



(10) **DE 10 2012 004 236 B4** 2014.08.07

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 004 236.1**

(22) Anmeldetag: **06.03.2012**

(43) Offenlegungstag: **12.09.2013**

(45) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung: **07.08.2014**

(51) Int Cl.: **C01G 29/00** (2006.01)

H01M 6/18 (2006.01)

H01M 8/12 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

Universität Bremen, 28359, Bremen, DE

(74) Vertreter:

Boehmert & Boehmert, 28209, Bremen, DE

(72) Erfinder:

Dreyer, Jochen A.H., 49191, Belm, DE; Maedler,

Lutz, Prof. Dr., 28355, Bremen, DE; Pokhrel,

Suman, 28259, Bremen, DE; Birkenstock,

Johannes. Dr., 28215, Bremen, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

EP 1 829 825 A1

Azad, A. M. et al. "Bismuth oxide-based solid electrolytes for fuel cells", J. of Materials Science 29, 1994, S. 4135-4151

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von delta-Bismutoxid, sowie danach hergestelltes Produkt**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung von δ -Bismutoxid (δ -Bi₂O₃), das mit 0,1–15 Molprozent zumindest eines Dotierstoffs stabilisiert ist, welches Verfahren die Schritte umfasst:

a1) Bereitstellen von Precursurlösungen, -suspensionen und/oder -emulsionen einer Bi-Verbindung und zumindest eines Dotierstoffs in einer Flüssigkeit,

b1) Umsetzen der in Schritt a) hergestellten Precursurlösung(en), -suspension(en) und/oder -emulsion(en) in einer Gasphasenreaktion, oder

a2) Bereitstellen von Precursoren einer festen Bi-Verbindung und zumindest eines Dotierstoffs,

b2) Umsetzen der bereitgestellten Precursor in einer Gasphasenreaktion,

dadurch gekennzeichnet, dass der Dotierstoff Ti, Mn oder eine Mischung derselben ist.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von δ -Bismutoxid (δ - Bi_2O_3), danach hergestelltes δ -Bismutoxid sowie dessen Verwendung.

[0002] δ - Bi_2O_3 ist die Hochtemperaturphase von Bi_2O_3 , welche üblicherweise nur in einem Temperaturbereich von 729–825°C thermodynamisch stabil ist. Aufgrund der Kristallstruktur von δ - Bi_2O_3 weist jede Elementarzelle dieser Phase acht mögliche Sauerstoffpositionen auf, jedoch sind aufgrund der Stöchiometrie nur sechs Sauerstoffatome in jeder Elementarzelle vorhanden. Daher ist die Ionenleitfähigkeit dieses Materials außergewöhnlich hoch, woraus sich diverse Anwendungen ergeben, beispielsweise als Membran für Brennstoffzellen, Batterien und Gastrenner, in Gassensoren oder Katalysatoren. Für δ - Bi_2O_3 ist bekannt, dass es eine Sauerstoffionenleitfähigkeit aufweist, die um zwei Größenordnungen höher ist als diejenige für Yttrium-dotiertes Zirkonoxid (YSZ), das gegenwärtig als Membran in Festoxidbrennstoffzellen (SOFC) bevorzugt eingesetzt wird.

[0003] Das schmale Stabilitätstemperaturfenster dieser δ - Bi_2O_3 -Phase limitiert die Anzahl der ökonomisch sinnvollen Anwendungen erheblich, so dass es diverse Bemühungen gegeben hat, dieses Temperaturfenster zu erweitern, ohne jedoch die Ionenleitfähigkeit wesentlich zu beeinträchtigen.

[0004] Für die Erweiterung des Temperaturfensters wurden meist Dotierstoffe durch Feststoffreaktionen in Bi_2O_3 eingebracht, aber auch nasschemische Reaktionen sowie bspw. Elektrodeposition wurden vorgeschlagen, siehe Azad, A. M. und Larose, S. und Akbar, S. A., Bismut oxide-based solid electrolytes for fuel cells, J. Mater. Sci. 29 (1994), 4135–4151; Boivin, J. C. und Mairesse, G., Recent Material developments in fast oxide ion conductors, Chem. Mater. 10 (1998), 2870–2888; Jacobson, A. J., Materials for solid oxide fuel cells, Chem. Mater. 22 (2010), 660–674 und Switzer, J. A. und Shumsky, M. G. and Bohannon, E. W., Electrodeposited Ceramic Single Crystals, Science 284 (1999), 293–296. EP 1 829 825 A1 betrifft Bismutvanadat-Pigmente, die durch Flammen-Sprühpyrolyse hergestellt werden können.

[0005] Nachteilig bei den bisher bekannten Herstellungsverfahren von δ - Bi_2O_3 sind vor allem die Vielzahl an erforderlichen Verfahrensschritten und die damit verbundenen Kosten. Zudem sind Kombinationsmöglichkeiten an einsetzbaren Dotierstoffen, hier sind als Dotierstoffe Seltenerdmetalle, jedoch auch Übergangsmetalle wie bspw. V oder W, bekannt, begrenzt, und deren erforderliche Mengen sind verhältnismäßig hoch. Der Einsatz hoher Dotierstoffgehalte steigert die Produktionskosten weiter, verringert jedoch die Ionenleitfähigkeit des Bismutoxids. Darüber hinaus sind die häufig verwendeten Seltenerdmetalle in ihrer Verfügbarkeit begrenzt und dementsprechend teuer.

[0006] Die Flammsprühpyrolyse (FSP) gehört zur Verfahrensgruppe der Aerosolreaktionen (Gasphasensynthese). Bei der Flammsprühpyrolyse werden Metallionen in einem brennbaren Lösungsmittel gelöst, durch eine Düse in feine Tropfen zerstäubt und anschließend in einer Flamme verbrannt. Dabei reagiert das Metallion mit dem verwendeten Zerstäubergas und/oder dem Sauerstoff aus der Umgebungsluft. Die sich durch Aggregation und Agglomeration bildenden Partikel werden durch die zugeführte Umgebungsluft schnell abgekühlt.

[0007] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von δ -Bismutoxid bereitzustellen, das auf einfache und kostengünstige Weise durchgeführt werden kann und ferner ein δ -Bismutoxid bereitstellt, das in einem größeren Temperaturfenster, vorzugsweise auch bei Raumtemperatur, thermodynamisch stabil ist. Auch soll das hergestellte δ -Bismutoxid eine zufriedenstellende Temperaturbeständigkeit zeigen.

[0008] Diese Aufgabe wird gelöst durch den Gegenstand der unabhängigen Ansprüche. Bevorzugte Ausführungsformen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

[0009] Diese Aufgabe wird insbesondere gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von δ -Bismutoxid (δ - Bi_2O_3), das mit 0,1–15 Molprozent zumindest eines Dotierstoffs stabilisiert ist, welches Verfahren die Schritte umfasst:

- a1) Bereitstellen von Precursorlösungen, -suspensionen und/oder -emulsionen einer Bi-Verbindung und zumindest eines Dotierstoffs in einer Flüssigkeit,
 b1) Umsetzen der in Schritt a) hergestellten Precursorlösung(en), -suspension(en) und/oder -emulsion(en) in einer Gasphasenreaktion, oder
 a2) Bereitstellen von Precursoren einer festen Bi-Verbindung und zumindest eines Dotierstoffs,
 b2) Umsetzen der bereitgestellten Precursor in einer Gasphasenreaktion,
 dadurch gekennzeichnet, dass der Dotierstoff Ti, Mn oder eine Mischung derselben ist.

[0010] In Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Lösungen, Suspensionen und/oder Emulsionen oder der festen Verbindungen der Bi-Verbindung und des zumindest eines Dotierstoffs getrennt oder in einer Mischung bereitgestellt werden, um dann in Schritt b) in einer Gasphasenreaktion umgesetzt zu werden.

[0011] Erfindungsgemäß können als Dotierstoffe bevorzugt Übergangsmetalle eingesetzt werden, die auch Seltene Erden einschließen.

[0012] Erfindungsgemäß ist bevorzugt vorgesehen, dass die Umsetzung in Schritt b1) in einem Aerosolreaktor erfolgt.

[0013] Es ist weiter bevorzugt vorgesehen, dass die Umsetzung in Schritt b1) eine Flammsprühpyrolyse ist.

[0014] Einem Fachmann auf dem Gebiet sind diverse Möglichkeiten zur Gasphasenreaktion der Precursorlösungen, -suspensionen und/oder -emulsionen bekannt, um dafür zu sorgen, dass die umzusetzenden Verbindungen tatsächlich in der Gasphase reagieren können (bspw. Flammsprühpyrolyse (FSP), „vapour-fed aerosol flame synthesis (VAFS)“, „emulsion combustion method (ECM)“, Plasmareaktoren mit Feststoffen als Edukt und weitere). Eine besonders bevorzugte Ausführungsform einer Gasphasenreaktion stellt die Umsetzung in einem Aerosolreaktor dar, in dem reaktive Lösungen vor der Umsetzung in dem Reaktor versprüht werden. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform ist dabei die Flammsprühpyrolyse, bei der die Precursorlösungen, wie oben ausgeführt, durch eine Düse in feine Tropfen zerstäubt und anschließend in einer Flamme verbrannt werden, sodass die gewünschte Umsetzung zum erfindungsgemäßen stabilisierten Bismutoxid in der Gasphase erfolgen kann.

[0015] Auch wird bevorzugt vorgesehen, dass das Lösungsmittel brennbar ist und vorzugsweise ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Toluol und Xylol. Einem Fachmann sind bedarfsweise weitere Lösungsmittel bekannt, die brennbar sind und deshalb bevorzugt für die Flammsprühpyrolyse eingesetzt werden können. Selbstverständlich können die einzelnen Precursorlösungen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln hergestellt werden.

[0016] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass die Bismutverbindungen und/oder der Dotierstoff in der (den) Precursorlösung(en) -suspension(en) und/oder -emulsion(en) in einer Konzentration von 0,01–10 M, bevorzugt 0,1–1 M vorliegen.

[0017] Auch ist bevorzugt, dass Schritt b2) eine Plasmareaktion ist.

[0018] Darüber hinaus wird erfindungsgemäß ein δ -Bismutoxid bereitgestellt, das mit 0,1–15 Molprozent zumindest eines Dotierstoffs stabilisiert ist dadurch gekennzeichnet, dass der Dotierstoff Ti, Mn oder eine Mischung derselben ist.

[0019] Weiterhin ist ein δ -Bismutoxid in einer Ausführungsform vorgesehen, bei dem der Dotierstoff in einer Menge von 0,5–12, bevorzugt 1–10, bevorzugter 2–8 Molprozent noch bevorzugter 2–7, im δ -Bismutoxid vorliegt.

[0020] Darüber hinaus ist erfindungsgemäß ebenfalls die Verwendung des δ -Bismutoxids als Elektrolyt für Brennstoffzellen, Batterien und Gastrenner, in Gassensoren oder Katalysatoren.

[0021] Überraschenderweise wurde festgestellt, dass δ -Bismutoxid auf einfache und kostengünstige Weise in einer Gasphasenreaktion hergestellt werden kann, in der Bismut und mindestens ein Dotierstoff umgesetzt werden, um in einem δ -Bi₂O₃ zu resultieren, das bei Raumtemperatur stabil ist und diese Phase bis zu Temperaturen von 300–400°C bewahrt. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich ferner dadurch aus, dass eine Vielzahl von Dotierstoffe eingesetzt werden und die Herstellung in einem einfachen und kostengünstigen

Verfahrensschritt erfolgen kann. Als Dotierstoffe kommen im Prinzip sämtliche Metalle, von Alkalimetallen bis zu Seltenen Erden, in Frage.

[0022] Die für reines δ - Bi_2O_3 bekannte Sauerstoffionenleitfähigkeit wird durch das erfindungsgemäße, stabilisierte δ - Bi_2O_3 im wesentlichen auch erreicht. Daher ist der Einsatz dieses Materials als Elektrolyt in Brennstoffzellen, Batterien und Gastrennern, oder als Gassensor oder Katalysator interessant. Der Einsatz von δ -Bismutoxid in Festoxidbrennstoffzellen stellt ferner eine niedertemperaturstabile Alternative dar, da solche Brennstoffzellen üblicherweise bei hohen Temperaturen von 650–1000°C betrieben werden müssen, um ausreichende Ionenleitfähigkeiten und Stromdichten zu erreichen, was zu einem hohen Verschleiß der eingesetzten Materialien, einer verkürzten Lebensdauer der Brennstoffzellen und geringeren Wirkungsgraden führt. Durch die kostengünstige und einfache Herstellung ist das erfindungsgemäße Verfahren auch für die Herstellung des δ -Bismutoxids in größerem Umfang einsetzbar. Es können günstige Dotierstoffe, wie Titan, ausgewählt werden, die ferner für Mensch und Umwelt unbedenklich sind.

[0023] Besonders bevorzugt werden als Dotierstoffe Titan oder Mangan, noch bevorzugter Mischungen von Titan und Mangan eingesetzt. So reichen beispielsweise Konzentrationen von 2,5 Molprozent Titan und 2,5 Molprozent Mangan in einer Mischung aus, um ein bei Raumtemperatur stabiles δ -Bismut bereitzustellen, das ausgezeichnete Sauerstoffionenleitfähigkeit zeigt und ferner bis zu Temperaturen von über 300°C stabil ist.

[0024] Weitere Merkmale und Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahren beziehungsweise des danach hergestellten δ -Bismutoxids ergeben sich aus der folgenden detaillierten Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen.

a) Herstellung von Precursor-Lösungen

[0025] Für die Synthese der δ -Phase von Bi_2O_3 wurden zunächst 0,5 M-Lösungen der gewünschten Metalle, also Bi und beispielsweise Ti und Mn, hergestellt. Dazu wurden entsprechende Lösungen von, beispielsweise, Titanisopropoxid (Sigma-Aldrich), Bismutneodecanoat (Sigma Aldrich) und Mangan(II)-2-ethylhexanoat (Strem Chemicals) in Xylol (Sigma Aldrich) hergestellt.

[0026] Anschließend wurden die Lösungen entsprechend der gewünschten Endkonzentrationen vermischt. Zur Herstellung einer Probe aus 2,5 Molprozent Mn, 2,5 Molprozent Ti und 95 Molprozent Bi wurden 2,5 ml der Mn-Lösung, 2,5 ml der Ti-Lösung und 95 ml der Bi-Lösung vermischt.

[0027] Die so hergestellte Mischung wurde dann in einer Gasphasenreaktion, hier einer Flammsprühpyrolyse, umgesetzt. Die FSP-Parameter für die Synthese waren 1,5 l/min.

[0028] Methan und 3,2 l/min. Sauerstoff für die Unterstützungsflamme (Supporting Flame), 5 l/min. Sauerstoff als Dispersionsgas sowie eine 5 ml/min.-Flussrate für die einzusprühende Lösung. Der Druckabfall an der Düsen Spitze betrug 1,5 bar, die Partikel wurden nach Umsetzung etwa 50 cm oberhalb der Düse über einen Glasfaserfilter gesammelt.

[0029] Zur Charakterisierung der erhaltenen Kristallstruktur wurde ein Röntgendiffraktometer (XRD; PW-1800 der Firma X'Pert) eingesetzt. Die Messung erfolgte zwischen $2\theta = 10\text{--}100^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,03^\circ$ und einer Bestrahlungsdauer von 15 Sekunden pro Schritt. Auf Basis der erhaltenen Messungen wurden dann mit Hilfe der Software BRASS und entsprechenden Strukturmodellen aus der Literatur Rietveld-Analysen durchgeführt.

[0030] Zur Bestimmung der Temperaturbeständigkeit der erhaltenen Bismutoxidphase wurden XRD-Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt und die Veränderung der Kristallstruktur untersucht.

[0031] Die Partikelgröße der hergestellten Teilchen wurde mit Hilfe der Messung der spezifischen Oberfläche nach BET (Brunauer-Emmet-Teller) an einem Nova 4000e-Gerät (Quantachrome Instruments) mit Stickstoff als Absorptionsgas durchgeführt.

[0032] Es wurden δ -Bismutoxide mit den folgenden Dotierstoffkonzentrationen (Molprozent) hergestellt:

Ti	Mn	Bi
2,5	2,5	95
5	5	90
8		92
10		90
15		85
	10	90

[0033] Die Proben wurden hinsichtlich der Kristallstruktur und thermischen Stabilität untersucht.

[0034] Es zeigte sich, dass bei allen untersuchten Proben die δ -Bi₂O₃-Phase eindeutig nachgewiesen werden konnte. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass eine stabile δ -Bi₂O₃-Phase bereits bei Einsatz von 2,5 Molprozent Mn und 2,5 Molprozent Ti als Dotierstoff gebildet werden kann, was auf die sehr hohen Abschreckraten bei Gasphasenreaktionen zurückzuführen ist. Auch bei Einsatz von 10 Molprozent von entweder Ti oder Mn wird die δ -Phase noch stets erhalten. Es ist davon auszugehen, dass auch andere aus der Literatur bekannte Dotierstoffe wie bspw. Seltene Erden, W, V, Y, etc. sowie deren Kombination in Verbindung mit Gasphasenreaktion zur Stabilisierung von δ -Bi₂O₃ eingesetzt werden können.

[0035] XRD-Messungen von Proben mit insgesamt 10 Molprozent Dotierstoff, wie 10 Molprozent Ti, 10 Molprozent Mn oder 5 Molprozent Mn und 5 Molprozent Ti, haben gezeigt, dass die Probe mit den zwei Dotierstoffen (5 Molprozent Mn und 5 Molprozent Ti) sogar bis 400°C stabil ist, die Proben mit 10 Molprozent Ti bzw. 10 Molprozent Mn immerhin noch bis Temperaturen von 325°C bzw. 350°C stabil waren.

[0036] Die Teilchengrößen aller Proben lagen zwischen 10–25 Nanometer und stimmten gut mit den berechneten Kristallgrößen der Rietveld-Analyse überein.

[0037] Die in der vorstehenden Beschreibung sowie in den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von δ -Bismutoxid (δ -Bi₂O₃), das mit 0,1–15 Molprozent zumindest eines Dotierstoffs stabilisiert ist, welches Verfahren die Schritte umfasst:

a1) Bereitstellen von Precursorlösungen, -suspensionen und/oder -emulsionen einer Bi-Verbindung und zumindest eines Dotierstoffs in einer Flüssigkeit,

b1) Umsetzen der in Schritt a) hergestellten Precursorlösung(en), -suspension(en) und/oder -emulsion(en) in einer Gasphasenreaktion, oder

a2) Bereitstellen von Precursoren einer festen Bi-Verbindung und zumindest eines Dotierstoffs,

b2) Umsetzen der bereitgestellten Precursor in einer Gasphasenreaktion,

dadurch gekennzeichnet, dass der Dotierstoff Ti, Mn oder eine Mischung derselben ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Umsetzung in Schritt b1) in einem Aerosolreaktor erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Umsetzung in Schritt b1) eine Flammsprühpyrolyse ist.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Flüssigkeit brennbar ist und vorzugsweise ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Toluol und Xylol.

5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass Schritt b2) eine Plasmareaktion ist.

6. δ -Bismutoxid (δ -Bi₂O₃), das mit 0,1–15 Molprozent zumindest eines Dotierstoffs stabilisiert ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Dotierstoff Ti, Mn oder eine Mischung derselben ist.

7. δ -Bismutoxid nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Dotierstoff in einer Menge von 0,5–12, bevorzugt 1–10, bevorzugter 2–8, noch bevorzugter 2–7 Molprozent, im δ -Bismutoxid vorliegt.

8. Verwendung des δ -Bismutoxids nach Anspruch 6 als Elektrolyt für Brennstoffzellen, Batterien und Gastrenner, in Gassensoren oder Katalysatoren.

Es folgen keine Zeichnungen