



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.09.2014** BOPI nr. **9/2014**

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

(73) Titular:

- **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 NR.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.11 A, SC.A, AP.12, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **RIMBU GIMI AURELIAN, BD.DECEBAL NR.17, BL.S 16, SC.2, ET.1, AP.24, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **DUMITRU ALINA, STR.CIUCEA NR.5, BL.L 19, SC.5, AP.135, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

DE 10201221427 A1; JPH 0881219 A; RO 125633 A2

(54) **COMPOZIȚIE DE MATERIAL CERAMIC DE TIP PEROVSKIT**



RO 128735 B1

1 Inventția se referă la o compoziție de material ceramic de tip perovskit, utilizată pentru
realizarea unui catod, într-o pilă de combustie cu electrolit solid, cu temperatura medie de
3 650...800°C.

5 Inițial, s-au dezvoltat pilele de combustie cu electrolit solid la temperatură ridicată
(1000°C), dar, la aceste sisteme, au apărut o serie de probleme legate de materialele
necesare realizării componentelor pilei, electrozilor și electrolitului. Problemele apărute sunt
7 în mare parte asociate cu temperatura de lucru ridicată (1000°C) (Mette Juhl Jorgensen,
Lanthanum manganate based cathodes for solid oxide fuel cells, Materials Research
9 Department, Riso National Laboratory, Denmark, July 2001, cap. 1, M. Iwata, T. Hikosaka,
M. Morita, T. Iwanari, K. Ito, K. Onda, Y. Esaki, Y. Sakaki and S. Nagata, *Performance
11 analysis of planar-type unit SOFC considering current and temperature distributions, Solid
State Ionics*, 132:297-308, 2000]. De aceea, se cercetează și se dezvoltă pile de combustie
13 de temperatură medie, de 650...800°C. Reducerea temperaturii de operare a pilelor de
combustie prezintă unele avantaje, cum ar fi utilizarea unor materiale mai ieftine, care să
15 permită creșterea duratei de viață a pilelor de combustie. În acest context, sunt cercetate o
serie de materiale ceramice (N. Caillot, *Elaboration, caracterisation et modelisation de
17 cathode serigraphiee, La₂O₃SrCO₂MnO₃, pour pile a combustible SOFC*, Saint-Etienne
31.03.2006; G. Velciu, L. Cioroianu, G. Cioroianu, M. Diaconescu, *Electrode materials for
19 intermediate temperature solid oxide fuell cells, Romanian reports in phisics*, vol. 56, nr. 3,
2004, pp. 553-556).

21 Prezenta invenție înlătură dezavantajele de mai sus, prin utilizarea unei compoziții
de material de tip perovskit, constituită dintr-un sistem de manganit de lantan, dopat cu
23 stronțiu, La_{1-x}Sr_xMnO₃, în care x = 0,45, iar elementele componente sunt dozate astfel:
35...38 părți în greutate La₂O₃, 28...32 părți în greutate SrCO₃ și 31...34 părți în greutate
25 MnO₃.

27 Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în realizarea unui material
ceramic, cu structura de fază de tip perovskit, de tip ABO₃.

29 Utilizarea compoziției de material ceramic, conform invenției, prezintă o serie de
avantaje în raport cu materialele ceramice pentru catozii de temperatură ridicată:

- 31 - temperatură scăzută de sinterizare a materialului;
- 33 - temperatura la care materialul are proprietăți electroconductoare este scăzută
(650...800°C);
- 35 - fluxul tehnologic de realizare a materialului ceramic este ușor de realizat.
Expunerea invenției se face așa cum este aceasta este revendicată.

37 Se prezintă, în continuare, un exemplu care ilustrează invenția.

Exemplu. Compoziția materialului ceramic face parte din sistemul manganit de lantan
dopat cu stronțiu, La_{1-x}Sr_xMnO₃, unde x= 0,45 și este redată în tabelul 1.

Tabelul 1

Component	Părți în greutate
La ₂ O ₃	35...38
SrCO ₃	28...32
MnO ₃	31...34

43 Materialul ceramic pentru catozi a fost realizat prin reacții în stare solidă și aliere
45 mecanică, succesiunea operațiilor fiind următoarea:

Dozarea materiilor prime

47 Materiile prime utilizate au fost: La₂O₃ și SrCO₃, de proveniență Fluka, și MnO₃, de
proveniență Merck, acestea s-au cântărit la o balanță analitică, cu o eroare de ± 10⁻⁴ g.

RO 128735 B1

<i>Omogenizarea materiilor prime</i>	1
Omogenizarea materiilor prime se realizează în mediu de alcool etilic, prin aliere mecanică.	3
Alierea mecanică se realizează într-o moară planetară, în incinte cu bile din oxid de zirconiu.	5
Raportul între încărcătura de materii prime și încărcătura de bile a morii este de 1:1...1,2. Raportul între cantitatea de material și cantitatea de alcool etilic este de 1:1,5...2.	7
Timpu de aliere mecanică a fost stabilit în funcție de granulația care se dorește a fi obținută. Durata de măcinare a fost de 10...15 h, dimensiunea finală a particulelor fiind sub 25 μm.	9
<i>Uscarea amestecului de material ceramic</i>	11
După terminarea operației de măcinare, amestecul realizat este uscat, în scopul eliminării alcoolului etilic. Uscarea se realizează într-o etuvă, la o temperatură de 60...105°C, cu o durată de palier de 4 h.	13
<i>Granularea materialului ceramic</i>	15
Materialul ceramic, aglomerat, sitat pe site de 80...150 μm, este granulat prin amestecarea cu 3...5% soluție de alcool polivinilic.	17
Amestecul bine omogenizat este separat în două fracțiuni, pe site de 250 și 500 μm, în raport de 1:1.	19
<i>Brichetarea materialului ceramic</i>	
Brichetarea este o operație intermediară de presare a materialului realizat, necesară pentru calcinarea acestuia, care se realizează în matrițe cu formă de cilindru, cu dimensiunile: \varnothing 30 x 2...3 mm. Operația se realizează prin presare la 20 N/mm ² .	21 23
<i>Calcinarea materialului ceramic</i>	
Calcinarea este un tratament termic controlat, care se realizează la 950°C, cu un palier de 4 h, la temperatură maximă.	25
Calcinarea are ca scop formarea structurii preliminare, de tip perovskit, a materialului de catod.	27
<i>Măcinarea materialului ceramic</i>	29
Măcinarea materialului ceramic pentru catozi se realizează în incinte cu bile din zirconiu, pe o moară planetară, timp de 10 h. Măcinarea este umedă, în prezență de alcool etilic. Raportul de încărcare între cantitatea de material și bile este de 1:1...2, iar raportul de încărcare între material și alcoolul etilic este de 1: 2.	31 33
<i>Uscarea materialului ceramic</i>	
Materialul ceramic pentru catozi, obținut prin măcinare, este uscat într-o etuvă, pentru înlăturarea alcoolului etilic, timp de 2...3 h, la temperatura de 60...90°C.	35
Materialul aglomerat s-a sitat pe site 80...150 μm, obținându-se o pulbere semifabricat.	37
Din pulberea de material ceramic, au fost procesate epruvete ceramice sub formă de disc, cu \varnothing = 10 mm.	39
Sinterizarea epruvetelor de material s-a realizat în aer, cu viteza de 4°C/min, la temperatura de 1100°C, timp de 4 h, la temperatura finală.	41
Materialul ceramic sinterizat a fost caracterizat din punct de vedere structural, fizic, termic și electric.	43
Analizele de difracție de raze X (vezi, figura) au evidențiat, pentru materialul de tip catod, realizarea structurii de fază de tip perovskit, cu simetrie hexagonal-romboedrică, cu un grad de cristalizare pronunțat, datorită conținutului ridicat de dopant (x=0,45).	45 47

RO 128735 B1

1 În tabelul 2, sunt prezentate valorile caracteristicilor fizice, termice și electrice.

Tabelul 2

3	Caracteristica	U/M	Valoare
	Densitate aparentă	g/cm ³	2,9
5	Porozitate aparentă	%	35,7
	Coefficient de dilatare termică, la 800°C	x10 ⁻⁶ /°C	10,6
7	Conductivitate electrică	S/m	73,5

RO 128735 B1

Revendicare

1

Compoziție de material ceramic, pentru catodii pilelor de combustie, cu electrolit solid de tip ABO_3 , cu structură de perovskit, **caracterizată prin aceea că** este constituită dintr-un sistem de manganit de lantan dopat cu stronțiu, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, în care $x = 0,45$, iar elementele componente sunt dozate, astfel: 35...38 părți în greutate La_2O_3 , 28...32 părți în greutate $SrCO_3$ și 31...34 părți în greutate MnO_3 .

3

5

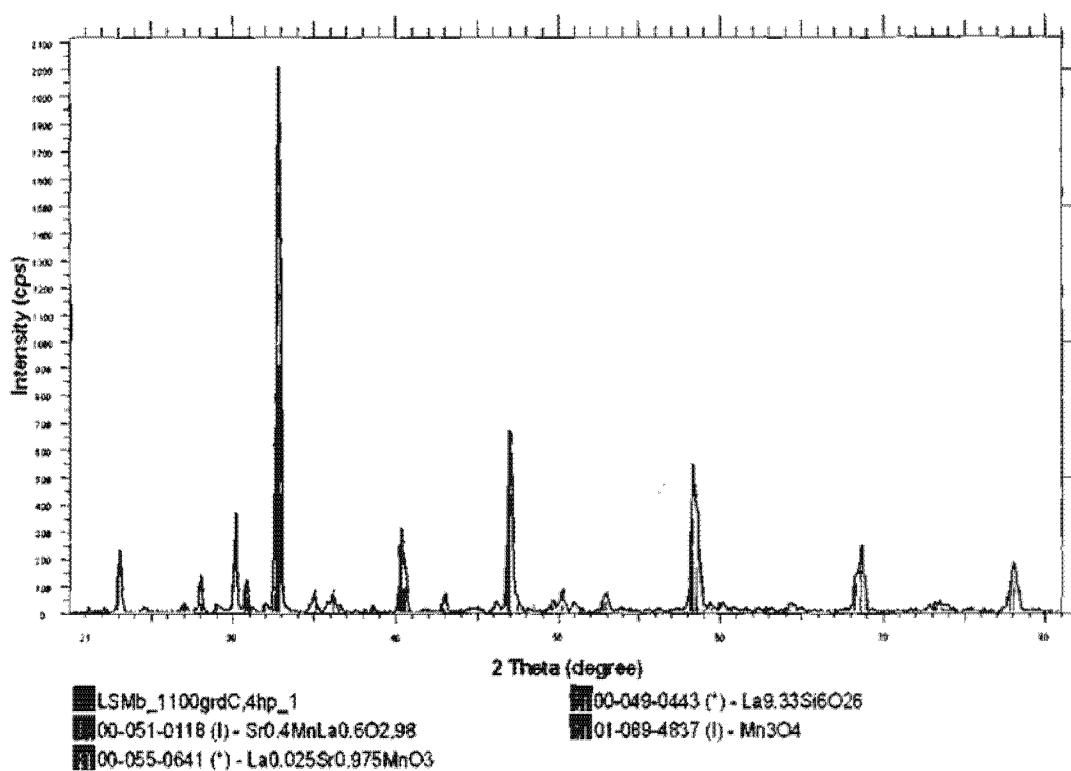
7

(51) Int.Cl.

C01F 17/00 (2006.01),

C04B 35/50 (2006.01),

H01M 4/02 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 665/2014