

(19)



(10) **LT 6354 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **6354**

(51) Int. Cl. (2016.01): **C23C 22/00**

(21) Paraiškos numeris: **2015 013**

(22) Paraiškos padavimo data: **2015-03-12**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2016-09-26**

(45) Patent paskelbimo data: **2017-01-25**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(72) Išradėjas:

Giedrius LAUKAITIS, LT
Kristina BOČKUTĖ, LT
Igoris PROSYČEVAS, LT

(73) Patent savininkas:

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS, K. Donelaičio g. 73, 44249
Kaunas, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

Otilija KLIMAITIENĖ, AAA Law, J. Jasinskio g. 16A, LT-03163 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Jonams laidų ir katalitiškai aktyvi membrana ir jos formavimo būdas

(57) Referatas:

Išradimas skirtas elektrochemiškai anoduoto aliuminio oksido membranų, prisotintų LaNbO_4 ir Ni medžiagomis, formavimui. Tokios membranos yra skirtos elektrinių ir katalitinių savybių pagerinimui katalitiniuose įrenginiuose naudojančius anodines struktūras. Šios membranos yra formuojamos dvilaispiniu anodavimo režimu, o prisotinimas LaNbO_4 priemaišomis vyksta naudojant slėgių skirtumą tarp membranos viršutinės ir apatinės pusės bei lašinant LaNbO_4 tirpalą ant viršutinės membranos pusės, Ni priemaišomis – membraną pamerkiant į vonelę su NiSO_4 ar NiCl_2 sočiaisiais tirpalais ir išlaikant tirpale tam tikrą laiką. Gaunamos membranos yra laidžios protonams ir katalitiškai aktyvios, bei turi ženkliai padidintą aktyvų paviršiaus plotą elektrocheminių įrenginių anoduose.

TECHNIKOS SRITIS

Išradimas yra priskiriamas elektrocheminių įrenginių anodų sričiai, o tiksliau yra susijęs su elektrocheminiu anodinio aliuminio oksido membranos gamybos būdu ir tokia membrana.

TECHNIKOS LYGIS

Prisotinant anoduotų membranų porų kanalus aktyviomis priemaišinėmis medžiagomis galima keisti elektrines ir katalitines membranų savybes. Šios savybės keičiamos norint padidinti aktyvų paviršiaus plotą elektrocheminių įrenginių anoduose.

Šiuo metu pasaulyje egzistuojantys pagrindiniai kuro elementų anodų formavimo būdai:

Aerozolių (purškimo) pirolizė. Šis būdas nereikalauja vakuumo, yra paprastas, greitas, pigus, galima suformuoti didelių matmenų anodus, todėl yra plačiai taikomas formuojant anodines medžiagas. Naudojant šį būdą, pradinės medžiagos junginys elektrostatiniu, ultragarso, pneumatiniu būdu paverčiamas aerozoliu ir yra purškiamas ant karšto padėklo, kur išgaruoja tirpiklis ir skyla pradiniai junginiai, susidarant kietajam anodo sluoksniui. Pagrindinis šio būdo trūkumas yra tai, kad purškiamas junginys pasiskirto netolygiai ir tai gali turėti įtakos elektrinėms anodo savybėms [1, 2].

Šilkografijos ir įdeginimo būdas. Paprasta ir ekonomiškai plačiai naudojama anodų formavimo technologija. Pradinės medžiagos ir cheminių rišiklių junginys yra pernešamas ant padėklo specialiais tinkleliais, išdžiovinamas ir įdeginamas, kad susidarytų kietasis kristalinis anodas. Šilkografijoje naudojami riškiai tam tikrais atvejais gali keisti suformuotų anodų savybes. Pagrindinis šios technologijos trūkumas yra tai, kad gaminamo anodo storis negali būti mažesnis negu 10 μm, todėl nėra tinkamas naudoti gaminant mažų dimensių anodus [3].

Uždengimo būdas. Anodas su plastifikatoriais ir riškiais formuojamas ant laikino padėklo ir danga yra formuojama užtepimo būdu. Norimas dangos storis gaunamas dangos perteklių pašalinant specializuota mentele. Ilgas proceso laikas, ilgas plastifikatorių ir rišiklių džiuvimo laikas, žemas mechaninis atsparumas yra

pagrindiniai šio būdo trūkumai [4, 5, 6].

Kietosios fazės sintezė. Anodo pradinės medžiagos yra sumalamos iki norimo grūdelių dydžio, sumaišomos tarpusavyje ir įdeginamos. Pagrindiniai šios technologijos trūkumai yra žemas medžiagų grynumas, homogeniškumas ir netiksli stochiometrija [7].

Zolių gelių būdas. Zolių-gelių būde pradinėmis medžiagomis dažniausiai naudojami alkoksidaai ar kiti junginiai, kuriems būdingos polikondensacijos ir polimerizacijos reakcijos. Pradinių medžiagų tirpale sudaromos sąlygos polikondensacijos/polimerizacijos procesams vykti, taip paprastas tirpalas paverčiamas zoliu. Zolis yra koloidinė kietųjų dalelių suspensija skystyje, kuri nesudaro ištisinės struktūros tirpale, o yra tolygiai pasiskirsčiusi tirpiklyje. Dalelėms jungiantis susidaro trimatis tinklas, kuris didina klampą tol, kol zolis virsta į gelį. Išdžiovinus ir įdeginus gelį yra gaunamas anodas. Galutinio produkto savybės (keramikos, kompozitų) priklauso nuo sudėtinių dalių, kurios savo ruožtu turi įtakos formavimo technologijai. Šis būdas leidžia gauti nano dydžio elementus. Pagrindinis šio būdo trūkumas yra didelė rišiklių ir plastifikatorių priemaišų koncentracija, dėl ko yra sunku kontroliuoti anodų stochiometriją ir elementinę sudėtį [8].

Be šių būdų taip pat yra ir kiti anodų formavimo būdai: tirpalų pirolizė, anodo formavimo iš skystos fazės būdas, atmosferinis plazmos purškimas, membranų cheminis ir fizinis formavimas iš garų fazės, žemo slėgio metalo lydinio įpurškimo būdas ir kt. [9, 10, 11, 12, 13, 14]. Šie būdai yra mažai tyrinėti arba neefektyvūs/neekonomiški.

JAV patentinėje paraiškoje Nr. 13/845,514 yra aprašomas anodinio aliuminio oksido nanoporėtos membranos, su į ją integruotais mikrokanalais gamybos būdas. Minėtos membranos formavimas apima dvilaispį anodavimą, membranos selektyvų ėsdinimą ir aliuminio atramų pritvirtinimą prie minėtos membranos. Šiuo būdu yra gaunami mikrokanalai, pagerinantys membranos mechaninį stabilumą ir leidžiantis sumažinti membranos storį iki nanometrų vertės. Tačiau minėtos membranos nėra prisotintos katalitinėmis ir protoninio laidumo medžiagomis, dėl ko neturi katalitinių ir protoninio laidumo savybių.

Mokslinėje literatūroje [15] taip pat yra aprašomas anodinio aliuminio oksido membranų formavimo būdas dvilaispnio elektrocheminio ėsdinimo režimo pagrindu,

tačiau yra atskleidžiamas tik katalitinio sluoksnio gavimas, o ne viso anodo.

IŠRADIMO ESMĖ

Šio išradimo tikslas – pasiūlyti naują technologinį sprendimą, siekiant pagerinti elektrines ir katalitines membranų (anodų) savybes. Tai yra pasiekama membranas gaminant dvilaipsniu anodavimo režimu ir prisotinant jas jonams laidžiomis bei katalitines savybes gerinančiomis medžiagomis.

BRĖŽINIŲ FIGŪRŲ APRAŠYMAS

Toliau išradimas bus aprašytas su nuoroda į jį paaiškinančius brėžinius, kuriuose:

Fig. 1. yra pavaizduota membranų formavimo eigos principinė schema.

Fig. 2. yra pavaizduota neprisotinta membrana, tik LaNbO_4 prisotinta membrana ir LaNbO_4 ir Ni dariniais prisotintos membranos schema.

Išradimo realizavimo aprašymas

Figūroje 1 yra pavaizduota membranų formavimo eigos principinė schema, kurioje pirmame žingsnyje (1) anodinio aliuminio oksido (AAO) membranų (6) formavimui yra naudojamas dvilaipsnis elektrocheminio anodavimo režimas. Aliuminio padėklai mechaniškai nupoliruojami ir 3 val. atkaitinami $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ azoto dujų aplinkoje (dujų greitis 30 ml/min), norint išvengti liekamųjų įtempių aliuminio padėkluose. Aliuminio padėklai nuriebalinami acetone ir etanolyje, išdžiovinami sauso oro srautu. Padėklai patalpinami į įprastinę anodavimo vonelę. Atstumas tarp elektrodų turi būti 40 mm , Pt elektrodo plotas – dvigubai didesnis negu anoduojamo aliuminio padėklo. Pirmasis anodavimo režimas atliekamas (2) 2 valandas, naudojant 60 V įtampą, $0,3\text{ M}$ oksalo rūgšties elektrolitą. Gautas aliuminio oksidas pašalinamas nuo aliuminio padėklo $6\text{ wt\%}$ fosforo rūgšties ir $1,8\text{ wt\%}$ chromo rūgšties tirpalu, membraną jame

laikant 60 °C temperatūroje 120 minučių. Antras anodavimo režimas atliekamas 24 valandas naudojant 60 V įtampą tarp elektrodų, 0,3 M oksalo rūgšties elektrolitą. Elektrolitas yra maišomas mechanine maišykle arba paduodamas suspausto oro srautas į vonelės apačią (dugną).

Toliau, yra vykdomas prisotinimas (3) LaNbO_4 tirpalu, suformuojant LaNbO_4 sluoksnį (8) ant aliuminio oksido membranų (6) porų kanalų (7) sienų, naudojant slėgių skirtumą tarp membranos viršutinės ir apatinės pusės bei lašinant LaNbO_4 tirpalą ant viršutinės membranos (6) pusės. LaNbO_4 tirpalas yra gaminamas pirolizės būdu iš etanolio pirmtakų. Pirmtakų tirpalai ruošiami iš $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ – 7,31 g + 7 ml etanolio ir niobio pentachlorido NbCl_5 – 4,57 g + 6 ml etanolio. Tirpalai yra sumaišomi ir paruošiamas 50 ml tūrio bendras tirpalas. pH reguliuojamas amonio hidroksido NH_4OH (25 %) ir HNO_3 (65 %) tirpalu, siekiant išvengti nuosėdų susidarymo.

Jonams laidžios medžiagos prisotinimo kiekis priklauso nuo suformuotos aliuminio oksido membranos (6) absorbcinės talpos ir dažniausiai yra apie 50 – 60 ml/cm³. LaNbO_4 prisotinta membrana yra iškaitinama mufelinėje krosnyje vieną valandą 400 °C temperatūroje ir ataušinama iki kambario temperatūros. Norint prisotinti (4) membranos porų kanalus katalitines savybes gerinančiomis priemaišomis, membrana pamerkiama į vonelę su NiSO_4 ar NiCl_2 sočiaisiais tirpalais ir išlaikoma joje 1 valandą. Išimta membrana išdžiovinama. Membrana (6) vėl kaitinama mufelinėje krosnyje 400 °C temperatūroje vieną valandą, paskui 800 °C temperatūroje vieną valandą. Tokiu būdu membranos porų kanaluose yra suformuojama dvisluoksnė danga (9): protonams laidus LaNbO_4 sluoksnis ir katalitiškai aktyvus Ni – NiO junginių sluoksnis per visą membranos porų kanalų tūrį (Fig. 2). Taip gaunami tiesūs membranos (6) kanalai (7) yra apie 50 - 70 nm skersmens ir iki apie 250 μm ilgio.

Kartojant (5) technologinės sekos trečią ir ketvirtą žingsnius (3, 4), galima pasiekti norimą porų skersmenį ir dujų pralaidumą. Porų skersmuo ir dujų pralaidumas mažėja didinant žingsnių skaičių.

Cituojuama Literatūra:

[1] B. W. Kwon, C. Ellefson, J. Breit, J. Kim, M. G. Norton, S. Ha, Molybdenum dioxide-based anode for solid oxide fuel cell applications, Journal of Power Sources,

2013, (243), p. 203-210.

[2] X. Li, Ch. Wang, Engineering nanostructured anodes *via* electrostatic spray deposition for high performance lithium ion battery application, *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, (1), p. 165-182.

[3] M.R. Somalu, V. Yufit, N.P. Brandon, The effect of solids loading on the screen-printing and properties of nickel/scandia-stabilized-zirconia anodes for solid oxide fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, (38) p. 9500-9510.

[4] J. Myung, T. Shin, S.-D. Kim, H.-G. Park, J. Moon, S.-H. Hyun, Optimization of Ni–zirconia based anode support for robust and high-performance $5 \times 5 \text{ cm}^2$ sized SOFC via tape-casting/co-firing technique and nano-structured anode, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, (40), p. 2792-2799.

[5] J. Gurauskis, C. Baudín, A.J. Sánchez-Herencia, Tape casting of Y-TZP with low binder content, *Ceramics International*, 2007, (33), p. 1099-1103.

[6] H. Huang, J. Lin, Y. Wang, S. Wang, C. Xia, C. Chen, Facile one-step forming of NiO and yttrium-stabilized zirconia composite anodes with straight open pores for planar solid oxide fuel cell using phase-inversion tape casting method, *Journal of Power Sources*, 2015, (274), p. 1114-1117.

[7] G. Abbas, R. Raza, M. A. Khan, I. Ahmad, M. A. Chaudhry, T. A. Sherazi, M. Mohsin, M. Ahmad, B. Zhu, Synthesize and characterization of nanocomposite anodes for low temperature solid oxide fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, (40), p. 891-897.

[8] S.-A. Hong, S. W. Nam, Application of sol-gel techniques in fabrication of fuel cells, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2006, (159), p. 79-84.

[9] Y Bai, J. Liu, H. Gao, C. Jin, Dip coating technique in fabrication of cone-shaped anode-supported solid oxide fuel cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, (480), p. 554-557.

[10] X. Xi, H. Abe, M. Naito, Effect of composition on microstructure and polarization resistance of solid oxide fuel cell anode Ni-YSZ composites made by co-precipitation, *Ceramics International*, 2014, (40), p. 16549-16555.

[11] Y.-C. Yang, Y.-C. Chen, Influences of the processes on the microstructures and properties of the plasma sprayed IT-SOFC anode, *Journal of the*

European Ceramic Society, 2011, (31), p. 3109-3118.

[12] H. T. Kim, H.-I. Joh, S. H. Moon, Improved performance of PtRu/C prepared by selective deposition of Ru on Pt as an anode for a polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 2010, (195), p. 1352-1358.

[13] S. K. Natarajan, J. Hamelin, High-performance anode for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells by multiple-layer Pt sputter deposition, *Journal of Power Sources*, 2010, (22), p. 7574-7577.

[14] J. Xiao, W. Cai, J. Liu, M. Liu, A novel low-pressure injection molding technique for fabricating anode supported solid oxide fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, (39), p. 5105-5112.

[15] Loïc Assaud, Evans Monyoncho, Kristina Pitzschel, Anis Allagui, Matthieu Petit, Margrit Hanbücken, Elena A Baranova, Lionel Santinacci, 3D-nanoarchitected Pd/Ni catalysts prepared by atomic layer deposition for the electrooxidation of formic acid, *Beilstein J Nanotechnol* 2014 12;5:162-72. Epub 2014 Feb 12.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Elektrocheminis anodinio aliuminio oksido membranų formavimo būdas naudojant dvilaispį anodavimą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad papildomai apima daugiasluoksnės dangos suformavimo ant anodinio aliuminio oksido membranos porų kanalų paviršių žingsnį, kur pirmas sluoksnis yra protonų laidumą pagerinantis sluoksnis, o antras sluoksnis yra katalitiškai aktyvių junginių sluoksnis.

2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad dvisluoksnės dangos suformavimas apima žingsnius:

a) aliuminio oksido membranų porų kanalų prisotinimą protonų laidumą pagerinančios medžiagos LaNbO_4 tirpalu;

b) LaNbO_4 prisotintos membranos iškaitinimą $400\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 1 valandą ir ataušinimą iki kambario temperatūros;

c) membranos patalpinimą į vonelę su su katalitiškai aktyviais NiSO_4 ar NiCl_2 sočiais tirpalais ir išlaikymą joje 1 valandą;

d) membranos džiovinimą;

e) membranos pakartotiną kaitinimą $400\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje vieną valandą, paskui $800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje vieną valandą.

3. Būdas pagal 1 arba 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad aliuminio oksido membranų porų kanalų prisotinimas LaNbO_4 tirpalu yra atliekamas naudojant slėgių skirtumą tarp membranos viršutinės ir apatinės pusės bei lašinant LaNbO_4 tirpalą ant viršutinės membranos pusės.

4. Membrana, pagaminta būdu pagal bet kurį iš 1 - 3 punktų.

5. Membrana, pagal 4 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad tiesūs membranos kanalai yra apie 50-70 nm skersmens ir iki apie 250 μm ilgio.

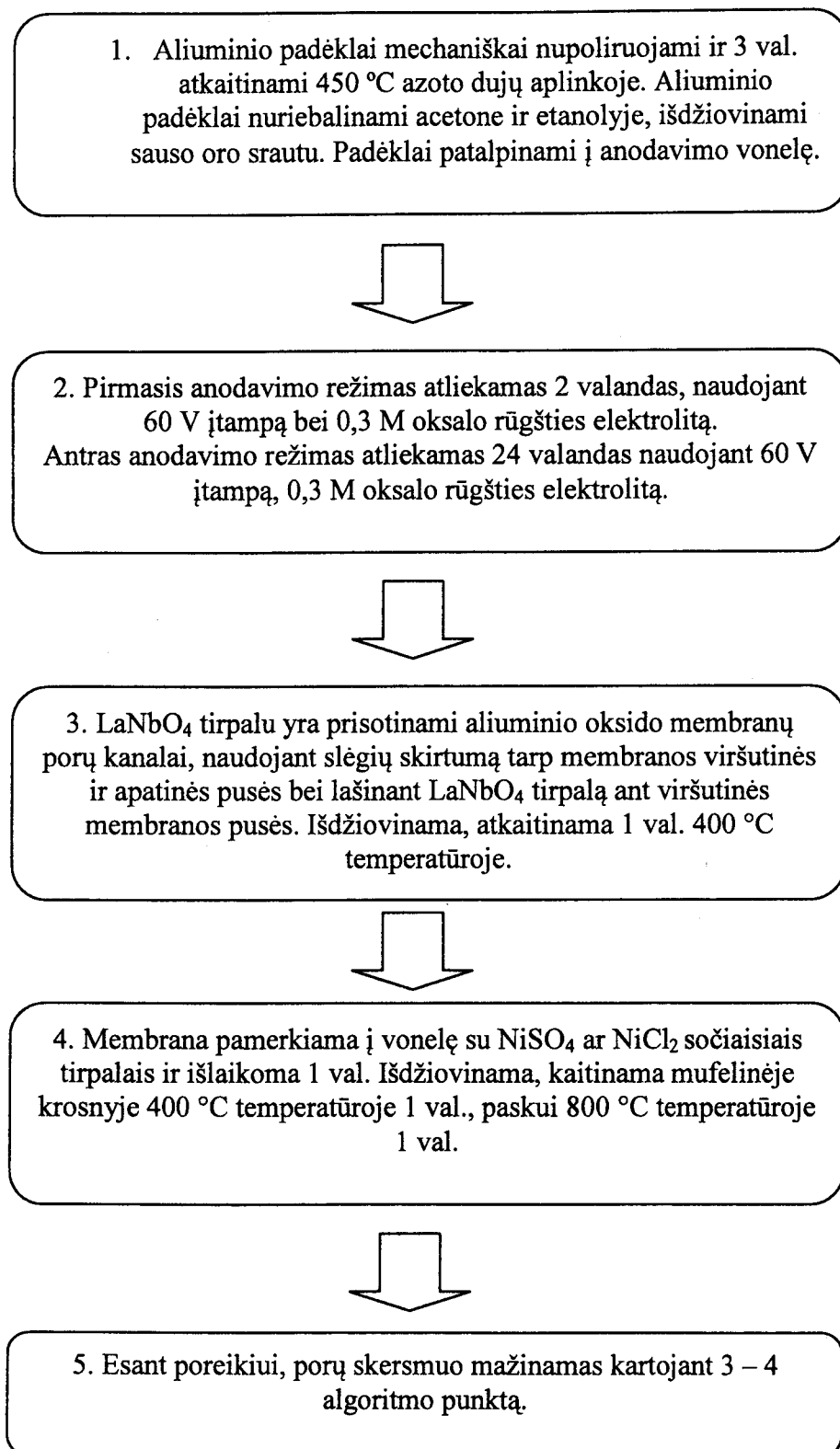


Fig. 1. Patentuojamo proceso eiga

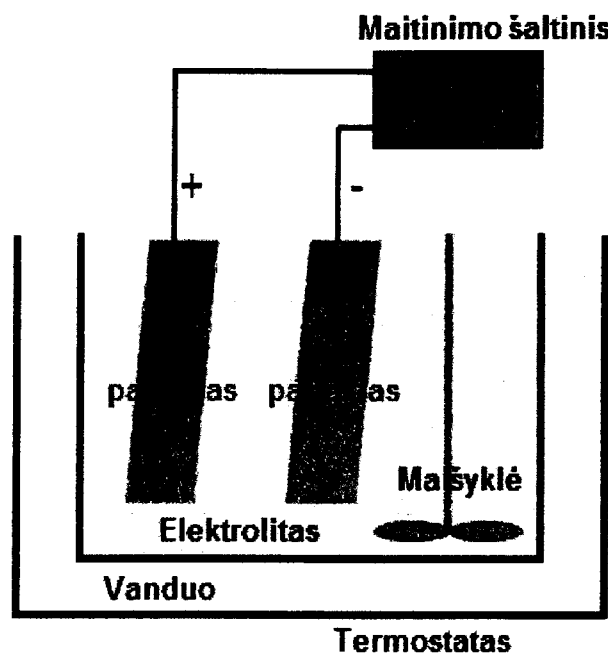


Fig. 2. Anodavimo vonelės schema

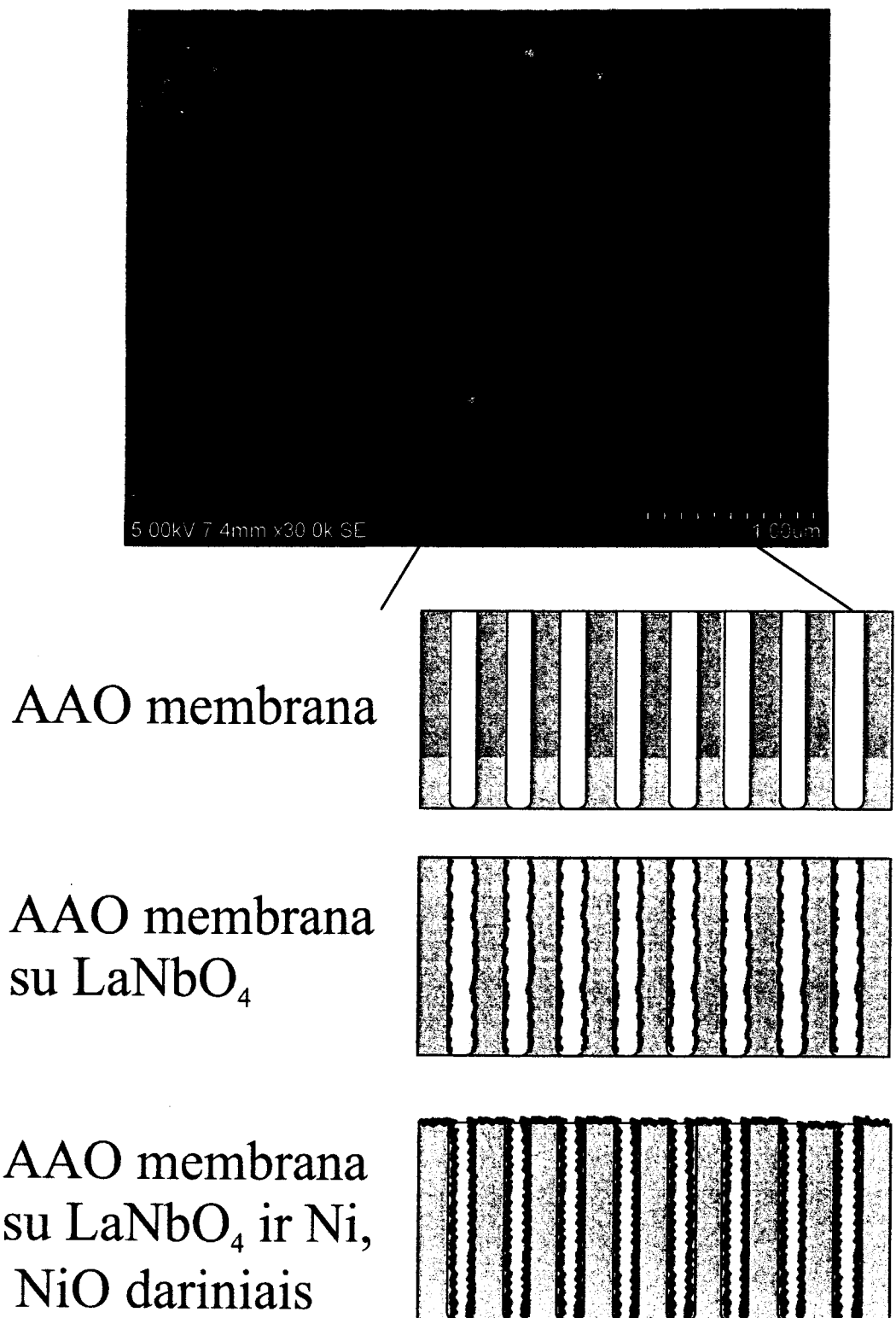


Fig. 3. LaNbO_4 ir Ni dariniais prisotintos membranos schema