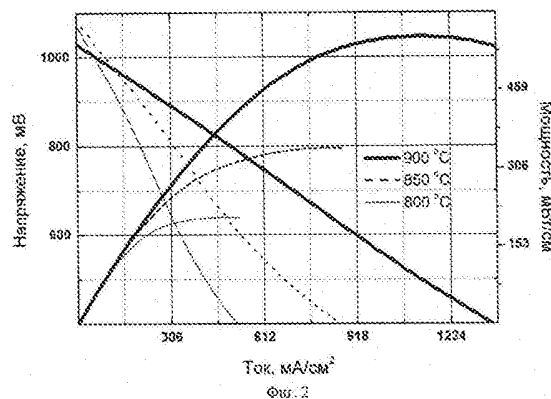
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a cathode material for solid oxide fuel cells (SOFC) based on nickel-containing perovskite-like layered oxides. As perovskite-like oxide, taken is a compound of the general formula $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4-z}$, where $0.0 < x < 1.0$; $0.0 < y < 1.0$; $-0.25 \leq z \leq 0.25$.

EFFECT: cathode material possesses simultaneously high oxygen-ion conductivity, which has the value of the thermal expansion coefficient (TEC), close to TEC of the SOFC electrolyte.

1 ex, 2 dwg



Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к области электротехники, в частности к катодному материалу для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) на основе сложных оксидов 3d-металлов.

5 Уровень техники

Использование высоких рабочих температур (до 1000°C) приводит к быстрой деградации мощностных характеристик ТОТЭ в основном за счет химического взаимодействия между материалами компонентов ТОТЭ. Снижение рабочей температуры ТОТЭ приводит к возрастанию различного рода поляризационных потерь, главным образом связанных с замедлением электродных реакций. Основной вклад в поляризационные потери ТОТЭ вносит катодный материал. Это связано со сложным механизмом реакции восстановления кислорода на нем. Например, понижение рабочей температуры ТОТЭ с 1000°C до 500°C приводит к возрастанию поляризационного сопротивления стандартного катодного материала высокотемпературного ТОТЭ на основе оксида $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM), нанесенного на твердый электролит YSZ, более чем в 2000 раз (A.J. Jacobson Chem. Mater., 22 (2010) 660). Решением проблемы высокого поляризационного сопротивления катодного материала ТОТЭ при снижении рабочей температуры является использование материалов, которые, в отличие от LSM, являются проводниками смешанного типа, т.е. обладают высокой электронной и кислород-ионной проводимостью. К этим материалам относятся сложные оксиды с перовскитоподобной структурой общего состава $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_{3-y}$ и $\text{A}_{2-x}\text{A}'_x\text{BO}_{4+y}$, где А - один из редкоземельных катионов, А' - щелочноземельный катион, В - катион 3d-металла (Fe, Co, Ni и Cu).

Из известных катодных материалов наиболее близким по совокупности существенных признаков и достигаемому техническому результату является катодный материал на основе никельсодержащих слоистых перовскитоподобных оксидов $\text{R}_2\text{NiO}_{4+y}$, R - редкоземельный катион (C.Ferchaud, J.-C. Grenier, Ye Zhang-Steenwinkel, M.M.A. van Tuel, F.P.F. van Berkel, J.-M. Bassat, J. Power Sources, 196 (2011) 1872; S. Nishimoto, S. Takashi, Y. Kameshima, M. Matsuda, M. Miyake. J. Ceram. Soc. Jpn., 119 (2011) 246). Недостатком $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+y}$ является его низкая устойчивость в окислительной атмосфере при рабочих температурах ТОТЭ, тогда как $\text{La}_2\text{NiO}_{4+y}$ и $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+y}$ достаточно легко взаимодействуют с электролитом ТОТЭ (P. Odier, Ch. Allanion, J.M. Bassat. J. Solid State Chem., 153 (2000) 381; F. Mauvy, C. Lalanne, J.-M. Bassat, J.-C. Grenier, H. Zhao, L. Huo, Ph. Stevens. J. Electrochem. Soc., 153 (2006) A1547; A. Montenegro-Hernandez, J. Vega-Castillo, L. Moggi, A. Caneiro. Int. J. Hydrogen Energy, 36 (2011) 15704). Другим близким по совокупности существенных признаков и достигаемому техническому результату является катодный материал на основе никелатов общей формулой $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+y}$ (S.S. Bhoga, A.P. Khandale, B.S. Pahune, Solid State Ionics (2013), DOI: 10.1016/j.ssi.2013.09.041). Главным недостатком данного катодного материала является низкая электропроводность, составляющая 0.39 См/см при 700°C.

Раскрытие изобретения

Задача настоящего изобретения состоит в создании катодного материала, обладающего сбалансированными свойствами. К ним относятся высокая общая и кислород-ионная проводимость, а также КТР, близкий к КТР электролита ТОТЭ.

45 Указанный технический результат достигается тем, что в качестве катодного материала для ТОТЭ на основе никельсодержащих оксидов взяты соединения общей формулой $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{CO}_y\text{O}_{4-z}$, где $0.0 < x < 1.0$; $0.0 < y < 1.0$; $-0.25 \leq z \leq 0.25$. Они представляют собой пример бифункциональных материалов, в кристаллических структурах которых

присутствуют блоки со структурой перовскита, обеспечивающие высокую электронную проводимость, и блоки со структурой каменной соли, ответственные за кислород-ионную проводимость (Фиг.1). В этих материалах возможно проводить целенаправленное варьирование электронной проводимости и КТР за счет варьирования соотношений между катионами Pr и Sr, а также Ni и Co. Так, электропроводность материала $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4.13}$ составляет 43 См/см при 700°C и существенно возрастает при переходе к $\text{Pr}_{1.35}\text{Sr}_{0.65}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3.99}$ до 260 См/см. КТР материалов на воздухе в температурном интервале 150-900°C (13.8-14.1 ppm K⁻¹) близка к КТР электролита на основе GDC (12.5 ppm K⁻¹). Материалы устойчивы в окислительной атмосфере катодных газов при рабочих температурах ТОТЭ. Указанные катодные материалы проявляют электрокаталитическую активность в реакции восстановления кислорода при высоких температурах. Они могут успешно применяться с электролитами на основе допированного иттрием диоксида циркония (YSZ) или допированного иттрием и скандием диоксида циркония (ScYSZ) с дополнительным покрытием (подслоем) на основе допированного гадолинием диоксида церия (GDC), а также непосредственно GDC.

Проведенный анализ уровня техники показал, что заявленная совокупность существенных признаков, изложенная в формуле изобретения, не известна. Следовательно, можно сделать вывод о ее соответствии критерию "новизна".

Для проверки соответствия заявленного изобретения критерию "изобретательский уровень" проведен дополнительный поиск известных в настоящий момент технических решений с целью выявления признаков, совпадающих с отличительными от прототипа признаками заявленного технического решения. В результате установлено, что заявленное техническое решение не следует явным образом из известного уровня техники, что означает, что заявленное изобретение соответствует критерию "изобретательский уровень".

Сущность изобретения поясняется чертежами и примером практической реализации. Краткое описание чертежей (Фигур).

На Фиг.1 представлена кристаллическая структура оксидов $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4-z}$, где $0.0 < x < 1.0$; $0.0 < y < 1.0$; $-0.25 \leq z \leq 0.25$. В структуре присутствуют блоки $(\text{Pr}/\text{Sr})_2\text{O}_2$ со структурой каменной соли и перовскитные блоки, построенные из связанных по вершинам октаэдров $(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}_6$.

На Фиг.2 представлены вольтамперные характеристики модельного ТОТЭ с катодом $\text{Pr}_{1.35}\text{Sr}_{0.65}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3.99}$ для температур при 800, 850 и 900°C и электролитом на основе 10ScYSZ (материал анионного проводника ZrO_2 , допированный 10 мол.% Sc_2O_3 , 1 мол.% Y_2O_3). Удельная мощность при 800°C достигает 210 мВт/см².

Осуществление изобретения

Пример.

Нитратным методом синтеза получен катодный материал состава $\text{Pr}_{1.35}\text{Sr}_{0.65}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3.99}$. Для получения 10 г катодного материала 6.2127 г оксида празеодима Pr_6O_{11} были растворены в 10 мл концентрированной HNO_3 , затем в полученный раствор были последовательно добавлены 2.5940 г карбоната стронция и 2.4676 г гидрокарбоната никеля. После полного растворения компонентов добавлено 20 мл раствора нитрата кобальта, полученного при растворении 2.4676 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5.97\text{H}_2\text{O}$ в воде. В дальнейшем суммарный объем раствора был доведен до 100

мл и добавлено 20.0 г моногидрата лимонной кислоты, а затем при интенсивном перемешивании 0.75 г поливинилового спирта. Полученный прозрачный раствор был нагрет на газовой горелке до полного выкипания воды и образования черного остатка, который был перенесен в алундовый тигель и отожжен при 800°C в течение 12 часов.

5 Конечный отжиг был осуществлен на воздухе при температуре 1000°C в течение 12 часов. Материал кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a=3.7896(2) \text{ \AA}$, $c=12.4466(8) \text{ \AA}$, на воздухе КТР составляет 13.9 ppm K^{-1} (25-900°C), он устойчив в атмосфере кислорода при 900°C, имеет высокую электропроводность при 700°C, составляющую 260 См/см и 280 См/см при 900°C. В
10 качестве электролита в испытуемом модельном ТОТЭ используются диски 10ScYSZ толщиной 250 мкм, с нанесенным на них буферным слоем GDC. В качестве анода используется керметный композит, нанесенный в четыре слоя: 2 слоя состава Ni/10ScYSZ=40/60 вблизи электролита и 2 последующих слоя состава Ni/10ScYSZ=60/40.

15 **Формула изобретения**

Катодный материал для твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) на основе никельсодержащих перовскитоподобных слоистых оксидов, отличающийся тем, что в качестве перовскитоподобного оксида взято соединение с общей формулой $Pr_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Co_yO_{4-z}$, где $0.0 < x < 1.0$; $0.0 < y < 1.0$; $-0.25 \leq z \leq 0.25$.

20

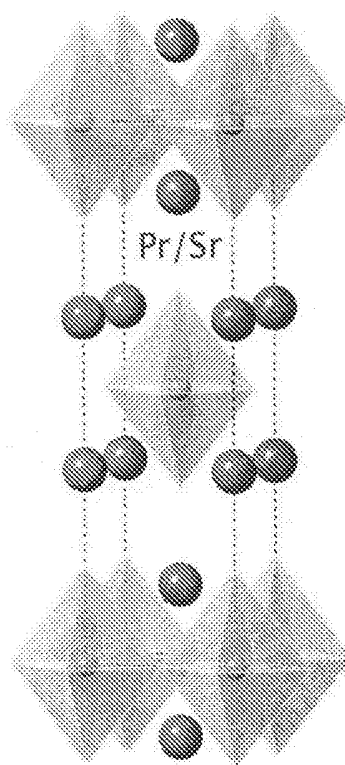
25

30

35

40

45



Фиг. 1