



УКРАЇНА

(19) UA (11) 46865 (13) U
(51) МПК (2009)
H01M 8/04МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ЕЛЕКТРОЛІТУ ДЛЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЦИРКОНІЄВО-КЕРАМІЧНОГО ПАЛИВНОГО ЕЛЕМЕНТА

1

2

(21) u200907038

(22) 06.07.2009

(24) 11.01.2010

(46) 11.01.2010, Бюл.№ 1, 2010 р.

(72) МАКОРДЕЙ ФЕДІР ВАСИЛЬОВИЧ, БАКЛАН
ВАЛЕНТИНА ЮРІЇВНА, КОЛЕСНИКОВА ІРИНА
ПЕТРІВНА, ЩАДНИК НЕЛЛІ МАКСИМІВНА, МИ-
ХАЙЛЕНКО ВОЛОДИМИР ГРИГОРОВИЧ, ВАСИ-
ЛЬЄВ ОЛЕКСАНДР ДМИТРОВИЧ(73) ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМ. І.І.МЕЧНИКОВА(57) Спосіб виготовлення електроліту для високо-
температурного цирконієво-керамічного паливного

елемента, який включає операції: оброблюють початкову цирконієвмісну руду складу: $ZrSiO_4$ (98 %) та Ti, Al, Fe (2 %) гідроксидом натрію, випалюють, потім розчиняють кислотою, який **відрізняється** тим, що розчиняють соляною кислотою, потім додають 5-10 вагових % хлориду ітрію YCl_3 , потім суміш нейтралізують аміаком, відфільтровують гідроксиди, висушують та випалюють при 1000 °С до одержання оксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію, після чого використовують як електроліт високотемпературного цирконієво-керамічного паливного елемента.

Спосіб виготовлення електроліту для високотемпературного цирконієво-керамічного паливного елемента відноситься до високотемпературного електрохімічного обладнання з твердим електролітом, таким як паливний елемент, точніше до способу виготовлення твердого електроліту для цього обладнання.

Обладнання може бути використано в високотемпературних паливних елементах (ВТПЕ), які мають достатньо широкий діапазон використання: від портативних джерел струму (10-500Вт) до автономних стаціонарних електростанцій (1-10МВт). Їх привабливість обумовлена, перш за все, високою ефективністю прямого перетворення хімічної енергії палива в електрику. Батарея ВТПЕ для стаціонарних установок потужністю от 1кВт і вище працює при дуже високих температурах (700-1000°C) і їх відпрацьовані гази можуть використовуватися для приведення в дію газової турбіни, щоб підвищити коефіцієнт корисної дії (ККД) установки. ККД такої гібридної установки може досягати 70 %. В таких ВТПЕ іони кисню проходять скрізь твердий цирконієвий оксид, який використовується в якості електроліту, і при високій температурі реагує з воднем на аноді. Продуктом реакції є вода та вуглецевий газ.

ВТПЕ використовується в стаціонарних та пересувних станціях малої потужності для децентралізованого енергопостачання, для транспортних засобів цивільного та військового призначення, мікроелектронні джерела струму - для комуніка-

ційних засобів (мобільні телефони, комп'ютери, джерела кисню тощо). За оцінками фахівців, крім виробництва енергії на стаціонарних, пересувних та переносних станціях потужністю від часток ват до мегават, вони з надзвичайним успіхом використовуються замість двигунів внутрішнього згоряння в автомобілях, і навіть в літаках, зменшуючи потребу палива ними вчетверо.

Таким чином, паливні елементи є революціонізуючою енергетичною технологією для промисловості, транспорту, комунікацій і побуту. Виробляючи дуже гнучкі види енергії - електрику та тепло - вони проймають усі гілки економіки, і, тим самим, стосуються життя кожної людини. Паливні елементи виробляють енергію без проміжних перетворень і тому здатні задовольнити найвибагливіші вимоги щодо економії паливних ресурсів та стану довкілля. І, між тим, світовий досвід використання паливних джерел електричної та теплової енергії показує, що паливні елементи знижують потребу у паливі втричі і практично не забруднюють довкілля. Крім виробництва енергії стаціонарними, пересувними та переносними (мобільними) джерелами потужністю від часток ват до мегаватт, вони з надзвичайним успіхом використовуються замість двигунів внутрішнього згоряння в автомобілях, зменшуючи потребу палива ними вчетверо, і навіть в літаках. Вітрові та сонячні генератори працюючи у парі з паливними елементами, стають засобами дійсно екологічно чистого і безперервного енергопостачання.

(13) U

(11) 46865

(19) UA

Головною складовою ВТПЕ є цирконієва кераміка. Паливом в залежності від типу елементу можуть бути: водень, метан, пропан, метанол, етанол, оксид вуглецю та інші носії енергії з великим вмістом водню. ВТПЕ можуть споживати різні види органічного палива, такі як природний газ, вугілля, деревина, відходи сільськогосподарського виробництва тощо. Ця гнучкість у виборі палива, здібність працювати безпосередньо із звичайним вуглеводним паливом, майже повна відсутність благородних металів, а також те, що вони генерують не тільки електроенергію, але й високотемпературне тепло, робить їх в останні роки перспективним напрямком розвитку і в цьому важлива перевага ВТПЕ над іншими ПЕ.

Високотемпературний паливний елемент зветься так тому, що при кімнатній температурі матеріал його твердого електроліту ніякі іони не проводить, він виявляється типовим ізолятором. Здібність до провідності у нього виникає при нагріві до високої температури - 800°C.

Ураховуючи природні можливості, саме ВТПЕ є найбільш перспективними для України, яка має найбільші в Європі родовища цирконію. Українські родовища в Дніпропетровській та Донецькій областях є третіми по розмірам у світі і першим в Європі.

ВТПЕ використовує цирконієву кераміку, яка є високотемпературним киснево-іонним провідником. Кераміка діє як твердий електроліт між парою електродів в контакт з повітрям і паливом. Кисень поступає з повітря і іонізується на поверхні розділу кераміка-електрод. Іони кисню дифундують крізь товщу розігрітої цирконієвої кераміки і реагують з паливом на електроді зі сторони палива. Електрони генеруються на цьому електроді і направляються далі крізь зовнішнє навантаження до замикання кола. Початковими продуктами паливних елементів по визначенню є вода, коли паливом є водень, та оксид вуглецю при використанні природного газу. Додатково, з-за того, що робоча температура сучасних керамічних станцій набагато нижча ніж 1000°C, вони зовсім не здатні утворювати шкідливі оксиди азоту.

Двооксид цирконію характеризується унікальним поєднанням різноманітних властивостей: високою міцністю; тріщиностійкістю та зношеностійкістю; термостійкістю; хімічною сталістю та стабільністю; іонною провідністю тощо.

Аналіз науково-технічної інформації по проблемі одержання оксидних матеріалів для високотемпературного цирконієво-керамічного паливного елементу (ЦКПЕ) показав, що ця проблема в світовій практиці вирішується самими різноманітними технологічними методами (роздільно і в комбінаціях), а саме: методом осадження (спів осадження) з розчинів солей; гідротермальним методом; розпилюючим піролізом; золь-гелевим процесом з використанням алкоксидів і промислово випущених прекурсорів; аерозольним методом; методом одержання порошків при обробці вихідних (початкових) матеріалів в факелі полум'я; плазмохімічним методом; лазерним синтезом; хімічними газофазними методами конденсації; механічними методами тощо.

Найбільш ефективним є метод хімічного осадження. Його перевагами серед інших засобів є низька собівартість продукції та можливість одержання порошків заданого складу в промислових масштабах.

Прототипом пропонуємого способу є спосіб отримання оксиду цирконію з цирконієвого концентрату (руди), описаному в "Технологии редких металлов в атомной технике". М.: Атомиздат. - 1974. - 345 с.

Спосіб-прототип полягає в тому, що цирконієвий концентрат (циркон) у вигляді порошку завантажуються в обертаючу піч-барабан, а потім під тиском уприскується попередньо нагрітий 50% розчин NaOH. Обертання барабану забезпечує перемішування суміші. Потім гарячий спек вилується водою при інтенсивному перемішуванні і одержаний осад Na_2SiO_3 розчиняється в сірчаній кислоті - H_2SO_4 .

В пропонуємому способі цирконієвий концентрат розмішується в тигелі, де вже є NaOH, розплавлений в незначній кількості води (1,5:1) і суміш доводиться при 150-160°C до пастоподібного стану і випаляється в муфельній печі дві години при 600°C. Потім пек охолоджується, розминається, вилується гарячою водою і розчиняється в соляній кислоті - HCl, а не в сірчаній, як у прототипі.

Задачею, на рішення якої направлений описуваний спосіб є розробка технології одержання електроліту для високотемпературного цирконієво-керамічного паливного елементу з одержанням нового технічного ефекту - більшої чистоти електроліту, тобто зменшення вмісту шкідливих домішок, та покращення експлуатаційних характеристик, а саме вольт-амперних характеристик.

Перевага пропонуємого способу в тому, що одержуємо більш чистий продукт. Спосіб складається із слідуєчих операцій: розплавлення NaOH в невеликій кількості води, додання циркону і доведення суміші при 150-160°C до пастоподібного стану. Краще очищення здійснюється при розчині осаду в концентрованій соляній кислоті (80-90°C) та осадження з неї оксихлориду цирконію - $\text{ZrOCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Осад ZrOCl_2 розчиняють у воді, додають стабілізатор - хлористий ітрію (2-10 вісових. %), потім цю суміш нейтралізують аміаком, відфільтровують гідроксиди, висушують та випаляють до одержання оксидів цирконію та ітрію. Пропонуємий спосіб запобігає розділенню суміші при осадженні, щоб одержати оксид цирконію, стабілізованого оксидом ітрію. Новина і відміна торкаються частки модифікації оксиду цирконію оксидом ітрію і частки по виготовленню електроліту для високотемпературного паливного елементу.

Іспити описаного способу проводились в проблемній науково-дослідній лабораторії паливних елементів Одеського національного університету ім. І.І. Мечникова та в відділі № 22 інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Федьковича НАН України.

Проведена слідуєча робота:

1. розроблена методика одержання цирконієвого електролітного порошку для ВТПЕ з оксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію, досліджені його фізико-хімічні властивості;

2. виготовлені твердооксидні електроліти ВТПЕ на основі складних оксидів;

3. розроблені способи виготовлення анодів ВТПЕ на основі оксиду нікелю та оксиду цирконію;

4. виготовили катод на основі перовскиту $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$

5. розроблені конструкції для досліджень електродів ВТПЕ.

Дослідження по виготовленню ВТПЕ проводились трьома шляхами:

одночасне пресування порошку електроліту з двооксиду цирконію, стабілізованого 5-10 вісових % двооксиду ітрію, як електролітної мембрани ВТПЕ, та катодних і анодних шарів з послідовним спіканням;

на виготовлений анод товщиною в 1-3мм на пресується, і припікається порошок електроліту або напіляється, а потім на нього наноситься гель катоду методом трафаретного друку з послідовним спіканням (анод виконує функцію носія всього керамічного ПЕ);

на електролітну плівку (10-20мк) за допомогою електронно-променевого напilenня осаджуються шари аноду та катоду.

Приклад здійснення пропонуємого способу.

Технологія одержання твердого електроліту методом хімічного осадження складалась із декількох стадій-операцій:

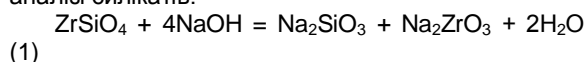
- одержання хлористого цирконію ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) - (лужний віджиг, водне лужіння, кислотне вскриття) із руди;

- сумісне осадження гелеподібних гідроксидів цирконію і ітрію в результаті взаємодії хлориду цирконію та хлориду ітрію з водним розчином аміаку (10 віс. % NH_4OH);

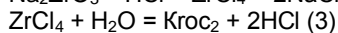
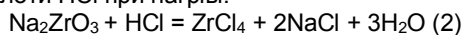
- дегідроксилізація (вилучення OH груп) шляхом нагріву до температури 120-350°C;

- кристалізація $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ при температурі 400-1000°C

Хлористий цирконіл ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) отримали за допомогою методів, які використовуються при аналізі силікатів.

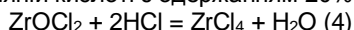


Одержаний силікат натрію вимивали гарячою водою і доводили рН до 7,0. Цирконат натрію (Na_2ZrO_3) розчиняли в 20%-ному розчині соляної кислоти HCl при нагріві.



Перекристалізація хлористого цирконіла проходить при температурі 10-15°C та постійному перемішуванні. Індивідуальність одержаної сполуки - $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ доказана методом РФА.

Стабілізацію діоксида цирконію проводили оксидом ітрію, для цього $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ розчиняли в соляній кислоті з одержанням 20%-ного розчину.



Розраховану кількість оксиду ітрію (5-10 віс. %) також розчиняли в соляній кислоті з одержанням 20%-ного розчину.



При взаємодії хлоридів ітрію і цирконію з аміаком (10% розчином) утворювались желеподібні осадки гідроксидів цирконію і ітрію.

Одержання порошків цирконієвого електроліту проводили при постійному контролі рН середовища: рН осадження гідроксиду цирконію складає 2,0, а рН осадження стабілізатору - 7,0. Тому сумісне осадження гідроксидів проводили при чіткому постійному контролі рН середовища, яка складала рН = 7,0 при постійному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки.

Відомо, що розмір кристалічних часток ZrO_2 закладається вже в гелеутворюючому осаді гідроксида цирконію, а також в процесі сушіння осаду і дегідроксилізації гідроксида цирконію, коли внаслідок синерезиса виникають найбільш жорсткі агломерати, які перетворюються згодом у крупні кристалічні частки. Тому на протязі технологічного процесу здійснювався контроль проміжних продуктів методом (РФА), щоб дослідити їх поведінку при випалюванні від кімнатної температури до 1000°C.

Встановлено, що при температурі 120-350°C проходить перетворення гідроксиду цирконію Zr(OH)_2 в аморфний оксид цирконію ZrO_2 , при температурі 400°C утворюється моноклінна фаза ZrC_2 , при 400-800°C проходить кристалізація $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, перехід з моноклінної модифікації в тетрагональну - при 1000-1200°C.

Загальними признаками прототипу та пропонуваного способу є - спосіб виготовлення електроліту для високотемпературного цирконієво-керамічного паливного елементу, включаючи операції: оброблюють початкову цирконієвоміщуючу руду ZrSiO_4 (98%) та Ti, Al, Fe (2%) гідроксидом натрію, випалюють, потім розчиняють кислотою.

Відмітними признаками пропонуваного способу від прототипу є те, що початкову цирконієвоміщуючу руду ZrSiO_4 (98%) та Ti, Al, Fe (2%) розчиняють соляною кислотою замість сірчаної, потім додають 10 вісових % YCl_3 , потім суміш нейтралізують аміаком, відфільтровують гідроксида, висушують та випалюють при 1000°C до одержання оксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію, після чого використовують в якості електроліту високотемпературного цирконієво-керамічного паливного елементу.

Зразки порошку двооксиду цирконію, стабілізованого двооксидом ітрію та електроліту на його основі, катоду та аноду досліджувалися на аналітичному обладнанні, наявному в інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України (електронні мікроскопи, х-променеві дифрактометри, стенд для випробування паливних елементів тощо), на можливість використання їх у зразках високотемпературних керамічних паливних елементів з подальшим впровадженням у виробництво.

Одержані технічні характеристики паливного елементу з пропонуванним способом виготовлення електроліту приведені в таблиці.

Таблиця

Залежність технічних характеристик (щільності струму, mA/cm^2) високотемпературного цирконієво-керамічного паливного елемента від складу електроліту при температурі 800°C , подачі палива $0,25\text{л}/\text{годину}$ і окислювача $1,5\text{л}/\text{хвилину}$ і напрузі $0,5\text{В}$

Пропоновані електроліти	Щільність струму, mA/cm^2
$\text{ZrOCl}_2 + 2\% \text{YCl}_3$	141
$\text{ZrOCl}_2 + 5\% \text{YCl}_3$	160
$\text{ZrOCl}_2 + 7\% \text{YCl}_3$	172
$\text{ZrOCl}_2 + 10\% \text{YCl}_3$	162
$\text{ZrOCl}_2 + 13\% \text{YCl}_3$	143
Електроліт по прототипу	28

Як видно з таблиці, оптимальною добавкою є 5-10% хлориду ітрію. Пропонований спосіб в порівнянні з прототипом забезпечує багатократне збі-

льшення технічних характеристик паливного елемента.