(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 226 577**

(21) Número de solicitud: 200302137

(51) Int. Cl.
C04B 35/01 (2006.01)
H01L 39/02 (2006.01)
C01G 30/00 (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN CON EXAMEN PREVIO B2

(22) Fecha de presentación: **12.09.2003**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2005**

Fecha de la concesión: **10.03.2006**

Fecha de modificación de las reivindicaciones: **06.05.2005**

(45) Fecha de anuncio de la concesión: **16.04.2006**

(45) Fecha de publicación del folleto de la patente: **16.04.2006**

(73) Titular/es: **Universidad Complutense de Madrid**
Rectorado - Avenida de Séneca, 2
28040 Madrid, ES

(72) Inventor/es: **Morán Miguélez, Emilio;**
Saidi, Mohamed y
Abboudi, Mostafa

(74) Agente: **No consta**

(54) Título: **Nuevos electrólitos sólidos basados en óxido de antimonio.**

(57) Resumen:
Nuevos electrólitos sólidos basados en óxido de antimonio.
El objeto de esta invención son nuevos antimoniatos conductores aniónicos de oxígeno. Estos materiales son de gran estabilidad térmica y química hasta unos 1500ºC. Su fórmula general es: $Sr_{y-x}M_xSb_{2-y}O_{3-\delta}$ donde y = 1,5-1,55, x = 0-1 y M = Mg, Ca, Ba. Estos antimoniatos se pueden utilizar en diferentes campos de aplicación, por ejemplo, como electrolitos sólidos en las pilas de combustible de tipo SOFC o cualquier otro sistema que requiera conductividad aniónica del oxigeno.

ES 2 226 577 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28046 Madrid

DESCRIPCIÓN

Nuevos electrolitos sólidos basados en óxido de antimonio.

Objeto de la invención

La presente invención se encuadra dentro del campo técnico de obtención de nuevos materiales para aplicaciones industriales y de forma más concreta, la invención se refiere a la obtención de nuevos óxidos mixtos de antimonio y estroncio que pueden ser sustituidos en parte por algún elemento alcalinotérreo. La fórmula general de estos óxidos es $Sr_{y-x}M_xSb_{2-y}O_{3-\delta}$ donde y = 1,5-1,55, x = 0-1 y M = Mg, Ca, Ba. Se trata de antimoniatos que presentan la propiedad de conductividad aniónica (del oxígeno) por lo que pueden servir como electrolitos sólidos en diferentes campos de aplicación, como las pilas de combustible del tipo SOFC (acrónimo del inglés "Solid Oxide Fuel Cell") o los sistemas sensores de oxígeno.

Estado de la técnica

Los materiales óxidos que presentan una alta conductividad fónica de oxígeno tienen un gran número de aplicaciones como SOFCs, membranas de separación de oxígeno, sensores de oxígeno, etc.

En las pilas de combustible SOFC se utilizan como el electrolito sólido el YSZ (la zirconia estabilizada por el Ytrio), la cena dopada con el Gadolinio de fórmula $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ o la perovskita $LaGaO_3$ sustituida (*N. Q. Minh*, Cerámica fuel cells, J. Am. Ceram. Soc., 76[3], 563-588 (1993); *K Zheng, B.C.H. Steele, M Sahibzada, Mercalfe, I.S.*, Solid oxide fuel cells based on $Ce(Gd)O_{2-x}$ electrolytes, Solid State Ionics, 86-88, 1241-1244 (1996); *Ishihara, T., Matsuda, H, Takita*, Doped-$LaGaO_3$ perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor, J. Am. Chem. Soc., 116, 3801-3803 (1994)). Estos materiales presentan conductividad aniónica a temperaturas relativamente altas, lo que hace que las pilas SOFC con estos materiales funcionen a temperaturas que van de 800 a 1000ºC.

El problema a resolver en este caso es encontrar un electrolito que presente una alta conductividad del oxígeno (con componente de conductividad de electrónica nula) a más baja temperatura que los materiales actuales y que sea estable térmica y químicamente.

Los antimoniatos objeto de esta invención presentan estas características. Así, estos materiales poseen:

- Conductividad aniónica apreciable de oxígeno que se manifiesta a temperaturas menores que los ejemplos citados.
- Componente nula de conductividad electrónica.
- Estabilidad química y térmica hasta 1400ºC.

Descripción de la invención

La presente invención consiste en nuevos materiales electrólitos sólidos, basados en óxido de antimonio, de fórmula general: $Sr_{y-x}M_xSb_{2-y}O_{3-\delta}$ donde y = 1,5-1,55, x = 0-1 y M = Mg, Ca, Ba. Estos materiales se obtienen por el método cerámico tradicional como se especifica en los ejemplos 1 y 2. La caracterización estructural se lleva a cabo mediante experimentos de difracción de Rayos X y las medidas de conductividad se realizan mediante espectroscopia de impedancia compleja.

Estos antimoniatos tienen la particularidad de presentar conductividad aniónica de oxígeno a relativamente baja temperatura. Además de ser muy estables a alta temperatura, no tienen ninguna conductividad electrónica.

Descripción de los dibujos

Las figuras que se acompañan representan lo siguiente:

En la figura 1 se recoge el diagrama de difracción de rayos X relativo al óxido $Sr_{1,5}Sb_{0,5}O_{3-\delta}$, obtenido con radiación Kα de cobre (1,5418 Å).

En la figura 2 se representa el diagrama de difracción de rayos X relativo al óxido $Sr_{1,5}Ca_{0,59}Sb_{0,5}O_{3-\delta}$ obtenido con radiación Kα de cobre (1,5418 Å).

La figura 3 representa la variación de la conductividad aniónica en función de la temperatura para los óxidos $Sr_{1,5}Sb_{0,5}O_{3-\delta}$ y $Sr_{1,5}Ca_{0,59}Sb_{0,5}O_{3-\delta}$.

Modo de realización de la invención

La presente invención se refiere a la obtención de nuevos electrolitos sólidos de óxidos de antimonio que presentan conductividad aniónica.

Los siguientes ejemplos son simplemente ilustrativos pero no limitativos del procedimiento de preparación de los óxidos mixtos de antimonio.

Ejemplo 1

Para la obtención de óxido de antimoniato no sustituido donde y = 1,5 con x = 0 se mezclan y muelen, en cantidades estequiométricas, carbonato de estroncio $SrCO_3$ y óxido de antimonio III, Sb_2O_3, para conseguir una proporción Sr/Sb = 3. En lugar de carbonato de estroncio puede utilizarse cualquier otro reactivo cuya descomposición térmica a altas temperaturas produzca óxido de estroncio, por ejemplo sales orgánicas como acetato u oxalato de estroncio, etc. Análogamente, como fuente de antimonio puede utilizarse directamente el óxido o cualquier otra sustancia cuyo tratamiento térmico genere dicho óxido. Para preparar un gramo de muestra se necesitan 921,4 miligramos de carbonato de estroncio y 303,3 miligramos de óxido de antimonio (III).

El tratamiento térmico de la mezcla a una temperatura de 1000ºC durante un tiempo aproximado de 24 horas en una atmósfera de aire conduce a la formación del compuesto con fórmula $Sr_{1,5}Sb_{0,5}O_{3-\delta}$. Este último ha sido caracterizado por Difracción de Rayos X (figura 1) y su composición química ha sido confirmada por Espectromet na de Energía Dispersiva de rayos X (EDS).

Esta fase tiene la estructura perovskita del tipo Fm3m con un parámetro de celda unidad a = 8,3136 Å.

Ejemplo 2

Para preparar el antimoniato sustituido donde y = 1,5, x = 0,59 y M es calcio, se mezclan bajo molienda cantidades estequiométricas de carbonato de estroncio $SrCO_3$, de carbonato de calcio $CaCO_3$ y de óxido de antimonio III, Sb_2O_3, de forma que resulten las proporciones Sr/Sb = 1,82 y Sr/Ca = 1,54. En lugar de carbonato de estroncio y de calcio pueden utilizarse otros reactivos cualesquiera cuya descomposición térmica a altas temperaturas produzca los óxidos respectivos, por ejemplo sales orgánicas como acetatos u oxalatos de estroncio o calcio, etc. Análogamente, como fuente de antimonio puede utilizarse directamente el óxido o cualquier otra sustancia cuyo tratamiento térmico genere dicho óxido. Para preparar un gramo de muestra se necesitan 632,9 miligramos de carbonato de estroncio, 278,2 miligramos de carbonato de calcio y 343,3 miligramos de óxido de antimonio (III).

El tratamiento térmico de la mezcla a una temperatura de 1000ºC durante un tiempo aproximado de 24 horas en una atmósfera de aire conduce a la formación del compuesto con la fórmula $Sr_{0,91}Ca_{0,59}Sb_{0,5}O_{3-\delta}$.

Este último ha sido caracterizado por Difracción de Rayos X (figura 2) y su composición química ha sido confirmada por espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS).

Esta nueva fase tiene la estructura perovskita del grupo Fm3m con un parámetro de celda unidad a = 8,1768 Å.

Ejemplo 3

Este ejemplo se refiere a la medida de la conductividad aniónica de los dos compuestos descritos en los ejemplos 1 y 2.

Mediante espectroscopia de impedancia compleja se ha demostrado que estas fases poseen una notable conductividad aniónica del oxígeno. Así, a 600ºC la conductividad aniónica del antimoniato no sustituido ($Sr_{1,5}Sb_{0,5}O_{3-\delta}$) es de $7{,}52.10^{-5}$ Siemens · cm^{-1} y la del antimoniato sustituido ($Sr_{0,91}Ca_{0,59}Sb_{0,5}O_{3-\delta}$) es de $1{,}2.10^{-4}$ Siemens · cm^{1} con unas energías de activación de 0,78 eV y 0,43 eV, respectivamente.

Se puede apreciar que la incorporación de otro metal como el calcio en la estructura mejora la conductividad amónica del antimoniato.

La variación de la conductividad aniónica en función de la inversa de la temperatura absoluta se muestra en la figura 3 para los dos compuestos anteriores. Las líneas rectas que se observan son características de los conductores iónicos sin contribución electrónica.

REIVINDICACIONES

1. Nuevos electrolitos sólidos a base de óxido de antimonio caracterizados por tener de fórmula general $Sr_{y-X}\ M_X\ Sb_{2-y}\ 0_{3-\delta}$ donde y = 1.5-1.55, x = 0-1 y M = Mg, Ca, Ba.

2. Nuevos electrolitos sólidos a base de óxido de antimonio según reivindicación 1 donde el compuesto tiene fórmula $Sr_{0.91}\ Ca_{0.59}\ Sb_{0.50}\ O_{3-\delta}$ Y estructura perovskita del grupo Fm3m con un parámetro de celda a = 8,1768 Å

3. Nuevos electrolitos sólidos a base de óxido de antimonio según reivindicación 2 caracterizados porque presentan conductividad aniónica debida al oxígeno de $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ Siemens/cm.

4. Uso de los electrolitos sólidos reivindicados como pilas de combustible del tipo SOFC o cualquier otro sistema que requiera conductividad aniónica del oxígeno.

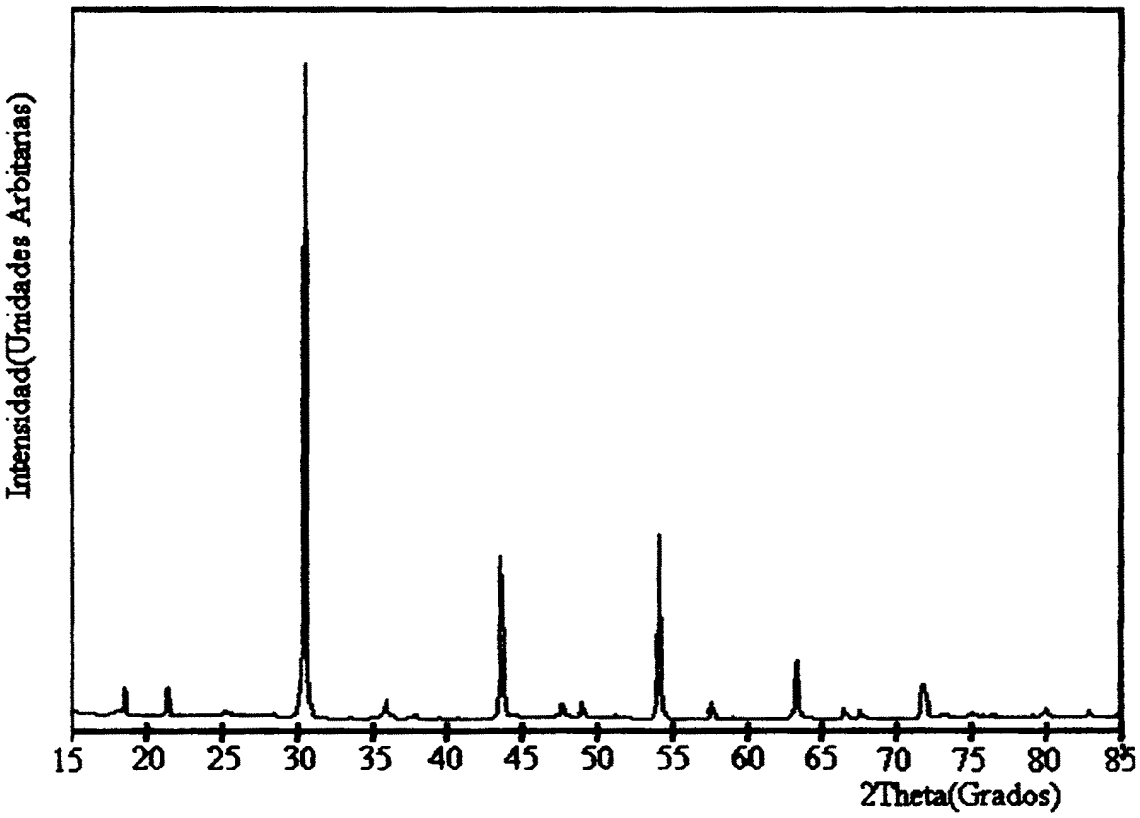

Intensidad(Unidades Arbitarias)
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
2Theta(Grados)

FIGURA 1

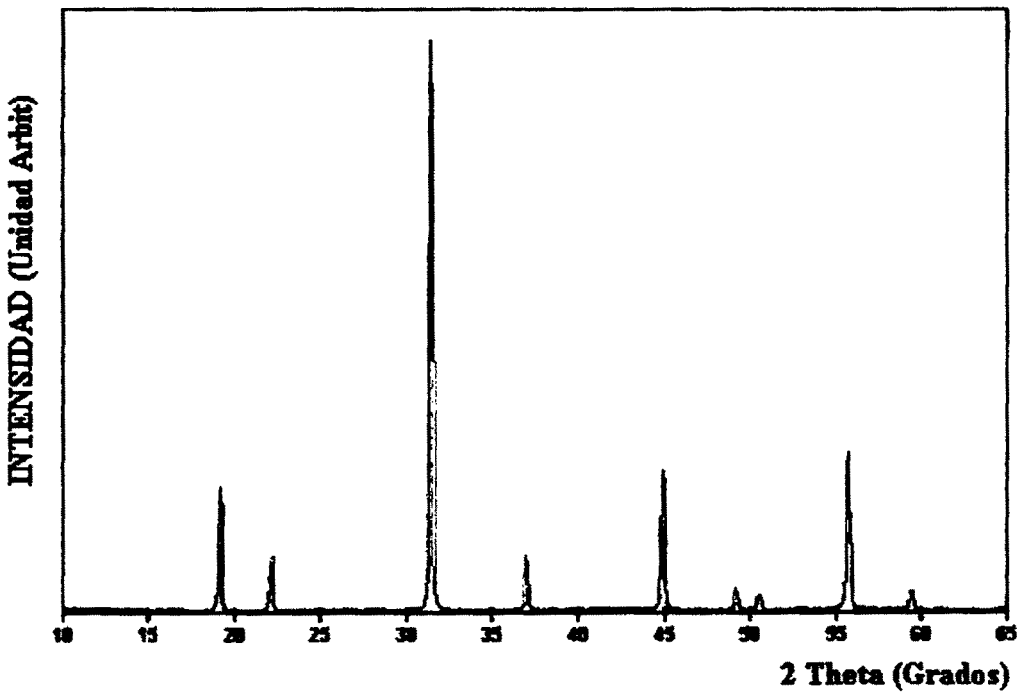
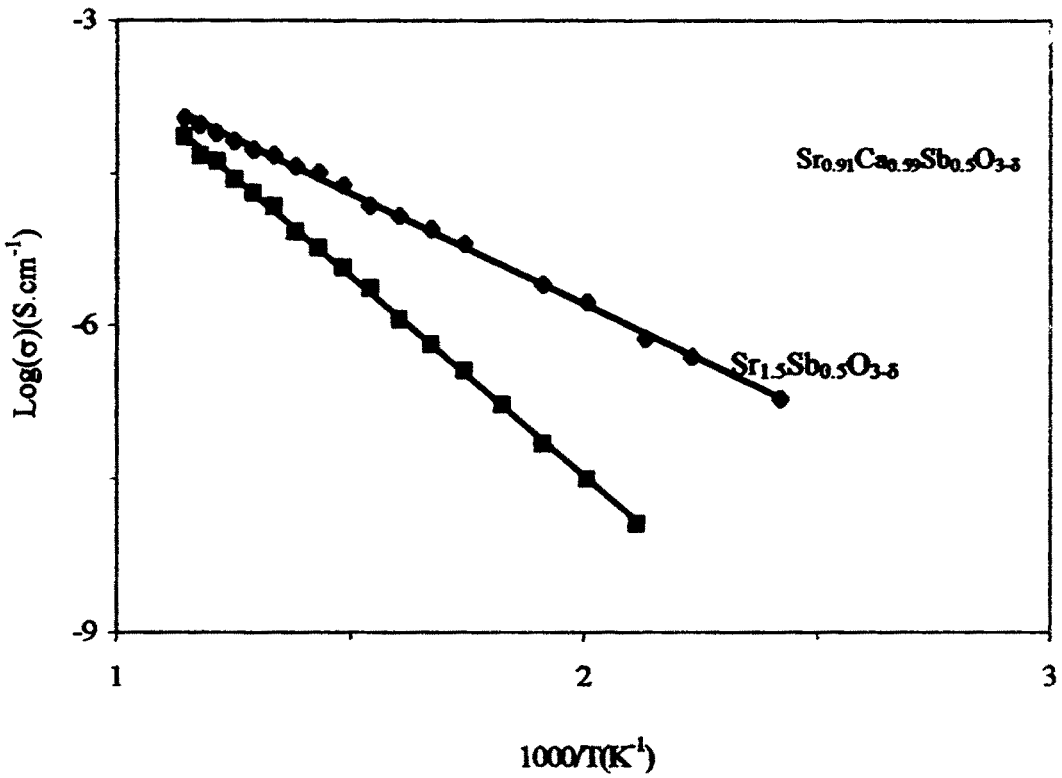

INTENSIDAD (Unidad Arbit)
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
2 Theta (Grados)

FIGURA 2


-3
-6
-9
1
2
3
Log(σ)(S.cm-1)
1000/T(K-1)
Sr0.91Ca0.59Sb0.5O3-δ
Sr1.5Sb0.5O3-δ

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) ES 2 226 577

(21) Nº de solicitud: 200302137

(22) Fecha de presentación de la solicitud: **12.09.2003**

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

(51) **Int. Cl.^{7}:** C04B 35/01, H01L 39/02, C01G 30/00

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	SAIDI, M. et al. .ºxygen deficiency and formation of a new ordered perovskite-based structure Sr(Sr0.5Sb0.5)O3-y". International Journal of Inorganic Materials. 2001. Vol. 3 (1). Páginas 1-7. Todo el documento.	1-3
X	SAIDI, M. et al. .ºn the solid solution Sr(1.45-x)CaxSb0.55O3-y". Materials Research Bulletin. 01.06.2000. Vol. 35. Páginas 1269-1275. Todo el documento.	1-3
A	WO 8908076 A (CHU, C. et al.) 08.09.1989, reivindicaciones 1,7,9,13.	
A	EP 0330305 A2 (NATIONAL RESEARCH INSTITUTE FOR METALS) 30.08.1989, reivindicaciones 1,7.	
A	US 5814584 A (TAUBER et al.) 29.09.1998, reivindicaciones 1-2.	

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	Examinador	Página
10.11.2004	V. Balmaseda Valencia	1/1