



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01158**

(22) Data de depozit: **15.11.2011**

(41) Data publicării cererii:
30.08.2013 BOPI nr. **8/2013**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU INGINERIE ELECTRICĂ ICPE - CA, SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **VELCIU GEORGETA, STR. MALCOCI N. 21, BL.40, SC.5, ET.1, AP.56, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **PREDA MARIA, STR. PARTITURII NR. 8, BL. 62, SC. B, AP. 5, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MELINESCU ALINA, STR. ALUNIȘULUI NR. 4, BL. 11A, SC. A, AP. 12, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **RIMBU GIMI AURELIAN, BD. DECEBAL NR. 17, BL. S16, SC. 2, AP. 24, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DUMITRU ALINA, STR. CIUREA NR. 5, BL. L19, SC. 5, AP. 135, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **MATERIAL DE TIP PEROVSKIT, PENTRU CATODUL PILEI DE COMBUSTIE, CU ELECTROLIT SOLID DE TEMPERATURĂ MEDIE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție ceramică, utilizată pentru catodul pilei de combustie, cu electrolit solid de temperatură medie. Compoziția conform invenției este

constituită, în părți de greutate, din 35...38% La₂O₃, 28...32% SrCO₃ și 31...34% MnO₃.

Revendicări: 1
Figuri: 1



**Material de tip perovskit pentru catodul pilei de combustie
cu electrolit solid de temperatura medie**

Inventia se refera la un material ceramic de tip perovskit, utilizat pentru realizarea unui catod intr-o pila de combustie cu electrolit solid de temperatura medie (650-800°C).

Initial s-au dezvoltat pilele de combustie cu electrolit solid la temperatura ridicata (1000°C), dar la aceste sisteme au aparut o serie de probleme legate de materialele necesare realizarii componentelor pilei, electrozii si electrolitul. Problemele aparute sunt in mare parte asociate cu temperatura de lucru ridicata (1000°C) [1,2]. De aceea, se cerceteaza si se dezvolta pile de combustie de temperatura medie 650-800°C. Reducerea temperaturii de operare a pilelor de combustie prezinta unele avantaje cum ar fi, utilizarea unor materiale mai ieftine, care sa permita cresterea duratei de viata a pilelor de combustie. In acest context sunt cercetate o serie de materiale ceramice [3-7].

Prezenta inventie rezolva dezavantajele de mai sus prin realizarea unui material de tip perovskit pentru catodul unei pile de combustie de temperatura medie (650-800°C).

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in realizarea unui material ceramic cu structura de faza de tip perovskit de tip ABO₃.

Utilizarea compozitiei de material ceramic conform inventiei prezinta o serie de avantaje in raport cu materialele ceramice pentru catozii de temperatura ridicata :

- temperatura scazuta de sinterizare a materialului ;
- temperatura la care materialul are proprietati electroconductoare este scazuta (650-800°C) ;
- fluxul tehnologic de realizare a materialului ceramic este usor de realizat

Expunerea inventiei se face asa cum este ea revendicata.

Urmatorul exemplu ilustreaza inventia.

Exemplu :

Compozitia materialului ceramic face parte din sistemul manganit de lantan dopat cu strontiu La_{1-x}Sr_xMnO₃ unde x= 0,45 si este redata in tabelul 1.

Tabelul 1

Component	Parti in greutate
La ₂ O ₃	35-38
SrCO ₃	28-32
MnO ₃	31-34

Materialul ceramic pentru catozi a fost realizat prin reactii in stare solida si aliere mecanica, succesiunea operatiilor fiind urmatoarea :

- Dozarea materiilor prime

Materiile prime utilizate au fost, La₂O₃, SrCO₃, provenienta Fluka si MnO₃ provenienta Merck, acestea s-au cantarite la o balanta analitica cu o eroare de ± 10⁻⁴ g.

- Omogenizarea materiilor prime

Omogenizarea materiilor prime se realizeaza in mediu de alcool etilic prin aliere mecanica.

- Alierea mecanica se realizeaza intr-o moara planetara, in incinte cu bile din oxid

de zirconiu. Raportul dintre incarcatura de materii prime si incarcatura de bile a morii este de 1:1-1,2. Raportul intre cantitatea de material si cantitatea de alcool etilic este de 1:1,5 - 2.

Timpul de aliere mecanica a fost stabilit in functie de granulatia pe care dorim sa o obtinem. Durata de macinare a fost de 10-15 ore, dimensiunea finala a particulelor fiind sub 25 μ m.

- Uscarea amestecului de material ceramic

Dupa terminarea operatiei de macinare amestecul realizat este uscat in scopul eliminarii alcoolului etilic. Uscarea se realizeaza intr-o etuva la o temperatura de 60 - 105 $^{\circ}$ C, cu o durata de palier de 4 ore.

- Granularea materialului ceramic

Materialul ceramic aglomerat, sitat pe site de 80-150 μ m este granulat prin amestecarea cu 3-5% solutie de alcool polivinilic.

Amestecul bine omogenizat este separat in doua fractiuni pe site de 250 si 500 μ m in raport de 1:1.

- Bricetarea materialului ceramic

Bricetarea este o operatie intermediara de presare a materialului realizat, necesara pentru calcinarea acestuia, care se realizeaza in matrite cu forma de cilindru, cu dimensiunile: \varnothing 30 x 2-3 mm. Operatia se realizeaza prin presare la 20 N/mm 2 .

- Calcinarea materialului ceramic

Calcinarea este un tratament termic controlat care se realizeaza la 950 $^{\circ}$ C, cu un palier de 4 ore la temperatura maxima.

Calcinarea are ca scop formarea structurii preliminare de tip perovskit a materialului de catod.

- Macinarea materialului ceramic

Macinarea materialului ceramic pentru catozi se realizeaza in incinte si bile de zirconiu pe o moara planetara, timp de 10 ore. Macinarea este umeda, in prezenta de alcool etilic. Raportul de incarcare intre cantitatea de material si bile este de 1:1-2, iar raportul de incarcare material si alcool etilic este de 1: 2.

- Uscarea materialului ceramic

Materialul ceramic pentru catozi, obtinut prin macinare este uscat intr-o etuva pentru inlaturarea alcoolului etilic, timp de 2-3 ore la temperatura de 60- 90 $^{\circ}$ C. Materialul aglomerat s-a sitat pe site 80-150 μ m, obtinandu-se o pulbere semifabricat.

Din pulberea de material ceramic au fost procesate epruvete ceramice sub forma de disc cu \varnothing = 10mm.

- Sinterizarea epruvetelor de material s-a realizat in aer, cu viteza de 4 $^{\circ}$ C/min la temperatura de 1100 $^{\circ}$ C, timp de 4 ore la temperatura finala.

Materialul ceramic sinterizat a fost caracterizat din punct de vedere structural, fizic, termic si electric.

Analizele de difractie de raze X (fig.1), au evidentiat pentru materialul de tip catod realizarea structurii de faza de tip perovskit cu simetrie hexagonal-romboedrica, cu un grad de cristalizare pronuntat datorita continutului ridicat de dopant (x=0,45).

In tabelul 2 sunt prezentate valorile caracteristicilor fizice, termice si electrice.

Tabel 2

Caracteristica	U/M	Valoare
Densitate aparenta	g/cm^3	2,9
Porozitate aparenta	%	35,7
Coeficient de dilatare termica, la 800°C	$\times 10^{-6} / ^{\circ}\text{C}$	10,6
Conductivitate electrica	S/m	73,5

Inventia prezinta urmatoarele avantaje :

- tehnologie simpla de realizare
- porozitate aparenta mare, specifica catozilor utilizati intr-o pila de combustie de temperatura medie
- conductivitate electrica ridicata, specifica materialelor electroconductoare.

REVENDICARI

1. Compozitie de material ceramic pentru catozi de pila de combustie cu electrolit solid de temperatura medie ($650-800^{\circ}\text{C}$), caracterizata prin aceea ca este electrod de tip perovskit din sistemul manganit de lantan dopat cu strontiu $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ unde ($x=0,45$).

2. Compozitia de realizare a materialului ca la revendicarea 1, caracterizata prin aceea ca elementele componente se dozeaza in parti in greutate dupa cum urmeaza : 35-38 La_2O_3 , 28-32 SrCO_3 , 31-34 MnO_3 .

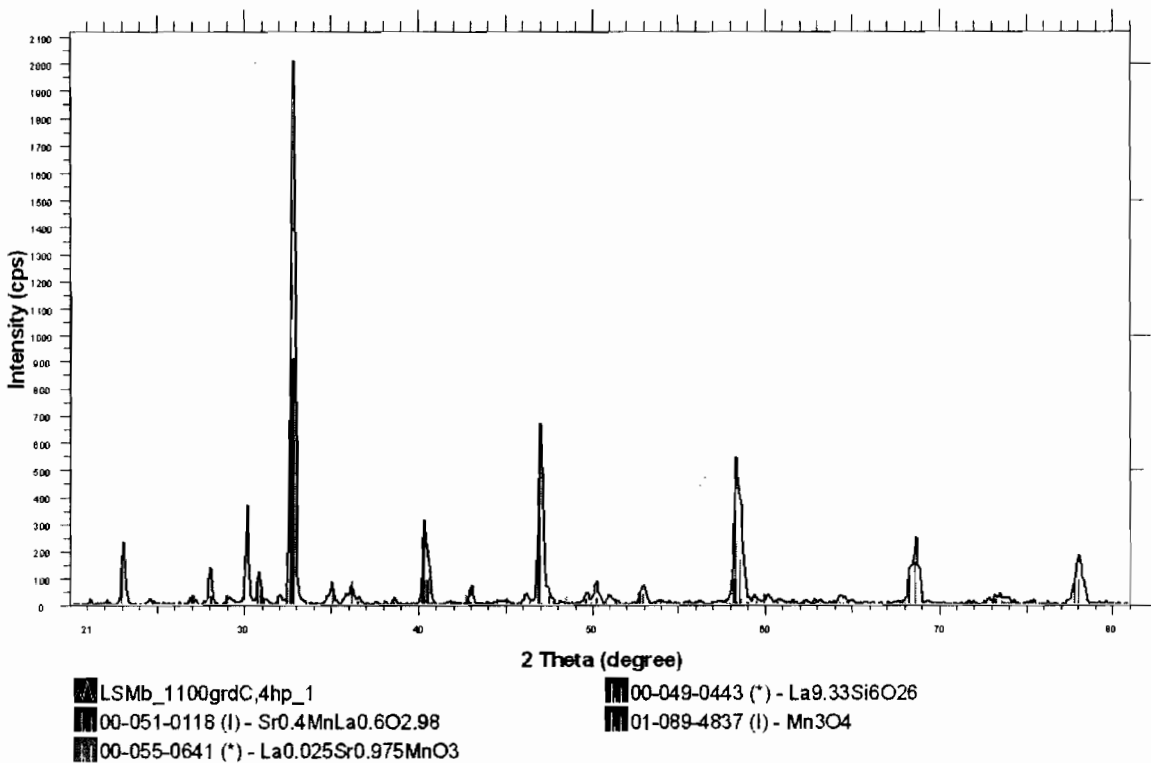


Fig.1 Diffractograma materialului ceramic de tip perovskit, LSM