

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 677**

51 Int. Cl.:
H01M 8/12

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07722734 .6**

96 Fecha de presentación: **31.05.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2160785**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.03.2010**

54 Título: **MÉTODO PARA LA PREPARACIÓN DE UNA PILA ÚNICA PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.01.2012

73 Titular/es:
**ELCOGEN AS
SAEVESKI 10A
11214 TALLINN, EE**

72 Inventor/es:
**LUST, Enn;
NURK, Gunnar;
MÖLLER, Priit;
KIVI, Indrek;
KALLIP, Silvar;
JÄNES, Alar y
KURIG, Heisi**

74 Agente: **Diéguez Garbayo, Pedro**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 371 677 T3

DESCRIPCIÓN

Método para la preparación de una pila única para pilas de combustible de óxido sólido

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 Esta invención se refiere a una pila de combustible de alta temperatura que tiene electrodos catódicos conductores mixtos, en particular pilas de combustible de óxido sólido, más particularmente, a electrodos catódicos de pilas de combustible de óxido sólido. Aún más particularmente, esta invención se refiere a un método para la preparación de la pila única para pilas de combustible de óxido sólido así como un electrodo catódico micro- y mesoporoso con superficie específica aumentada.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 Las pilas de combustible son los modernos dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de un combustible en energía eléctrica y energía calorífica con alta eficacia [S. C. Singhal, Solid State Ionics 135, 305-313 (2000); A. Weber, E. Ivers-Tiffée, J. Power Sources 127, 273-283 (2004); E. Lust, P. Möller, I. Kivi, G. Nurk, S. Kallip, P. Nigu, K. Lust, J. Electrochem. Soc. 152, A 2306-A 2308 (2005); O. Yamamoto, Electrochim. Acta 45 (2000) 2423]. El desarrollo de pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia es descrito por Choy y colaboradores [K. Choy, W. Bai, S. Charojrochkul, B. C. H. Steele, J. of Power Sources 71, 361 - 369 (1998)]. JP2001 256986 (Sano Mitsuru, 2001) divulga una pila de combustible de tipo electrolito sólido para un vehículo a motor que comprende un electrodo de cerametal que contiene ceria impurificada con samario o gadolinio y otro electrodo compuesto por cobaltita de samario o cobaltita de lantano.
- 15

- La estructura básica de una pila de combustible consiste en el cátodo poroso (proceso de reducción de oxígeno) y el ánodo poroso (oxidación - proceso de quemado del combustible) y una capa de electrolito compacta entre el cátodo y el ánodo. Varias asociaciones de un cátodo poroso compuesto por una cobaltita de tierra rara impurificada con iones estroncio, en particular compuestos de cobaltita de lantano y estroncio de fórmula general $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$, con un electrolito de ceria impurificada con gadolinio o samario en una pila de combustible de óxido sólido (SOFC) se describen en la técnica anterior [E. Lust, G. Nurk, S. Kallip, I. Kivi, P. Moller, J. of Solid State Electrochemistry 9, 674 - 683 (2005); E. Lust, P. Moller, I. Kivi, G. Nurk, S. Kallip, J. of Solid State Electrochemistry 9, 882 - 889 (2005)]. Las características electroquímicas de tres tipos de electrolitos de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSC) y $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) son medidas por Endo y colaboradores [A. Endo, S. Wada, C. J. Wen, H. Komiyama, K. Yamada, J. Electrochemical Soc. 145, L 35 - L 37 (1998)]. Polvos ultrafinos con aplicabilidad en SOFC, preparados mediante un procedimiento de combustión de gel de poliácridamida, son propuestos por Tarancón y colaboradores [A. Tarancón, G. Dezanneau, J. Arbiol, F. Peiró y J. R. Morante, J. of Power Sources 118, 256 - 264 (2003)]. WO2004013925 (University of St. Andrews, 2004) describe un material de óxido de perovskita doble opcionalmente impurificado para SOFC. US6645656 (University of Houston, 2003) divulga una pila de combustible de óxido sólido de película delgada (TF-SOFC) que tiene un ánodo metálico poroso y un cátodo poroso.
- 20
- 25
- 30

- En una pila de combustible típica, combustibles en fase gaseosa, típicamente hidrógeno, metano, etc., se alimentan continuamente al compartimento del electrodo anódico y un oxidante, típicamente oxígeno del aire (u oxígeno puro), se alimenta continuamente al compartimento del electrodo catódico [S. C. Singhal, Solid State Ionics 135, 305-313 (2000); A. Weber, E. Ivers-Tiffée, J. Power Sources 127, 273-283 (2004); E. Lust, P. Moller, I. Kivi, G. Nurk, S. Kallip, P. Nigu, K. Lust, J. Electrochem. Soc. 152, A 2306 - A 2308 (2005)]. Las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción tienen lugar en o dentro de la estructura porosa de los electrodos para producir una corriente eléctrica y calor residual debido a que tiene lugar la reacción exotérmica de oxidación de combustible así como se forma vapor de agua limpio como un producto químico final. Las características de sobrepotencial de la corriente iónica de los cátodos de perovskita, tales como $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ o $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CoO}_3$ sobre electrolitos basados en ceria mediante medidas de interrupción de la corriente galvanostática bajo condiciones de funcionamiento de la pila de combustible son estudiadas por Goedickemeier y colaboradores [M. Goedickemeier, K. Sasaki, L. J. Gauckler, I. Riess, Solid State Ionics 86-88, 691-701 (1996)].
- 35
- 40
- 45

- En una pila de combustible de óxido sólido el electrolito es un óxido metálico mixto compacto no poroso, tradicionalmente ZrO_2 estabilizado con Y_2O_3 (YSZ) para las llamadas pilas de combustible de óxido sólido de alta temperatura (temperatura de trabajo $T > 1073^\circ\text{K}$) y CeO_2 estabilizado con Sm_2O_3 (CSO) o CeO_2 estabilizado con Gd_2O_3 (CGO), para las llamadas pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia ($773 < T < 973^\circ\text{K}$). Un método para la preparación mediante deposición por láser pulsatorio de diversos materiales para SCFC de película delgada, tales como $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_y$ y $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_y$, es divulgado por Coocia y colaboradores [L. G. Coocia, G. C. Tyrrell, J. A. Kilner, D. Waller, R. J. Chater, I. W. Boyd, Applied Surface Science 96-98, 795-801 (1996)]. US2003/027033A1 (Matthew M. Seabaugh, 2002) describe un método para elaborar materiales cerámicos para electrodos que comprenden mezclas íntimas de dos o más componentes, incluyendo al menos un material de electrolito cerámico iónicamente conductor a nanoescala (p. ej. circonia estabilizada con itrio, ceria impurificada con gadolinio, ceria impurificada con samario, etc.) y al menos un polvo de un material de electrodo, que puede ser un material de electrodo cerámico eléctricamente conductor tal como un óxido de metal de
- 50
- 55

las tierras raras impurificado con calcio o estroncio. Parapilas de combustible de óxido sólido de alta temperatura el cátodo es típicamente LaMnO_3 impurificado con Sr, pero para la pila de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia el cátodo es típicamente LaCoFeO_3 impurificado con Sr o LaCoO_3 impurificado con Sr, donde se produce el proceso de conducción mixta del ion oxígeno. El electro anódico es el metal (Ni o Cu) / cerametal de YSZ para la

5 pila de combustible de óxido sólido de alta temperatura ($973 < T < 1273^\circ\text{K}$) y Ni / cerametal de CSO para la pila de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia ($773 < T < 973^\circ\text{K}$) [S. C. Singhal, Solid State Ionics 135, 305-313 (2000); A. Weber, E. Ivers-Tiffée, J. Power Sources 127, 273-283 (2004); E. Lust, P. Möller, I. Kivi, G. Nurk, S. Kallip, P. Nigu, K. Lust, J. Electrochem. Soc. 152, A 2306 - A 2308 (2005); O. Yamamoto, Electrochim. Acta 45, 2423 - 2435 (2000)].

10 El material del cátodo de pilas de combustible de óxido sólido más comúnmente usado es $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LaMnO_3 impurificado con Sr) conductor mixto, donde x indica la relación molar de estroncio añadido en LaMnO_3 . Sin embargo, la velocidad de electroreducción de oxígeno del aire es un procedimiento muy lento y una posibilidad de incrementar la actividad catalítica es usar los cátodos de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ o $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ electroquímicamente

15 más activos, donde y es la relación molar de iones Fe^{3+} añadidos en LaSrCoO_3 [S. C. Singhal, Solid State Ionics 135, 305-313 (2000); A. Weber, E. Ivers-Tiffée, J. Power Sources 127, 273-283 (2004); E. Lust, P. Möller, I. Kivi, G. Nurk, S. Kallip, P. Nigu, K. Lust, J. Electrochem. Soc. 152, A 2306-A 2308 (2005) O. Yamamoto, Electrochim. Acta 45 (2000) 2423; V. Dusastre, A. Kilner, Solid State Ionics 126, 163-174 (1999); A. Esquirol, N.P. Brandon, J.A. Kilner, M. Mogensen, J. Electrochem. Soc. 151, A1847-A1855 (2004)]. Otra posibilidad es incrementar el volumen de reacción (área de reacción) a través de la estructura micro- o mesoporosa de la capa de electrodo catódico. Los nanoporos o

20 microporos son poros con una anchura menor de dos nanómetros, y los mesoporos son poros con geometrías en el intervalo de 2 a 50 nanómetros (Short history and types of pores in Silicon, University of Liverpool, Online Master Programmes, <http://www.porous-35.com/porous-si-2.html>).

Ninguno de los documentos de la técnica anterior divulga una pila única SOFC que tenga un cátodo poroso o un método para la preparación de la misma, en particular, que implique las etapas de la descomposición térmica inicial

25 de una mezcla de nitratos de los diversos elementos constitutivos del material catódico y el uso subsiguiente de un agente formador de poros.

El problema que ha de ser resuelto por la presente invención es proporcionar un método alternativo para la preparación de una pila única para una pila de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia.

SUMARIO DE LA INVENCION

30 Se divulga un método para la preparación de la pila única parapila de combustible de óxido sólido con un electrodo catódico micro- y mesoporoso que funciona eficazmente de 723 a 1073°K.

El método para la preparación de la pila única parapila de combustible de óxido sólido comprende las siguientes etapas:

(A) descomposición térmica de una mezcla de nitrato de tierra rara, nitrato de estroncio y nitrato de cobalto hasta la correspondiente cobaltita de tierra rara conductora mixta activada con iones estroncio (relación molar de Sr^{2+} de más de 0 a 0,6) en presencia del agente reductor (p. ej. glicina) y oxígeno;

35

(B) preparación de la pasta catódica en bruto mezclando cobaltita de tierra rara activada con iones estroncio, agente formador de poros mecánicamente incompresible (p. ej. polvo de negro de carbono de acetileno con una superficie específica de $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en una cantidad hasta 30 por ciento en peso de la pasta en bruto total), aglutinante orgánico (p. ej. etilcelulosa en una cantidad de hasta 10 por ciento en peso de la pasta en bruto total) y disolvente (p. ej. aceite de turpentina) como agentes formadores de micro- y mesoporos para obtener un electrodo catódico altamente micro- y mesoporoso;

40

(C) preparación de un electrolito de ceria impurificada con gadolinia y samaria a una temperatura de sinterización de 800 a 1800°K, variándose la relación molar de gadolinia o samaria en la ceria activada con gadolinia o samaria de más de 0 a 0,20, antes de que el sinterizado se preme a una presión de 5 a 20 kN cm^{-2} durante de 0,5 a 15 min;

45

(D) preparación de una semipila de electrodo catódico micro- y mesoporoso y cátodo micro- y mesoporoso-electrolito sometiendo a combustión el agente formador de poros, el disolvente y el aglutinante desde la pasta de electrodo catódico en bruto y sinterizándola sobre el electrolito conductor de iones oxígeno del óxido de ceria impurificada con gadolinia o samaria a temperaturas de 500 a 1673°K durante 60-600 min;

50

(E) completar la pila única para pila de combustible de óxido sólido imprimiendo por serigrafía pasta de Pt sobre la semipila de cátodo-electrolito y sinterizar la pila de combustible a temperaturas de 800 a 1400°K durante 6-600 min.

La relación molar del elemento de las tierras raras (p. ej. lantano, praseodimio y gadolinio) en la cobaltita de tierra rara activada con estroncio se varía de 1 a 0,4 en la posición del sitio A de la estructura de perovskita de la cobaltita de tierra rara activada con iones estroncio.

5 Lapila única para pila de combustible de óxido sólido funciona eficazmente de 723 a 1073°K y comprende un electrodo catódico altamente micro- y mesoporoso, un electrodo anódico y un electrolito. El cátodo micro- y mesoporoso posee una superficie específica muy grande ($10\text{-}500\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) con la estructura micro- y mesoporosa jerárquica. El cátodo se caracteriza por una actividad catalítica muy alta y tener así una energía de activación de electroreducción de oxígeno muy baja que varía de 0,3-0,8 eV a un potencial del electrodo catódico de -0,2 a 0 V frente al electrodo de referencia de Pt|O₂ poroso en aire.

10 El cátodo de lapila de combustible de óxido sólido de temperatura media, preparado de acuerdo con el método descrito anteriormente, comprende una estructura de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ conductora mixta micro- y mesoporosa producida mediante la descomposición térmica de los agentes formadores de poros durante el ciclo inicial de preparación del cátodo llevado a cabo a una temperatura menor que o igual a aproximadamente 1500°K.

15 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Los rasgos de esta invención se entenderán mejor a partir de la siguiente descripción tomada junto con los dibujos dados en las Figuras, en las que:

20 Las FIG 1, 2, 3 y 4 muestran los datos de medida de adsorción de gas para polvos de cobaltita de tierra rara micro- y mesoporosos, activados con iones estroncio, basado en el método de medida de la adsorción de gas de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y se calculan usando la teoría funcional de densidad (DFT) (Fig 1 y 3) y el modelo de Barret-Joyner-Hallenda (Fig 2 y 4) que explican la distribución del tamaño de poros, el diámetro medio de los poros, el volumen de poros total y la superficie específica, dados en las figuras. Los datos de las Fig 1 y 2 corresponden a $\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ y en las Fig 3 y 4 a $\text{Gd}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$. Las cobaltitas de tierra rara correspondientes activadas con iones Sr^{2+} se han preparado mediante el método de descomposición térmica de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y mezcla de glicina a temperaturas de 373 a 1173°K;

las FIG 5 y 6 muestran los datos de BET para un electrodo catódico de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ micro- y mesoporoso sinterizado en electrolito de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ a 1423°K durante 5 horas;

30 las FIG 7, 8, 9 y 10 muestran las imágenes de SEM (microscopía electrónica de barrido) de electrones retrodispersados para electrodos de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Pr}_{0,36}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{Gd}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ micro- y mesoporosos a diversas temperaturas de 973 a 1573°K y adiciones de negro de carbono de acetileno de 0 a 10% en peso en pasta catódica en bruto; las figuras 7 y 8 corresponden a 1,36% en peso, la figura 9 a 2,66% en peso y la figura 10 a 5,24% en peso de adición de polvo de negro de carbono de acetileno en el material catódico en bruto no sinterizado;

35 las FIG 11 y 12 muestran los datos de SEM para la región límite de fases entre el electrolito de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ y el electrodo catódico de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ micro y mesoporoso preparado mediante la adición de 9,93% en peso de polvo de negro de carbono de acetileno en la pasta catódica en bruto y sometiendo a combustión a 1427°K durante 8 horas;

la FIG 13 demuestra datos de SEM para la superficie de electrolito sinterizada a 1773°K durante 8 horas;

40 las FIG 14, 15, 16 y 17 muestran los datos de difracción de rayos X para el electrodo catódico micro- y mesoporoso (cobaltita de tierra rara activada con iones Sr^{2+}) sinterizado con diferentes composiciones químicas: las Fig 14 y 17 para $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$, la Fig. 15 para $\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ y la Fig. 16 para $\text{Gd}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ a $T = 1423^\circ\text{K}$ (Fig 14, 15 y 16) y a $T = 1073^\circ\text{K}$ (Fig. 17);

las FIG 18 y 19 muestran la imagen de ATM y el perfil de altura superficial de la estructura de electrodo catódico de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ sinterizada sobre el electrodo de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ a una temperatura de 1423°K;

45 las FIG 20, 21 y 22 muestran los voltamogramas cíclicos (densidad de corriente frente a representaciones de potenciales del cátodo) para la pila única de electrodo catódico de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ micro- y mesoporoso | $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ | electrodo anódico de Pt poroso. El electrodo catódico de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ se preparó a una temperatura de sinterización $T = 1423^\circ\text{K}$;

50 las FIG 23, 24, 25, 26, 27 y 28 muestran las gráficas del plano de impedancia compleja para la pila única de electrodo catódico de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ micro- y mesoporoso | $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ | y electrodo anódico de Pt poroso a temperaturas y potenciales catódicos dados en las figuras;

las FIG 29, 30, 31, 32 y 33 muestran las gráficas de resistencia a la polarización total frente a % en peso de polvo de negro de carbono de acetileno calculadas a partir de gráficas del plano de impedancia para una pila única de electrodo catódico de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ micro- y mesoporoso | $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ | electrodo anódico de Pt poroso a diferentes potenciales del electrodo catódico y temperaturas, apuntados en las figuras;

- 5 la FIG 34 muestra gráficas de energía de activación frente a potencial del electrodo catódico para una pila única de electrodo catódico de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ micro- y mesoporoso | $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ | electrodo anódico de Pt poroso, calculadas a partir de los datos de impedancia en el caso de diversas adiciones de polvo de negro de carbono de acetileno al material catódico en bruto, mostradas en la figura.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES ACTUALMENTE PREFERIDAS

- 10 La invención divulgada en la presente memoria es un método para la preparación de la pila única para pila de combustible de óxido sólido con un electrodo catódico micro- y mesoporoso que funciona eficazmente de 723 a 1073°K.

La invención explota las condiciones de síntesis del nanopolvo para un electrodo catódico de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ con las partículas de nano (micro) tamaño mediante el método de síntesis en fase de solución a partir de los correspondientes nitratos $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Los correspondientes nitratos se disolvieron en H_2O , donde la cantidad conocida de un agente reductor, glicina, se añadía y se disolvía anteriormente. Posteriormente, la mezcla se calentó hasta 353°K durante de 0,5 a 3 horas para formar una solución viscosa de un sistema coloidal. La solución caliente se añadió gota a gota a un vaso de precipitados de Pt que se precalentaba entre 573 y 673°K. El agua se evaporó rápidamente de la solución y el líquido viscoso resultante se hinchó, entró en autoignición e inició un proceso de combustión autocontinuada altamente exotérmico, que convertía los materiales precursores en el polvo de los óxidos complejos. El desprendimiento de gases durante el proceso de combustión ayudaba en la formación del nanopolvo cerámico fino que contiene algún residuo de carbono. El polvo se calcinó adicionalmente para convertirse en el producto deseado. Posteriormente, el polvo se trató térmicamente en aire a diversas temperaturas entre 700 y 1300°K durante de 0,5 a 2 horas para formar la fase cristalina con diferentes cristalinidades.

El nanopolvo de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ o $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ recibido se mezcló con el agente formador de poros (polvo de negro de carbono de acetileno) con un diámetro medio de 100 nm a 10 μm . Después de añadir el agente de formación de complejo (etilcelulosa) y disolvente (aceite de turpentina), se preparó la pasta viscosa usando un rotor mecánico.

- 30 La pasta catódica en bruto recibida se ha impreso por serigrafía sobre dicha tableta electrolítica de $\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2-\delta}$ según se prepara y posteriormente se ha sinterizado a diferentes temperaturas fijas de 800 a 1500°K durante de 0,5 a 12 horas. Las temperaturas de calentamiento eran habitualmente 20°K min^{-1} .

Después de enfriar el electrolito de $\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2-\delta}$ | cobaltitas de tierra rara micro- y mesoporosas activadas con Sr^{2+} listos para probar, el electrodo catódico se cubrió con pasta de Pt para garantizar la buena conductividad eléctrica entre la superficie del electrodo catódico de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ o $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ según se prepara mediante el método basado en solución (nitrato) y el colector de corriente (malla de Pt).

La otra cara (es decir, la libre) del electrolito de $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ fue cubierta por pasta de Pt, usando un método de impresión por serigrafía, y posteriormente se sinterizó a una temperatura de 800 a 1473°K para formar el electrodo de Pt poroso con una superficie específica muy grande. Los datos de voltametría cíclica (Fig 20-22), impedancia electroquímica (Fig 23-28) y métodos cronoamperométricos se usaron para la caracterización de la cinética de reducción de oxígeno en un electrodo catódico de cobaltita de tierra rara micro- y mesoporosa activada con iones Sr^{2+} , preparado mediante el método analizado anteriormente. Las densidades de corriente muy altas (Fig 20-22) y las resistencias a la polarización totales muy bajas (Fig 23-33) a temperaturas de trabajo de 723 a 773°K muestran que se preparaban electrodos catódicos inesperadamente muy eficaces, caracterizados por valores de la energía de activación sorprendentemente bajos. Los cátodos obtenidos tienen una superficie específica muy grande de 10-500 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, y se caracterizaban por una actividad catalítica muy alta y por tener una energía de activación de electrorreducción de oxígeno muy baja que variaba de 0,3-0,8 eV a de -0,2 a 0 V de potencial del electrodo catódico frente al electrodo de referencia de Pt | O_2 muy poroso, en aire.

El objeto de esta invención es un método para fabricar un electrodo catódico para pila de combustible de óxido sólido de temperatura media que comprende las etapas de formar una mezcla de partículas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ o $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ y polvo de negro de carbono de acetileno (agente formador de poros) como una estructura catódica cruda o no sinterizada, típicamente con aglutinantes orgánicos y plastificantes, calentar la estructura catódica cruda en aire hasta una temperatura de sinterización adecuada, formar una estructura de electrodo catódico sinterizada durante el calentamiento a una temperatura de 700 a 1500°K y mediante la descomposición térmica de aglutinantes orgánicos a una temperatura de 700 a 1600°K y después de la oxidación de

polvo de negro de carbono de acetileno hasta CO_2 en el intervalo de temperatura de aproximadamente 700 a aproximadamente 1600°K formando un electrodo catódico altamente micro- y mesoporoso altamente activo catalíticamente y estable dentro del intervalo de temperatura de 723 a 973°K.

El análisis de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (medida de la adsorción de N_2 gaseoso a la temperatura de ebullición de nitrógeno) de polvos catódicos de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{Gd}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ micro- y mesoporosos (Fig 1-6) muestra que los materiales con una superficie específica muy grande (de 10 a 500 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) pueden sintetizarse usando el método de descomposición de nitrato basado en solución. Se ha obtenido la distribución de tamaños de poro muy estrecha con un diámetro de poro medio de 2,0 a 4,0 nm y un volumen de poros total muy grande (dado en la Fig 1-6). Así, además de los microporos, hay muchos mesoporos dentro del polvo catódico micro- y mesoporoso (cobaltita de tierra rara activada con iones estroncio), caracterizados por las muy buenas propiedades de transporte de moléculas de O_2 a la zona de reacción o el volumen de reacción (área de triple límite de fases). Los datos de las figuras 5 y 6 muestran que la semipila de electrodo catódico de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ micro- y mesoporoso | electrolito de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ tiene una distribución de tamaños de partícula muy estrecha y una superficie específica grande (de 10 a 148 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$).

Las Fig 7-10 muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) con electrones retrodispersados (BSE) de un electrodo catódico micro- y mesoporoso de la pila única para pila de combustible de óxido sólido después de sinterización y descomposición térmica de agentes formadores de poros, aglutinante y disolvente a diferentes cantidades de agentes formadores de poros, añadidos al polvo de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ nanoparticulado. Como puede observarse a partir de estas figuras (Fig 7-10), se ha formado la muy buena microestructura porosa del cátodo. Los datos de SEM en las Fig 7-10 muestran que se conseguía el electrodo catódico de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ muy mesoporoso y la mesoporosidad depende mucho de la cantidad de agente formador de poros en el material catódico en bruto preparado como se analiza anteriormente. Los datos en las Fig 7 y 8 corresponden a 1,36% en peso, la Fig. 9 a 2,66% en peso y la Fig. 10 a 5,2% en peso de adición de polvo de negro de carbono de acetileno a la pasta catódica en bruto.

Las Fig 11 y 12 muestran la interfase electrodo catódico micro- y mesoporoso | electrolito de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$, y es muy claramente visible que el cátodo es mesoporoso y los datos de SEM en las Fig 11, 12 y 13 muestra que no hay poros dentro del electrolito de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ preparado a partir de nanopulvo de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ y sinterizado a $T = 1773^\circ\text{K}$ durante 300 min. Según se obtiene en la presente memoria, la cantidad de polvo de negro de carbono de acetileno tiene un efecto muy grande sobre la estructura micro- y mesoporosa de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ sinterizada.

Los datos de difracción de rayos X (Fig 14, 15, 16 y 17) para el electrodo catódico micro- y mesoporoso (cobaltita de tierra rara activada con iones Sr^{2+}), según se preparaba sinterizado sobre electrolito de ceria estabilizado con gadolinia a $T = 1427^\circ\text{K}$, muestran una buena cristalinidad de acuerdo con la estructura de tipo perovskita trigonal R-3c para $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (Fig. 14), $\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (Fig. 15) y $\text{Gd}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (Fig. 16) en el caso de temperaturas de sinterización de 1173 a 1473°K durante 5 horas al menos. Para los electrodos catódicos de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (Fig. 17), $\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ y $\text{Gd}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$, según se preparaban, sinterizados a una temperatura inferior a 1073°K durante dos a cinco horas, la cristalinidad no es tan buena como para $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$, sinterizada a $T > 1173^\circ\text{K}$ durante cinco horas. Los datos de voltametría cíclica (Fig 20-22) y los datos de impedancia (Fig 23-28) muestran que solo los electrodos micro- y mesoporosos que tienen buena cristalinidad pueden usarse para las pilas únicas de electrodo catódico micro- y mesoporoso | $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ | ánodo de Pt poroso, caracterizadas por una baja energía de activación de electroreducción de oxígeno (Fig. 34).

Los datos de microscopía de fuerza atómica (AFM) dados en las Fig 18 y 19 muestran que se ha formado la superficie catódica muy rugosa y los cristaltos microscópicos más grandes de 2 a 5 μm consisten en las nanopartículas de 2 a 10 nm. La temperatura de sinterización tiene un gran efecto sobre la estructura nano- y mesoscópica de un electrodo catódico de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ micro- y mesoporoso para la pila de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia, y a una temperatura de sinterización $T < 1173^\circ\text{K}$ se ha formado la estructura de electrodo catódico muy amorfa.

Sorprendentemente, las curvas de voltametría cíclica (Fig 20-22) para la pila única de electrodo catódico de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ micro- y mesoporoso | electrolito de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ | ánodo de Pt poroso muestran que la densidad de corriente (actividad catalítica) muy alta se ha obtenido para el electrodo catódico de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ micro- y mesoporoso, donde el polvo de negro de carbono de acetileno (agente formador de poros) en el material catódico en bruto estaba en de 2,56 a 1,36% en peso. Los electrodos catódicos micro- y mesoporosos preparados a partir de pasta catódica en bruto en los que el % en peso de polvo de negro de carbono de acetileno era superior a 2,56 o inferior a 1,36% en peso no daban densidades de corriente de electroreducción de O_2 tan altas.

Las gráficas del plano de impedancia compleja normalizadas en las Fig 23-28, donde Z' es una parte real activa de la resistencia compleja y Z'' es la llamada resistencia capacitiva (parte imaginaria de la resistencia compleja), muestran que la resistencia a la polarización total R_p , obtenida como un valor de impedancia (resistencia) real a una frecuencia de corriente alterna $f = 0$, sorprendentemente depende mucho de la cantidad de agente formador de poros (polvo de negro de carbono de acetileno) en la pasta catódica en bruto, sometido a combustión a una

temperatura de sinterización de 500 a 1573°K. Los valores de R_p muy bajos (Fig 29-33) se han obtenido a una temperatura de trabajo $T = 973^\circ\text{K}$ para un potencial del electrodo catódico de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ a -0,2 v frente al electrodo de referencia de Pt | O_2 poroso.

La cantidad de rendimiento electroquímico del electrodo catódico de lapila de combustible de óxido sólido, expresada como la resistencia a la polarización total R_p (Fig 29-33) obtenida a partir de análisis espectroscópicos de impedancia (Fig 23-28), muestra que, en el electrodo catódico de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ según se prepara, es decir, sinterizado, la actividad es máxima (la R_p es mínima) para cátodos con una adición de polvo de negro de carbono de acetileno intermedia de 1,36 a 2,56% en peso de polvo de negro de carbono de acetileno en el material catódico en bruto. Los valores de resistencia a la polarización total muy bajos para el electrodo catódico según se prepara muestran la actividad catalítica muy alta del electrodo catódico de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ micro- y mesoporoso a $T > 773^\circ\text{K}$.

Los datos de la Fig. 34 muestran que la energía de activación de Arrhenius E_{act} , calculada para el proceso de electrorreducción de oxígeno para una pila única de electrodos catódicos de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ micro- y mesoporosos | electrolito de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ | ánodo de Pt poroso, preparada usando métodos analizados anteriormente, tiene valores mínimos para el electrodo catódico micro- y mesoporoso con la cantidad de agente formador de poros, a saber polvo de negro de carbono de acetileno, de 0,5 a 2,5% en peso. Los valores de E_{act} disminuyen con el incremento de la electropolarización catódica del cátodo (es decir, el potencial de electrodo del cátodo) de acuerdo con los datos de las Fig. 20-33 para cátodos micro- y mesoporosos, preparados de acuerdo con el método de preparación y sinterización analizado anteriormente.

Se cree que aunque los métodos y los ejemplos mostrados o descritos anteriormente se han caracterizado como preferidos, pueden hacerse en los mismos diversos cambios y modificaciones sin apartarse del alcance de la invención según se divulga en las siguientes reivindicaciones.

Aunque la invención se describe en la presente memoria en el contexto de pilas de combustible de óxido sólido de temperatura media y electrodos catódicos sinterizados en su electrolito de ceria impurificada con gadolinia, se apreciará por los expertos en la técnica que los principios básicos de esta invención pueden aplicarse ventajosamente a otras pilas de combustible de alta temperatura que emplean los electrodos catódicos conductores mixtos para producir materiales de electrodo catódico altamente micro- y mesoporosos en electrolitos conductores de iones oxígeno.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la preparación de una pila única parapila de combustible de óxido sólido que funciona eficazmente de 723 a 1073 K con un electrodo catódico micro- y mesoporoso, que comprende las siguientes etapas: (A) descomposición térmica de una mezcla de nitrato de tierra rara, nitrato de estroncio y nitrato de cobalto hasta la correspondiente cobaltita de tierra rara conductora mixta activada con iones estroncio en presencia del agente reductor oxígeno; (B) preparación de la pasta catódica en bruto mezclando cobaltita de tierra rara activada con iones estroncio, agente formador de poros mecánicamente incompresible, aglutinante orgánico y disolvente mezcla de disolventes como agentes formadores de micro- y mesoporos para obtener un electrodo catódico altamente micro- y mesoporoso; (C) preparación de un electrolito de ceria impurificada con gadolinia y samaria a una temperatura de sinterización de 800 a 1800°K, con la relación molar de gadolinia o samaria en la ceria activada con gadolinia o samaria variada con CeO_2 antes de que el sinterizado se preme a una presión de 5 a 20 kN cm^{-2} durante de 0,5 a 15 min; (D) preparación de una semipila de electrodo catódico micro- y mesoporoso y cátodo micro- y mesoporoso | electrolito sometiendo a combustión el agente formador de poros, el disolvente y el aglutinante desde la pasta de electrodo catódico en bruto y sinterizándola sobre el electrolito conductor de iones oxígeno del óxido de ceria impurificada con gadolinia o samaria a temperaturas de 500 a 1673°K durante 60-600 min; (E) completar la pila única para pila de combustible de óxido sólido imprimiendo por serigrafía pasta de Pt sobre la cara libre de la semipila de cátodo | electrolito y sinterizar la pila de combustible a temperaturas de 800 a 1400°K durante 6-600 min.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha relación molar de gadolinia o samaria en la ceria activada con gadolinia o samaria se varía dentro del intervalo de más de 0 a 0,20.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho electrodo catódico de cobaltita de tierra rara para pila de combustible de óxido sólido se sustituye y activa con iones estroncio, variando la relación molar de Sr^{2+} de más de 0 a 0,6.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se usa un polvo negro de carbono de acetileno como un agente formador de poros incompresible en la pasta catódica en bruto.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 1 y 4, en el que la cantidad de agente formador de poros incompresible en la pasta catódica en bruto está en un intervalo de más de cero a 30 por ciento en peso de la pasta catódica en bruto total.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se usa etilcelulosa como aglutinante y la cantidad de aglutinante está en un intervalo de más de cero a 10 por ciento en peso de la pasta catódica en bruto total.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el electrodo catódico micro- y mesoporoso obtenido posee la estructura micro- y mesoporosa jerárquica con una superficie específica de 10 a 500 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se usa glicina como un agente reductor para iniciar la reacción exotérmica de descomposición de nitratos de metales de las tierras raras, nitrato de cobalto y nitrato de estroncio.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se usa aceite de turpentina como un disolvente.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación molar del elemento de las tierras raras en la cobaltita de tierra rara activada con estroncio se varía de 1,0 a 0,4 en la posición del sitio A de la estructura de perovskita de la cobaltita de tierra rara activada con iones estroncio.

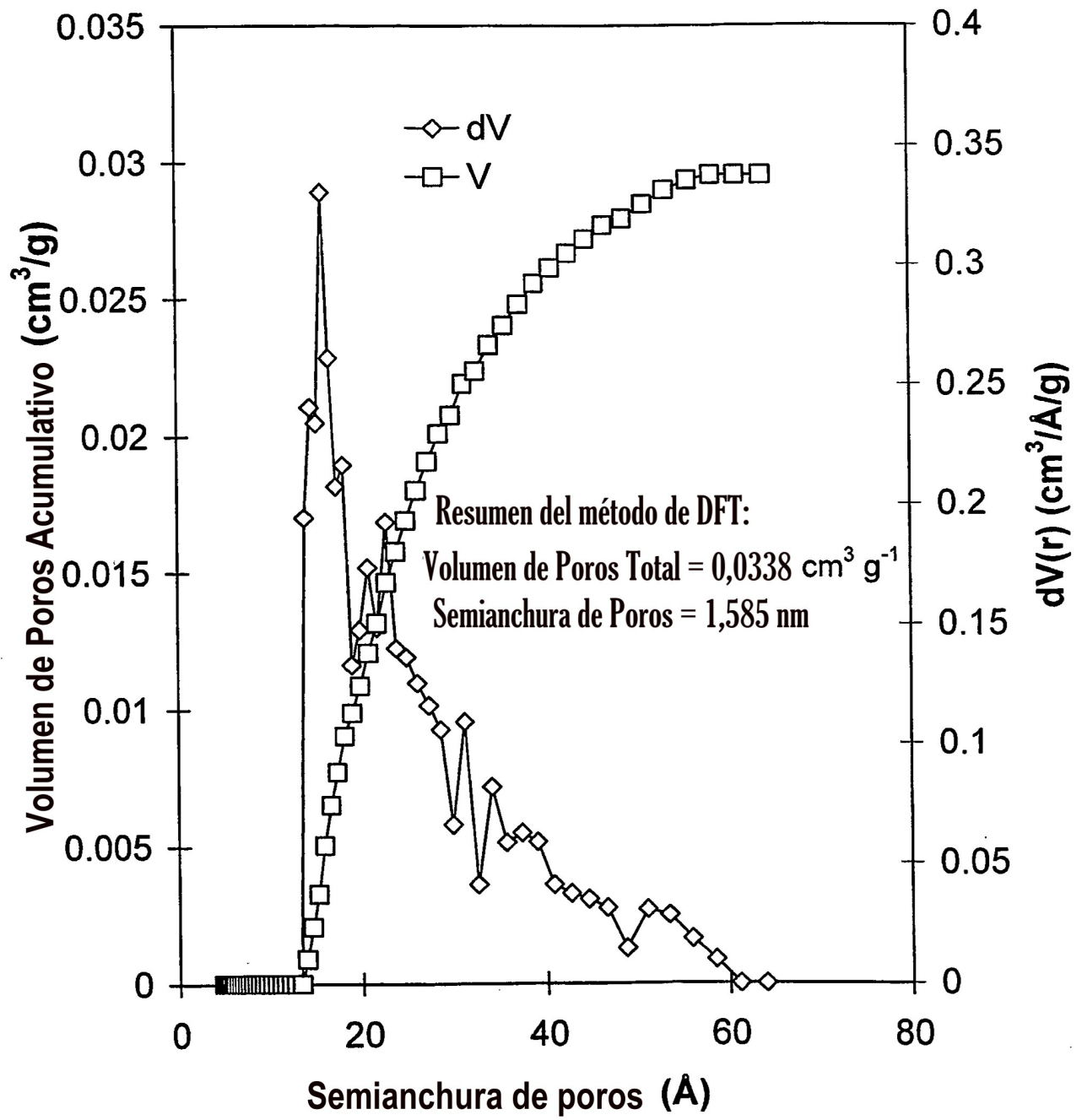


Fig.1

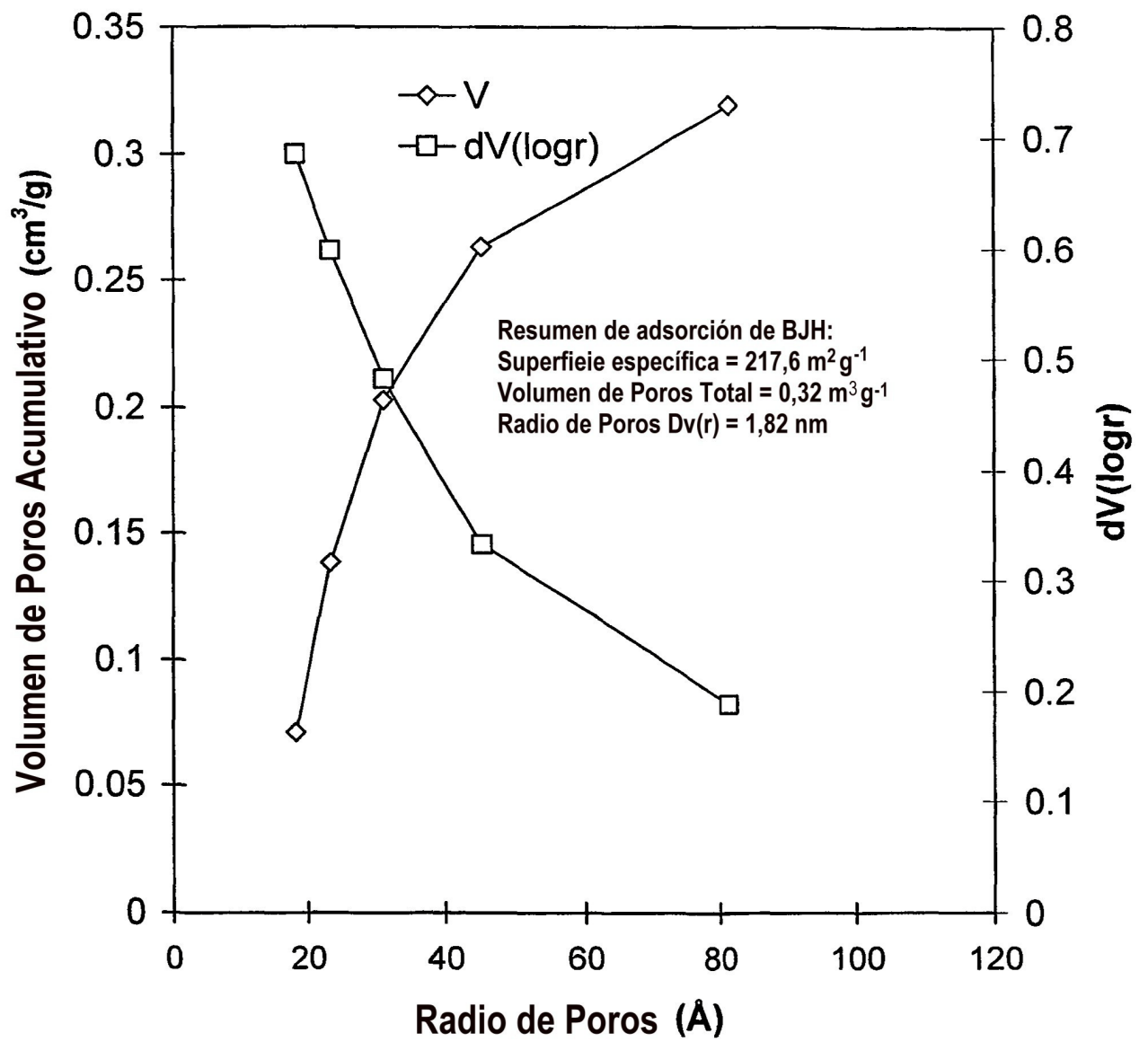


Fig.2

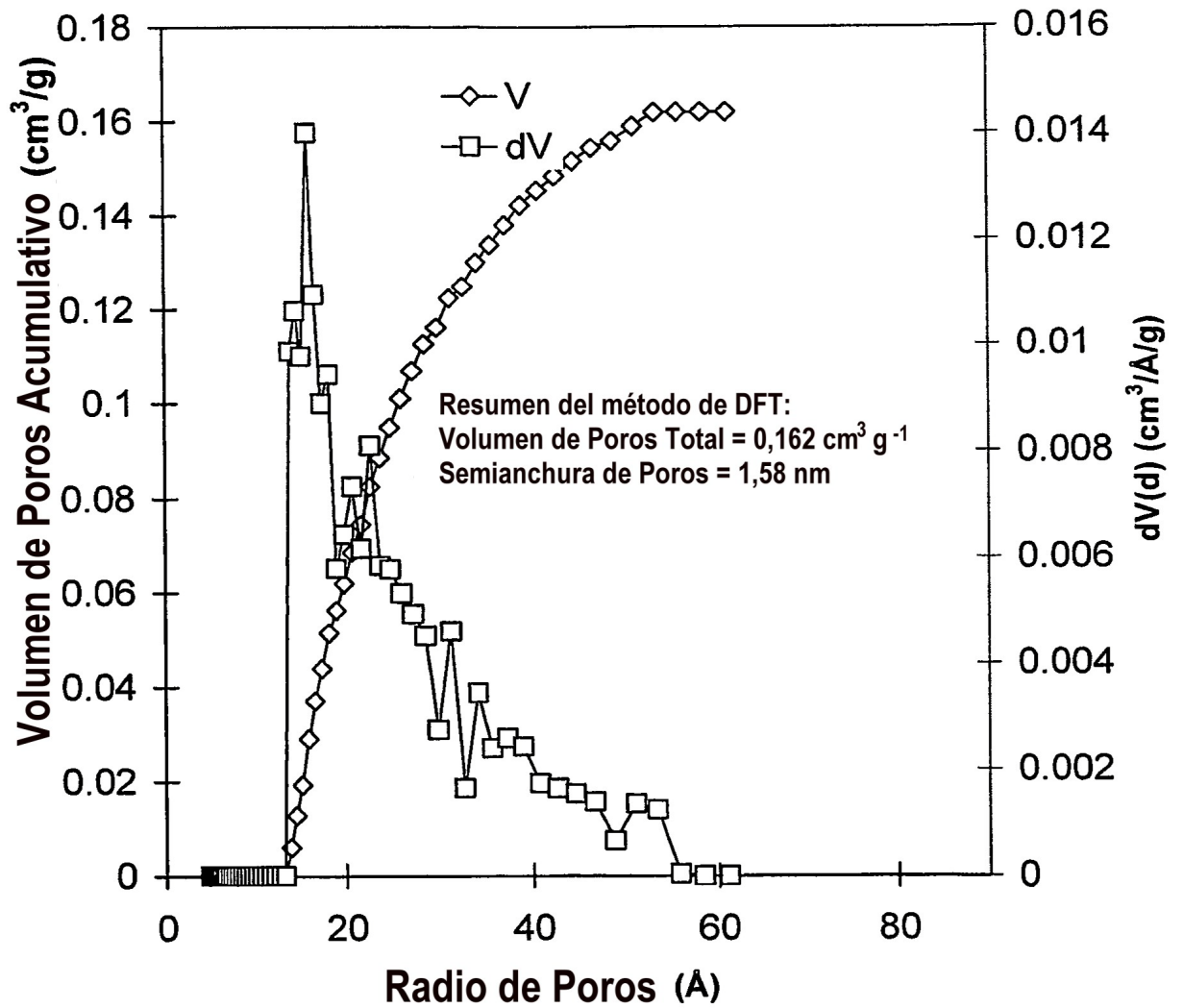


Fig. 3

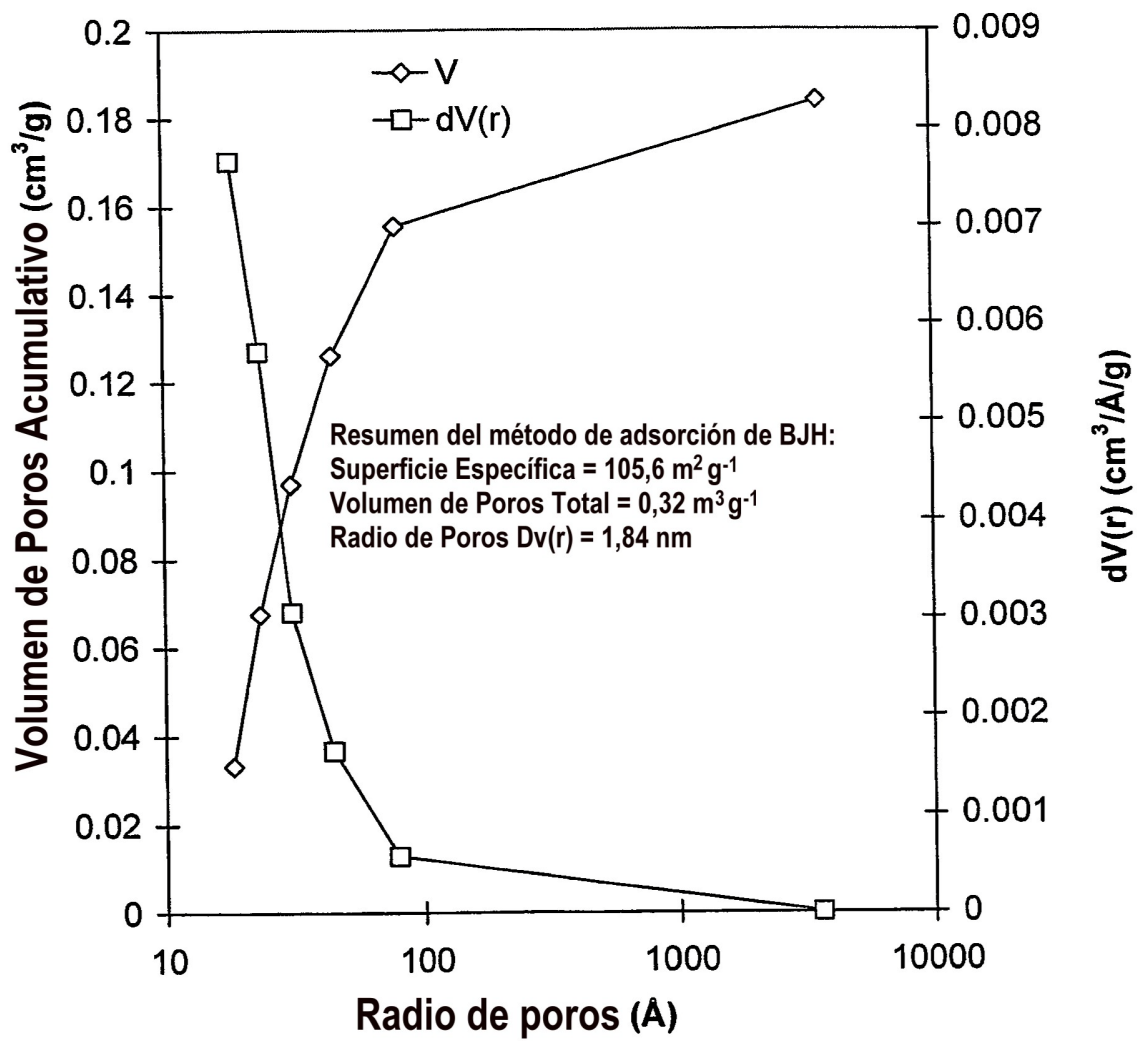


Fig.4

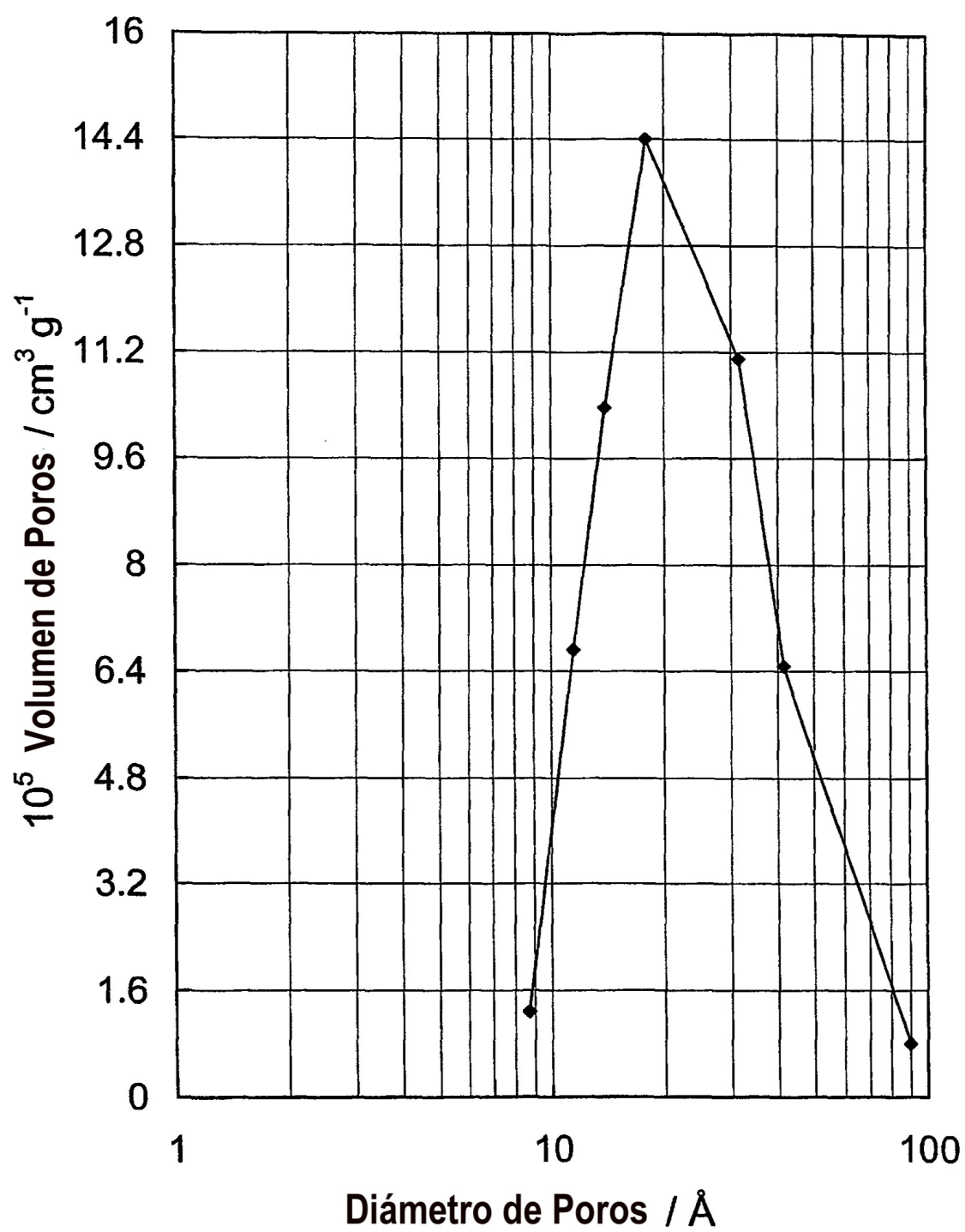


Fig. 5

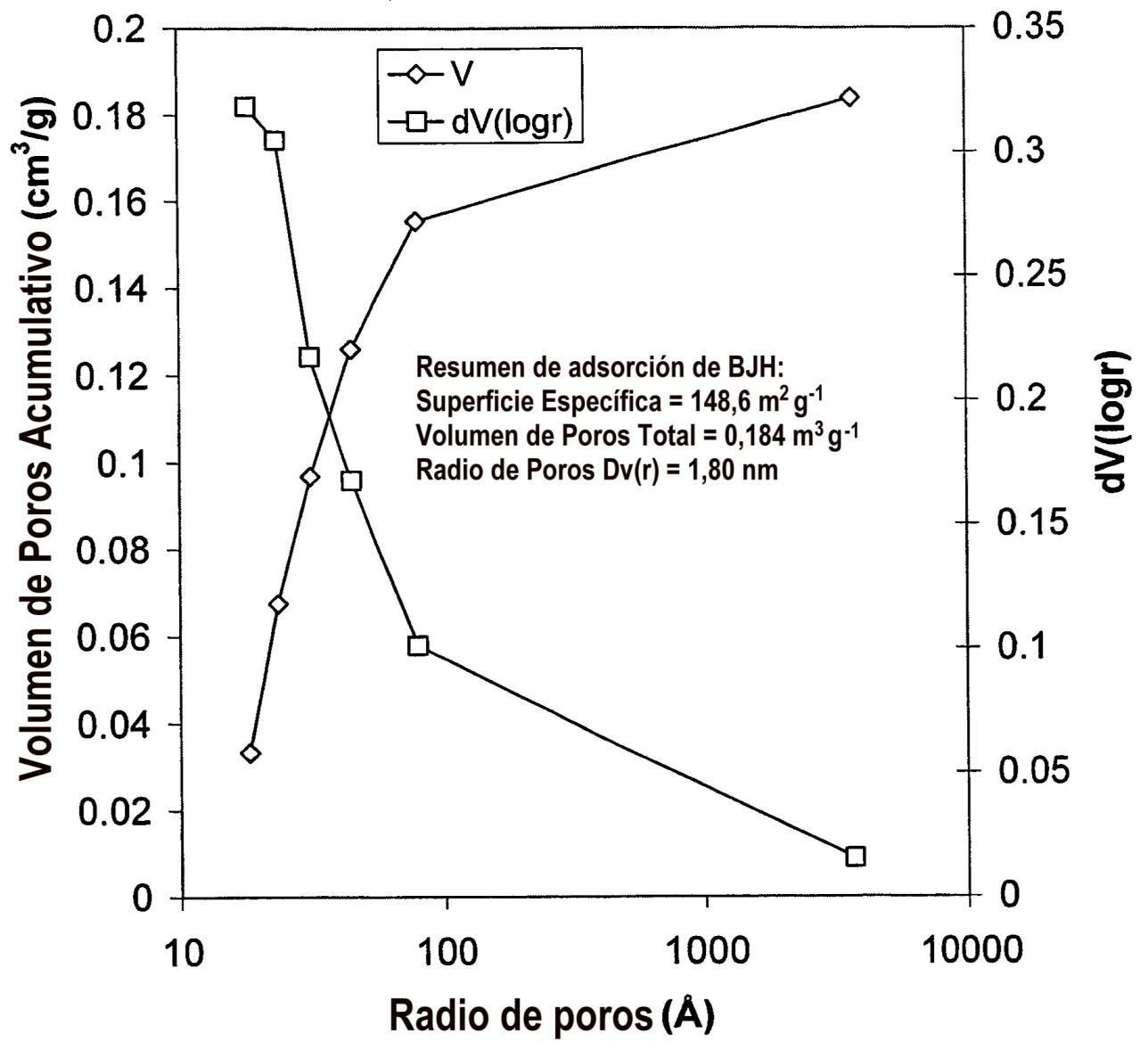


Fig. 6

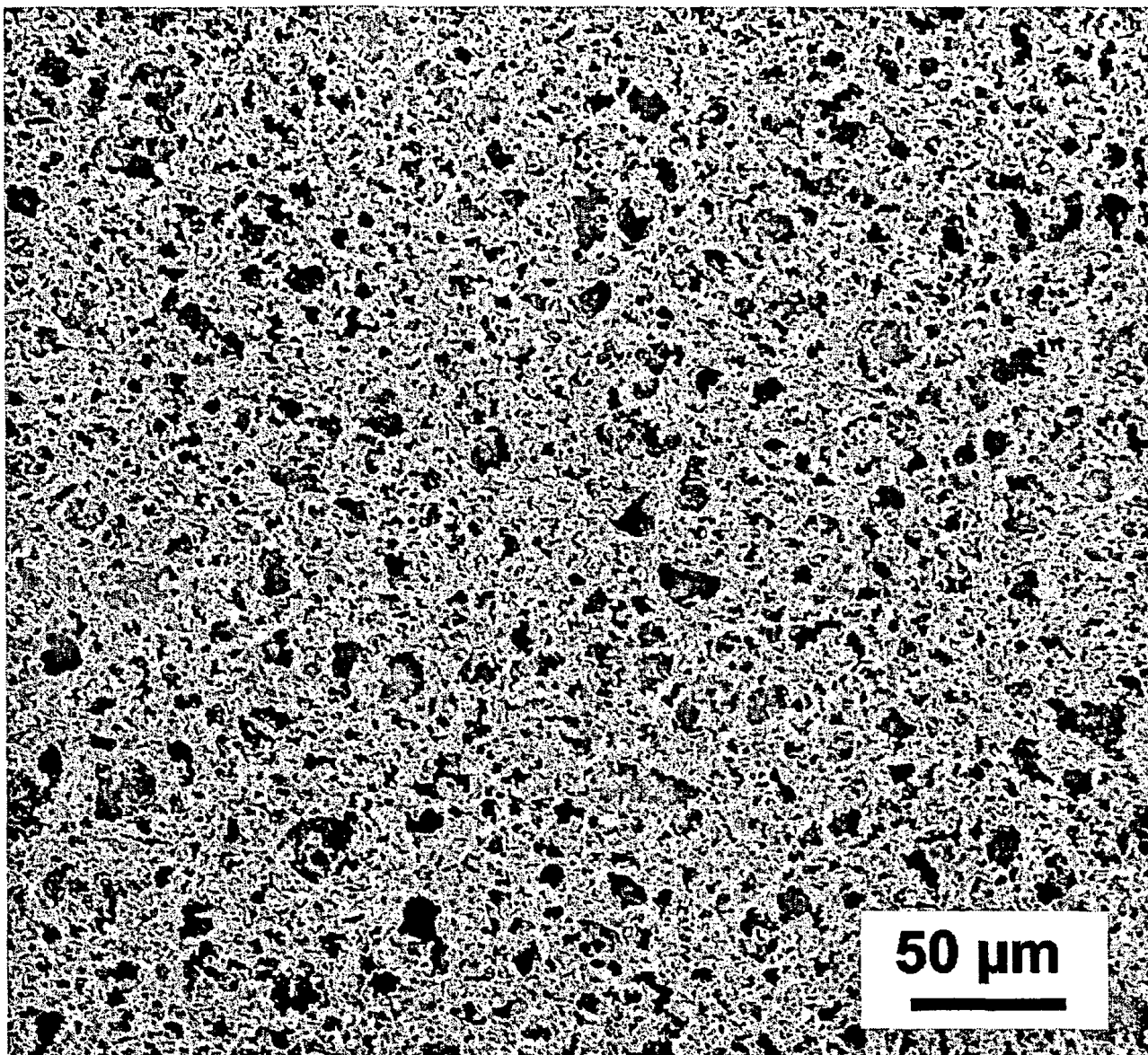


Fig. 7

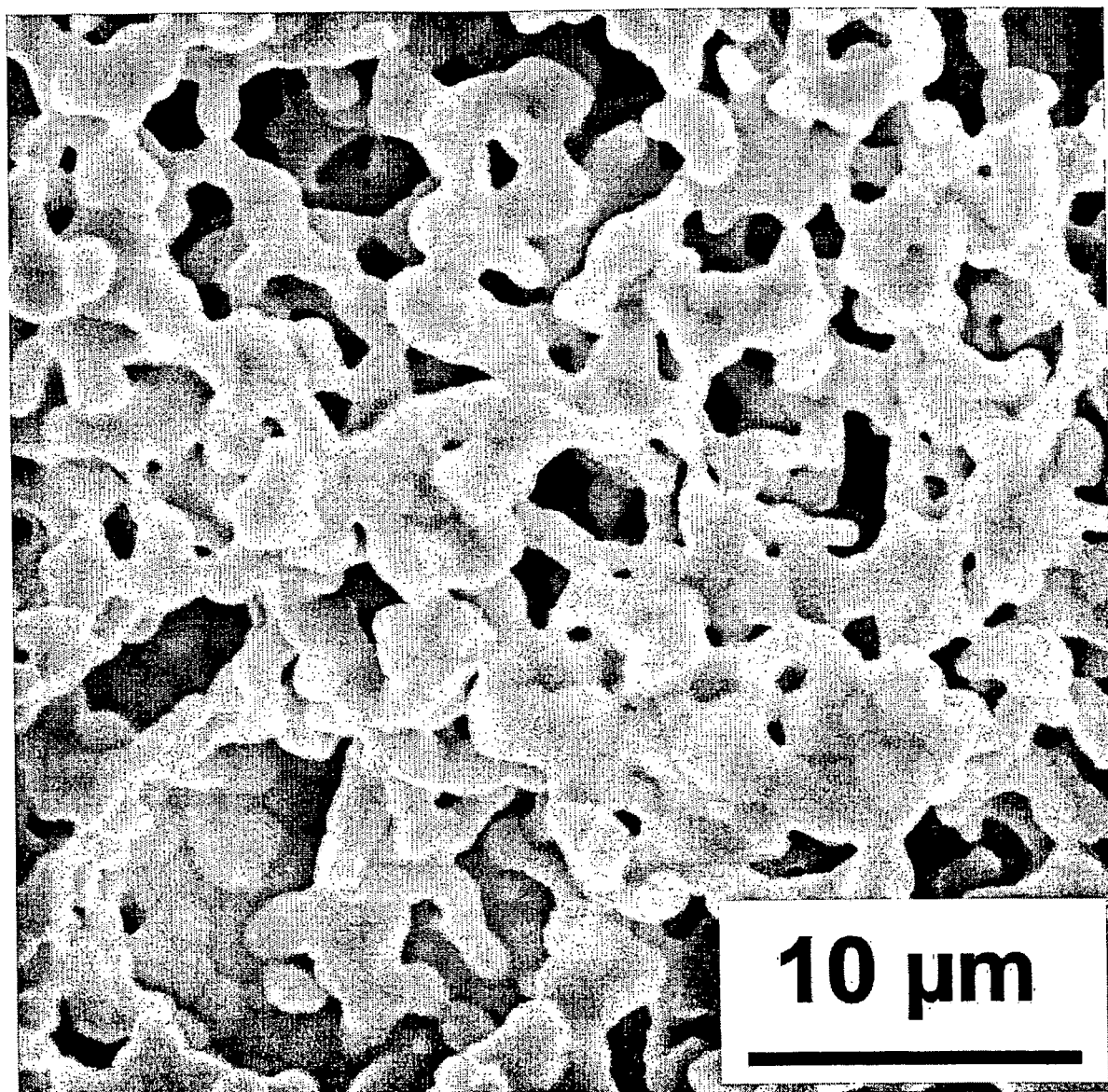


Fig. 8

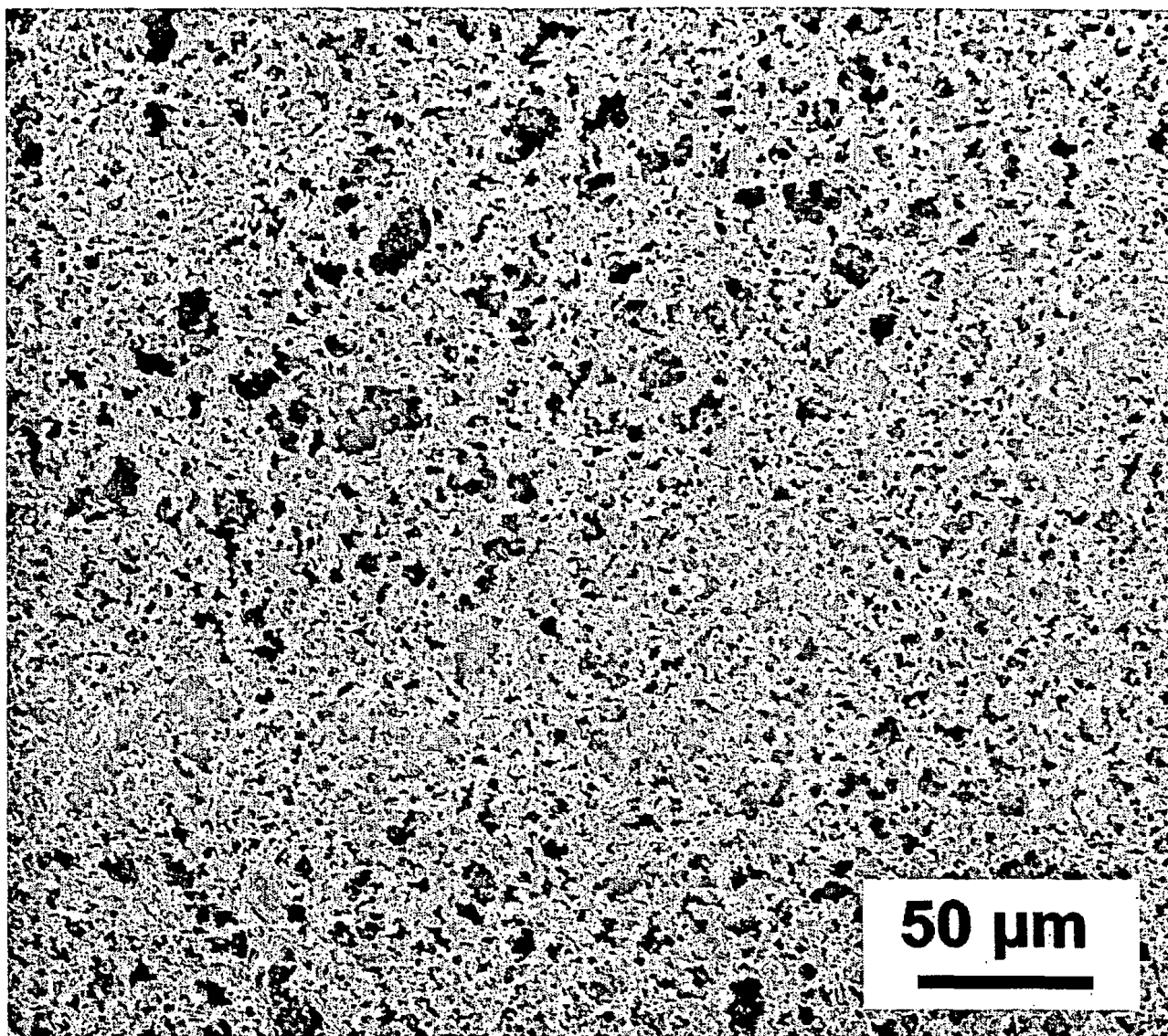


Fig. 9

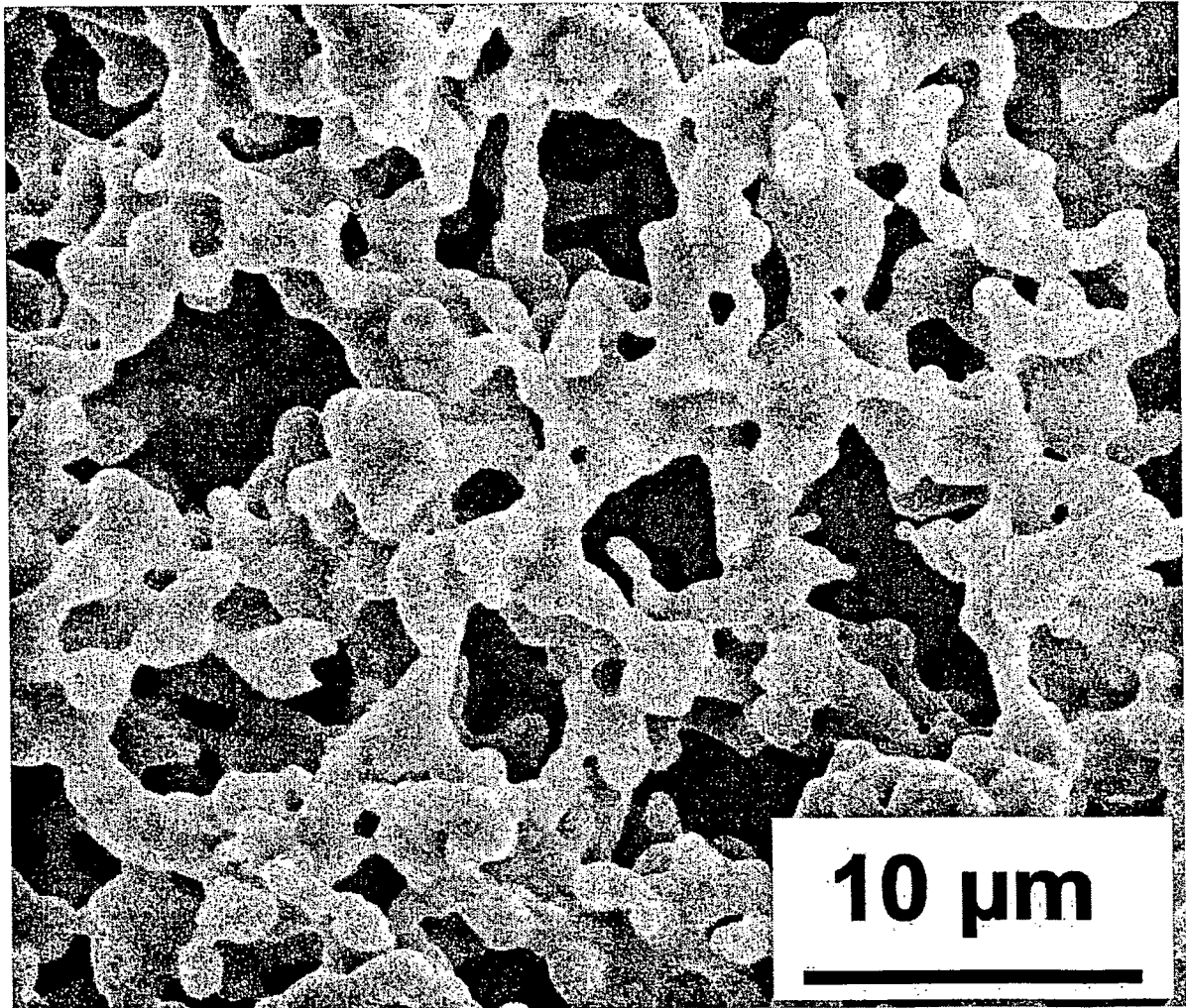


Fig.10

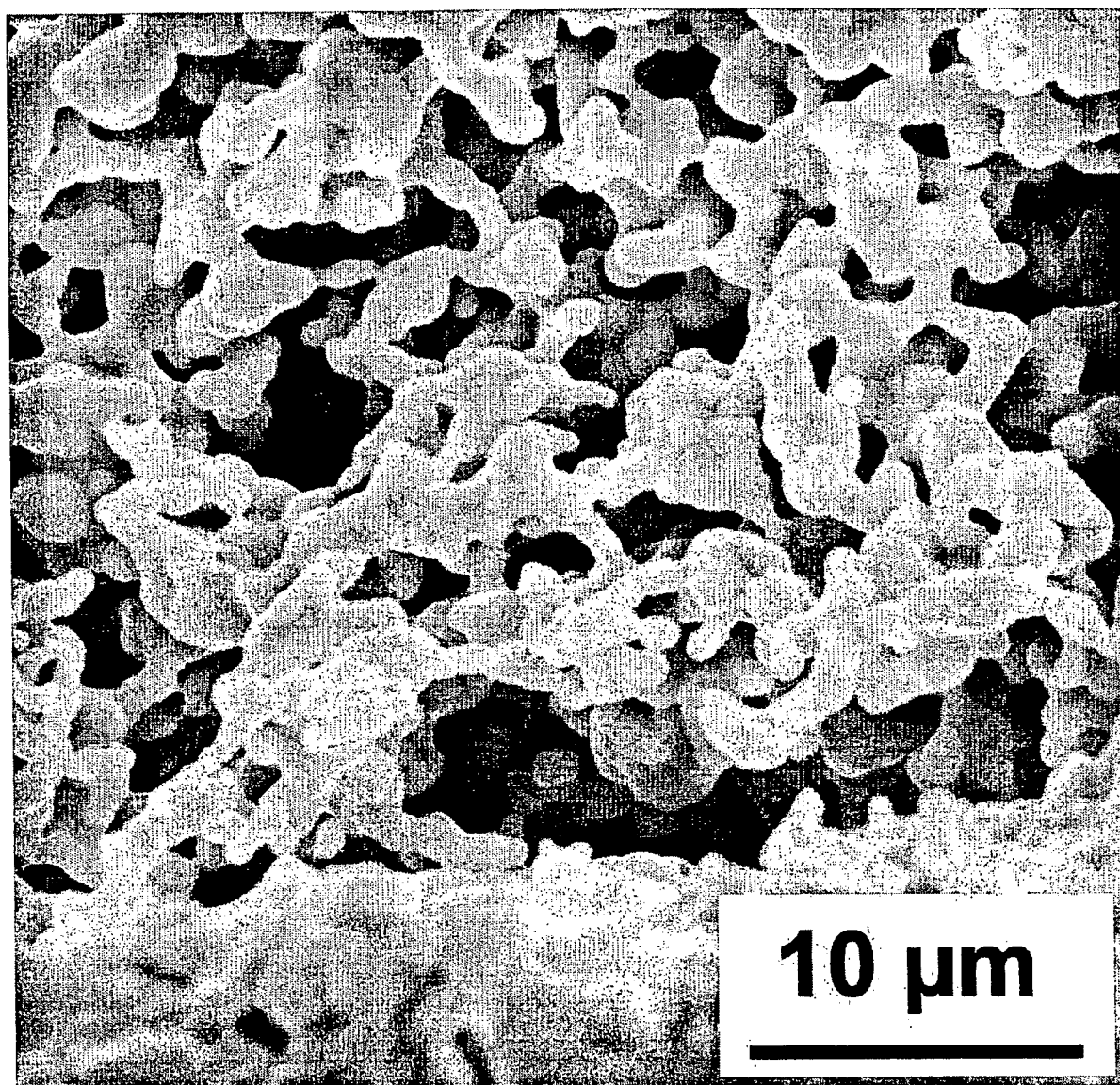


Fig.11

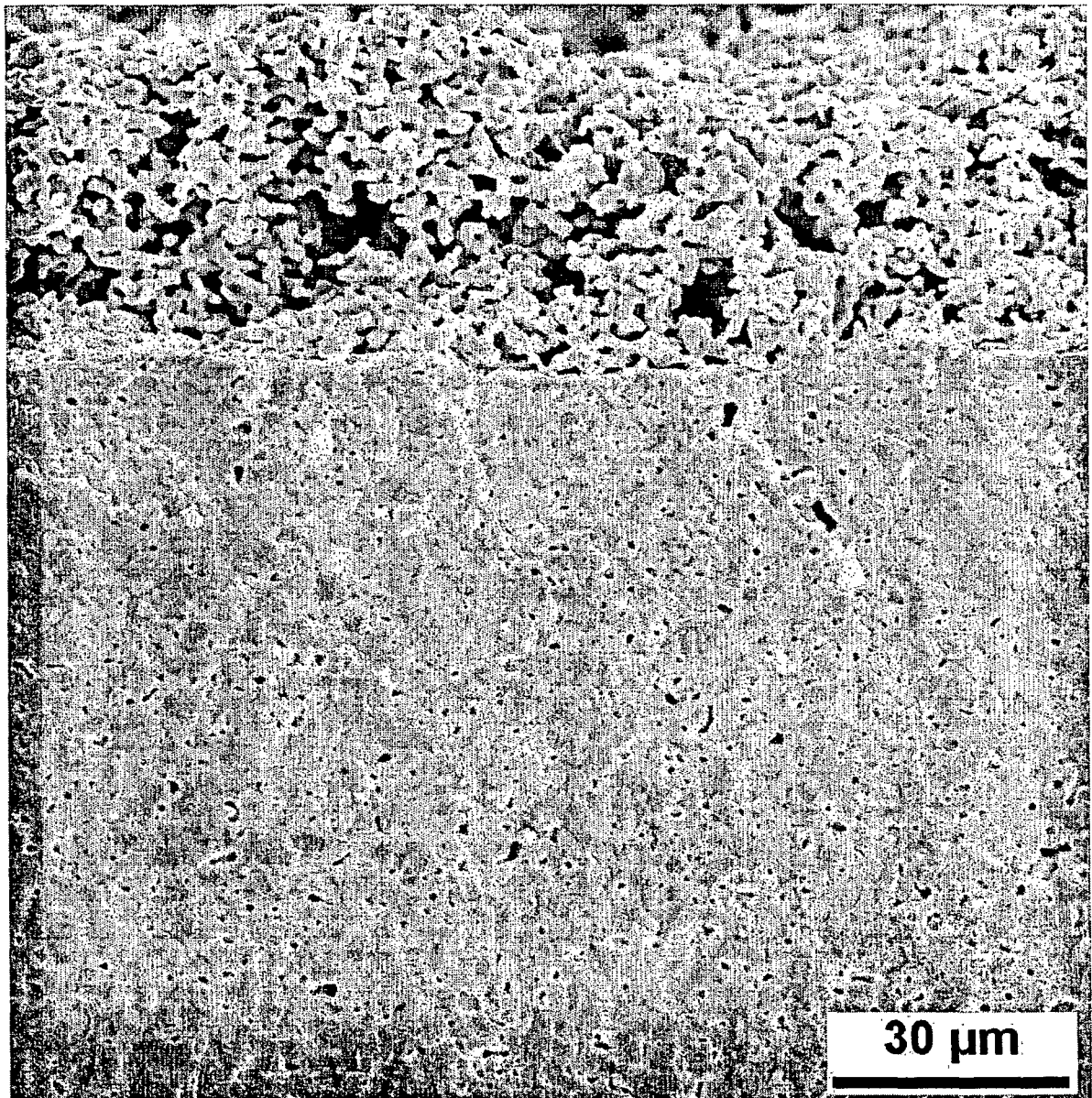


Fig.12

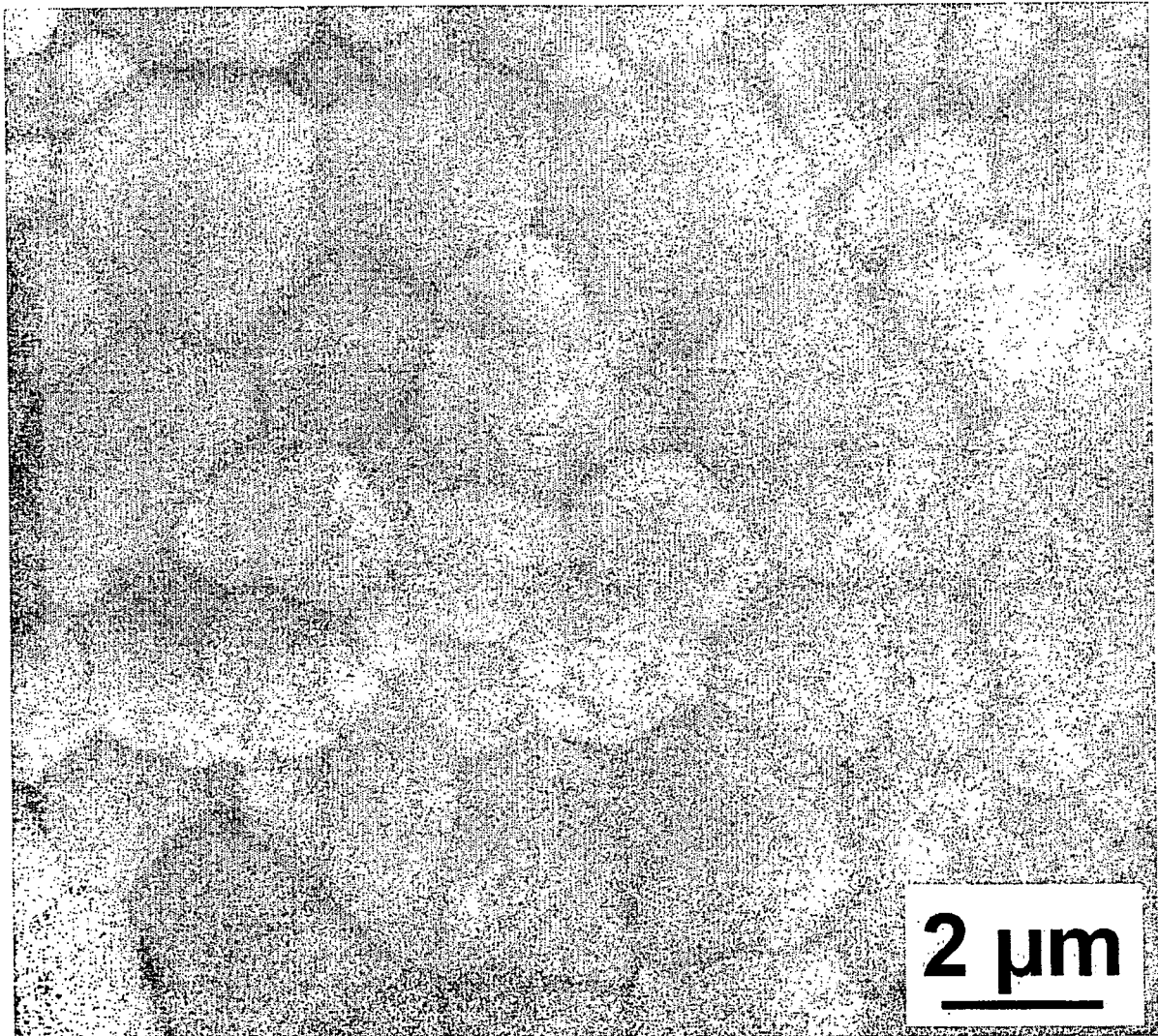


Fig.13

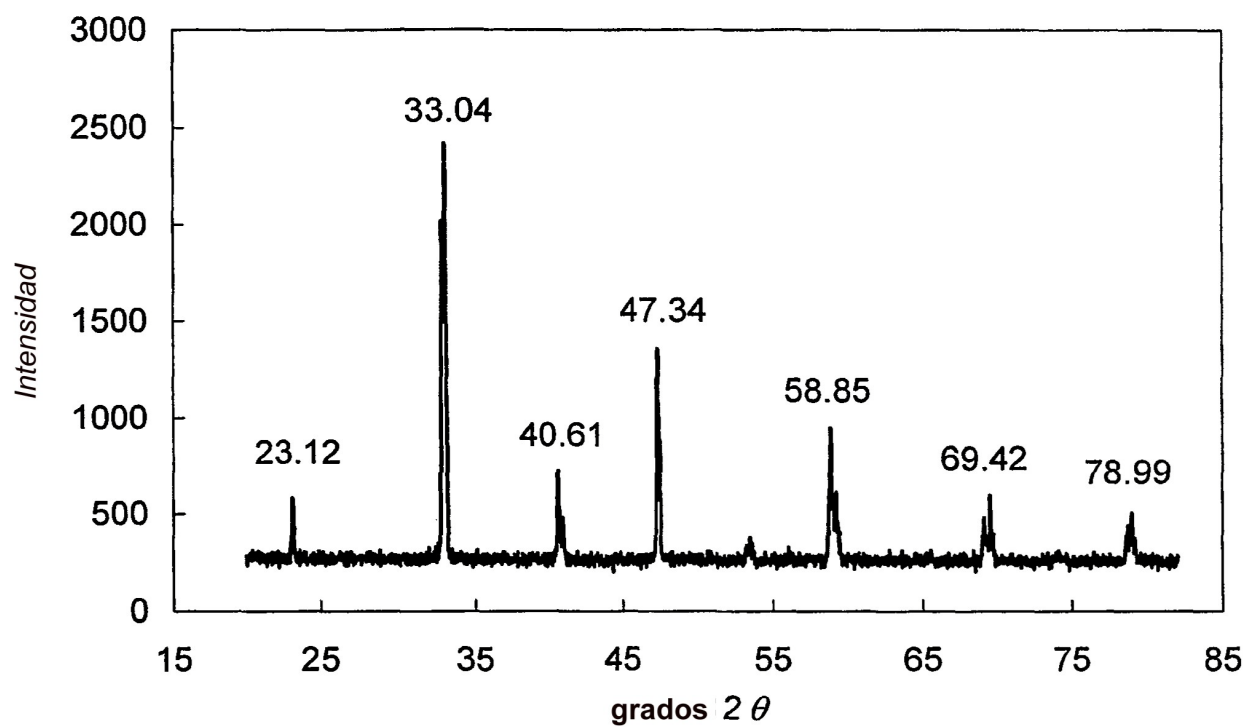


Fig.14

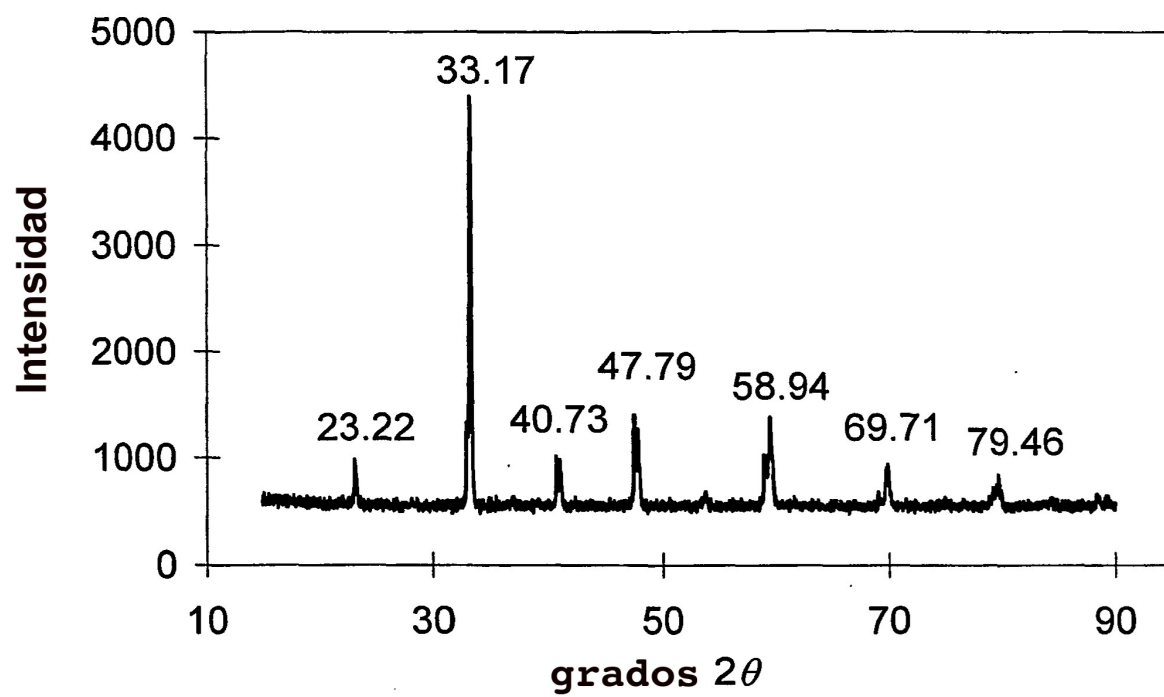


Fig.15

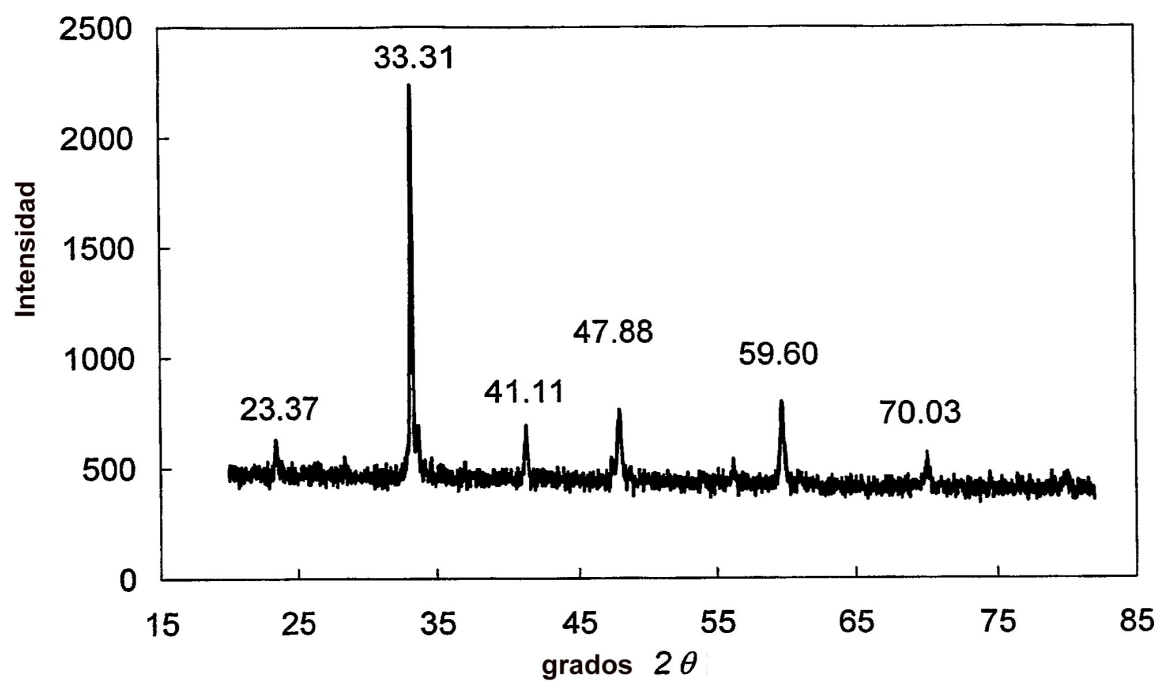


Fig.16

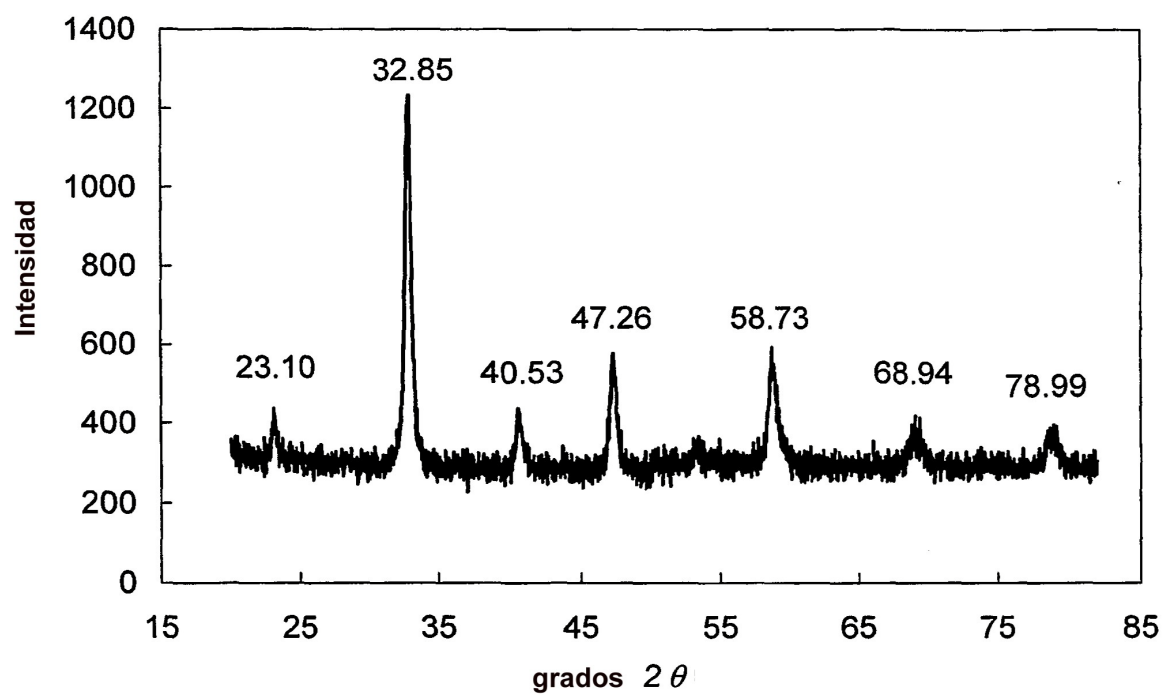


Fig.17

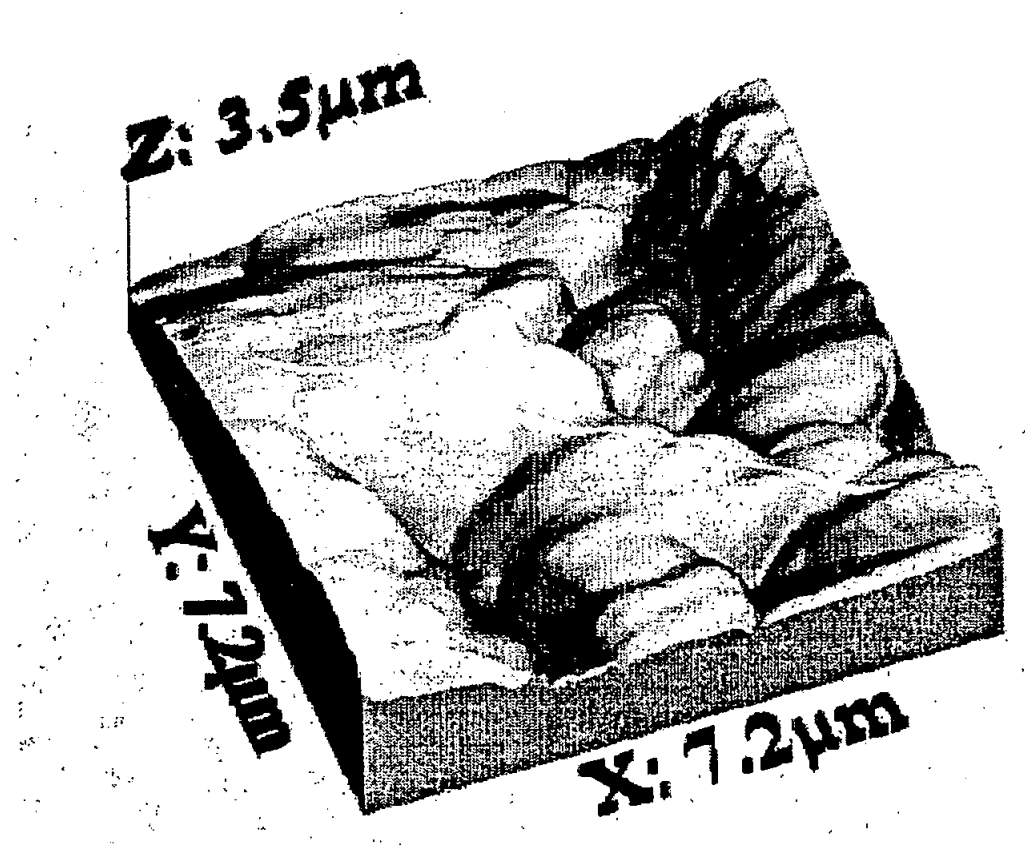


Fig.18

Perfil de altura

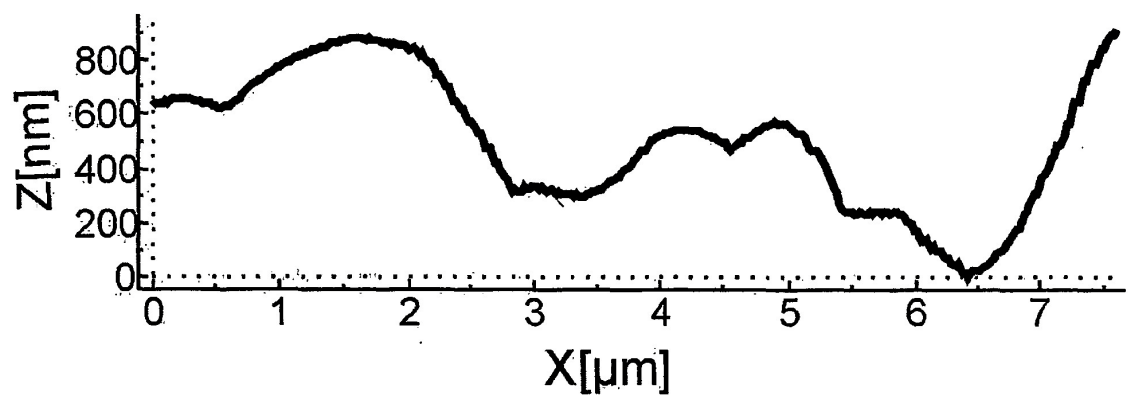


Fig.19

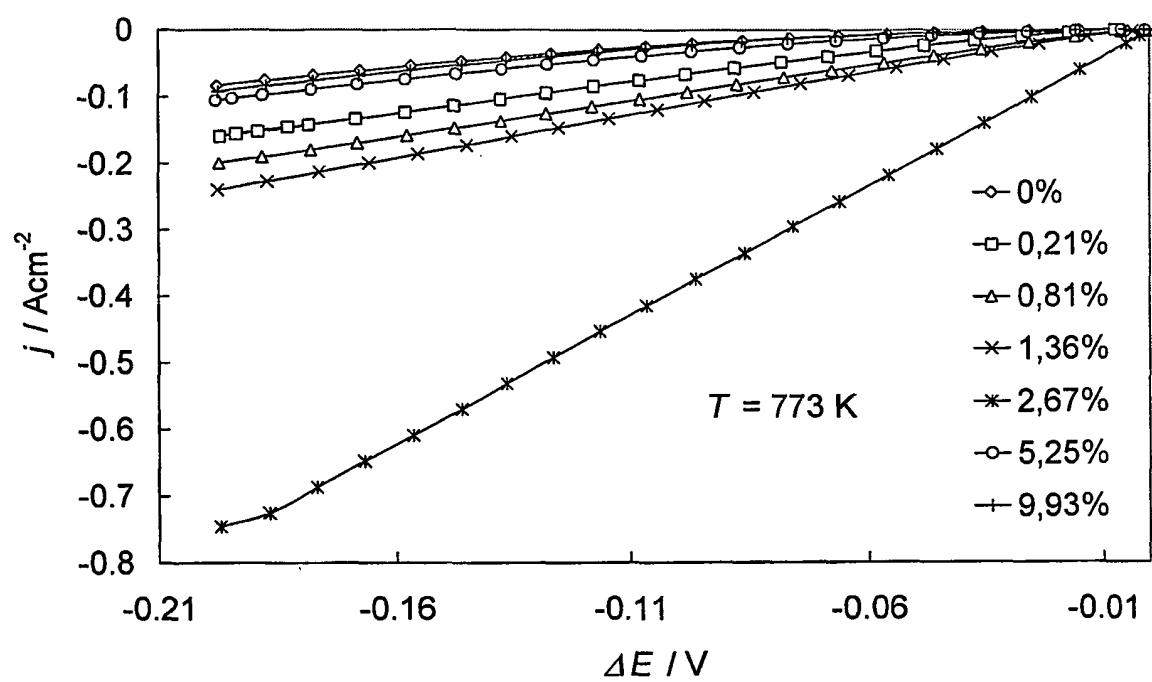


Fig.20

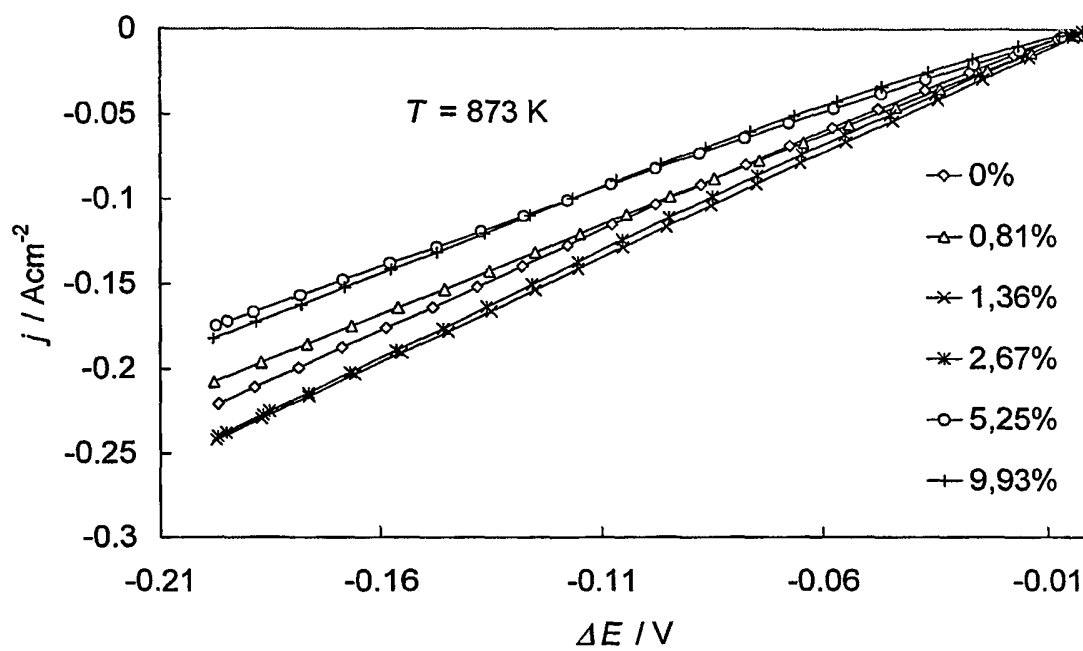


Fig.21

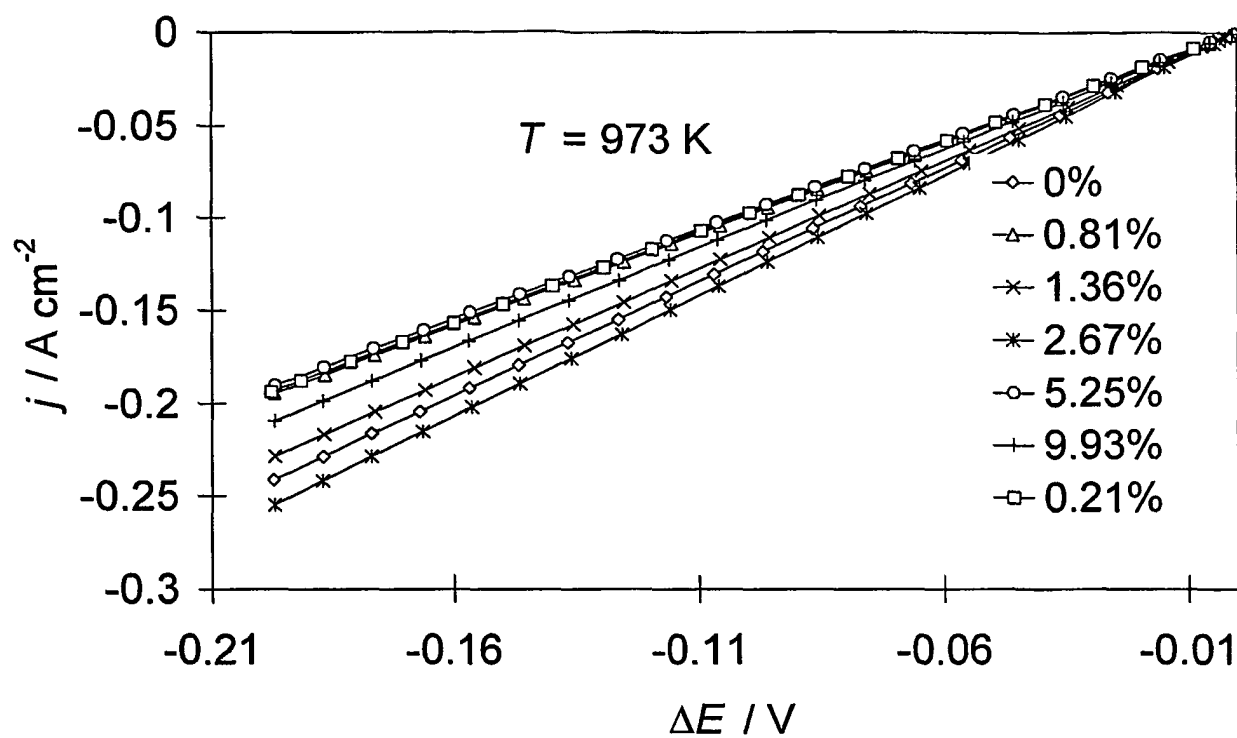


Fig.22

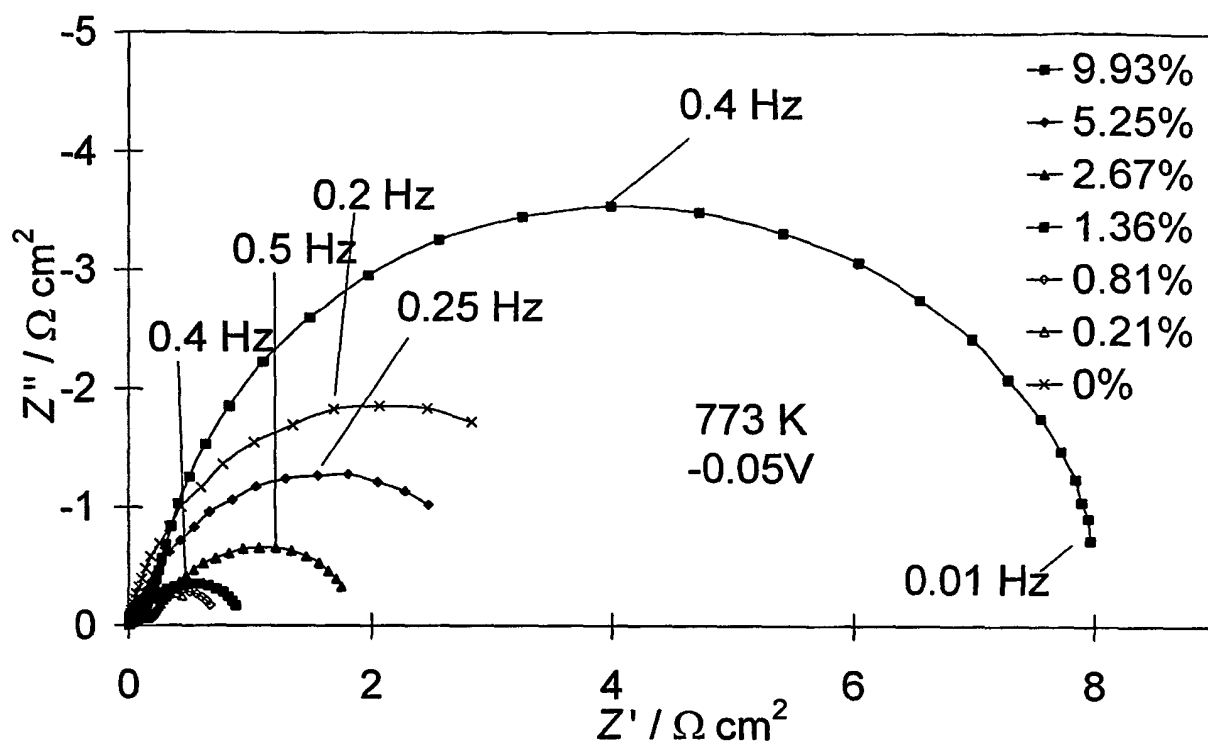


Fig.23

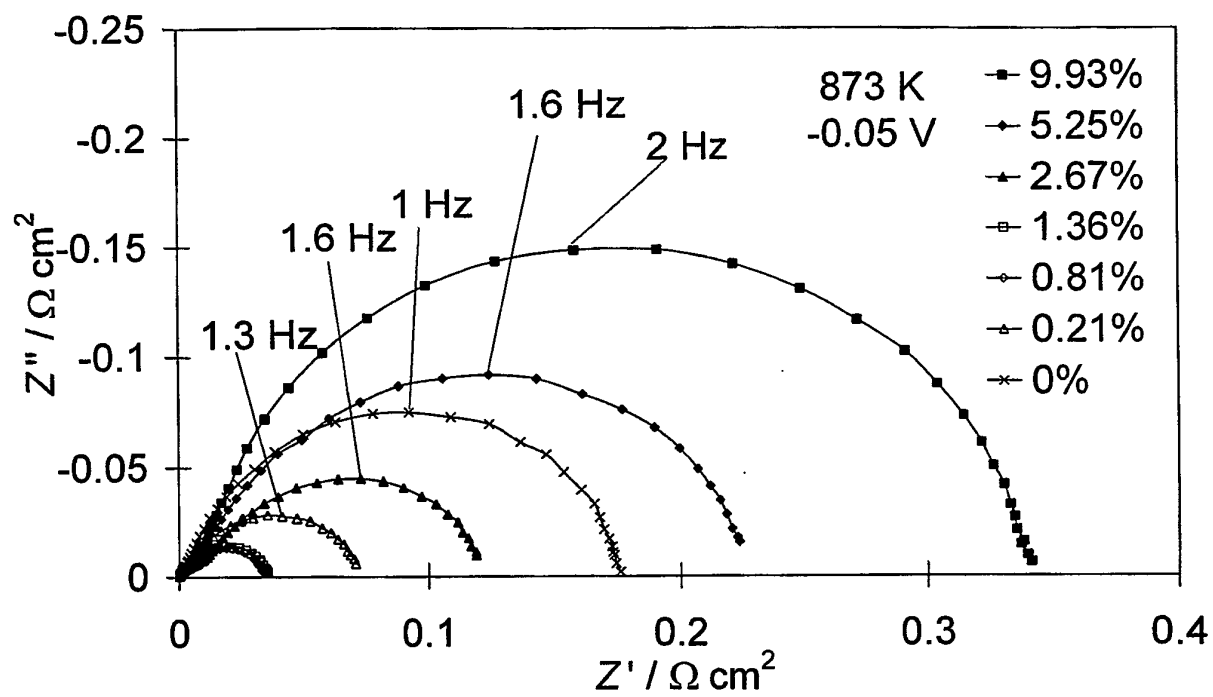


Fig. 24

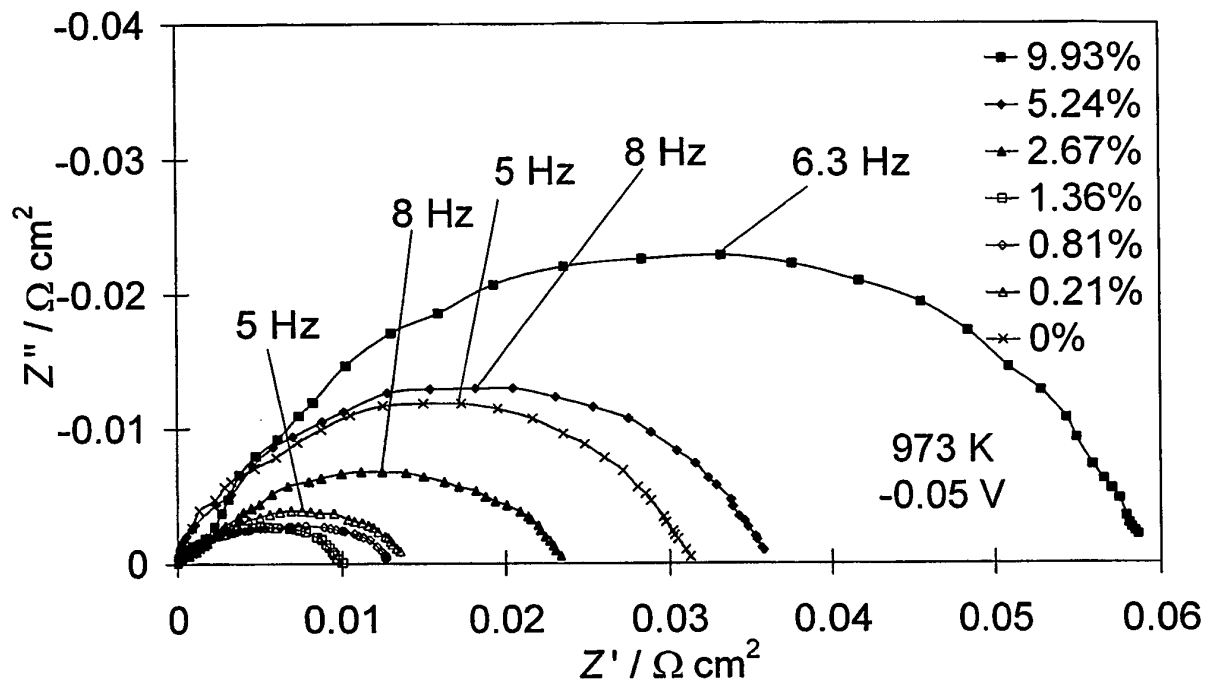


Fig.25

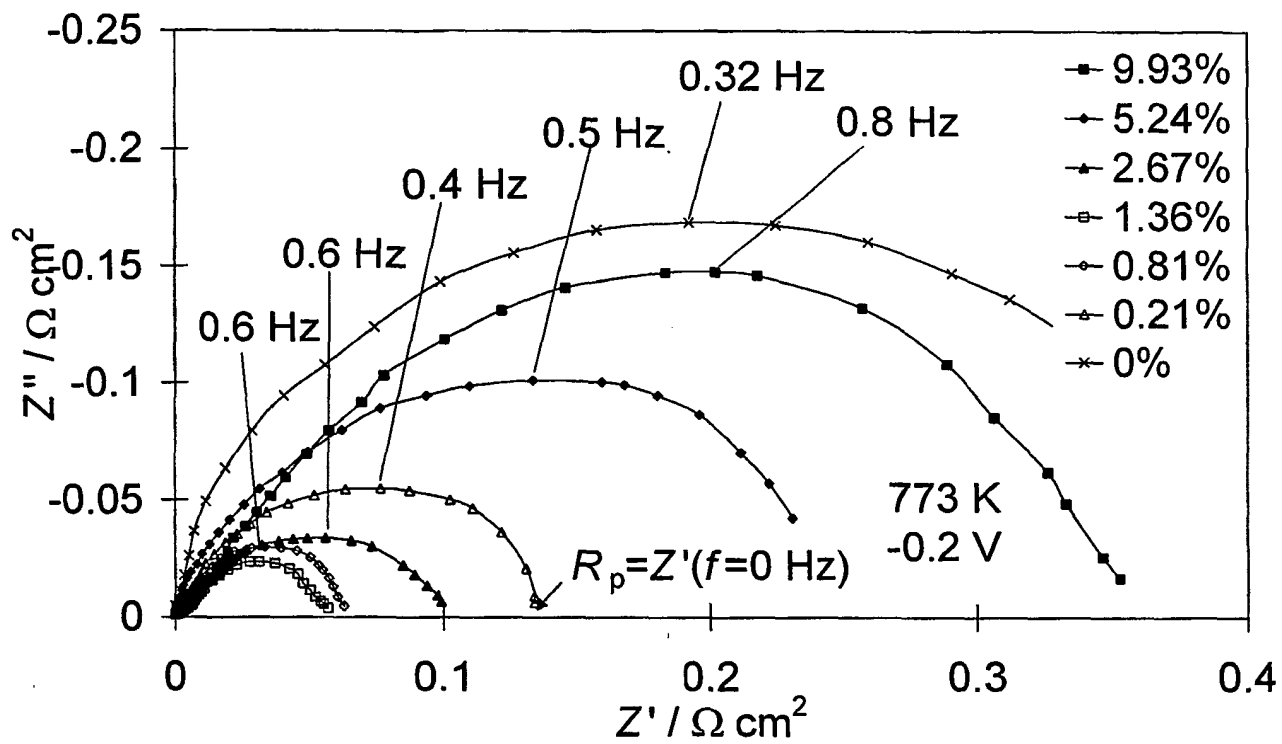


Fig.26

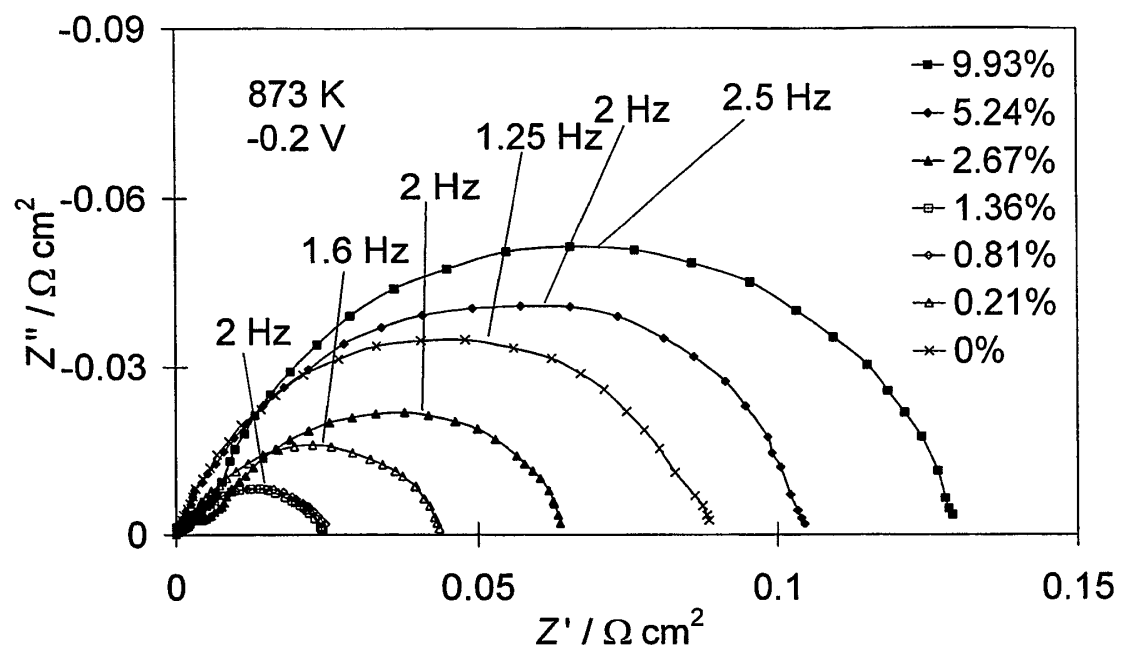


Fig.27

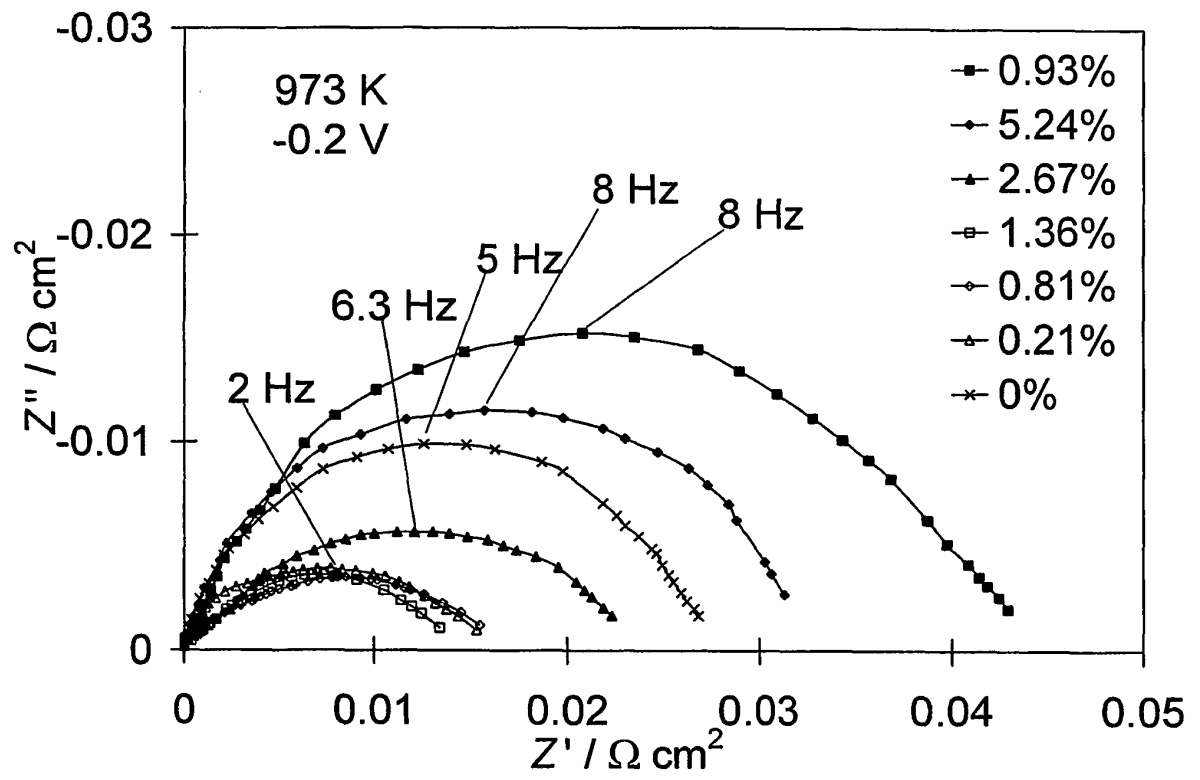


Fig.28

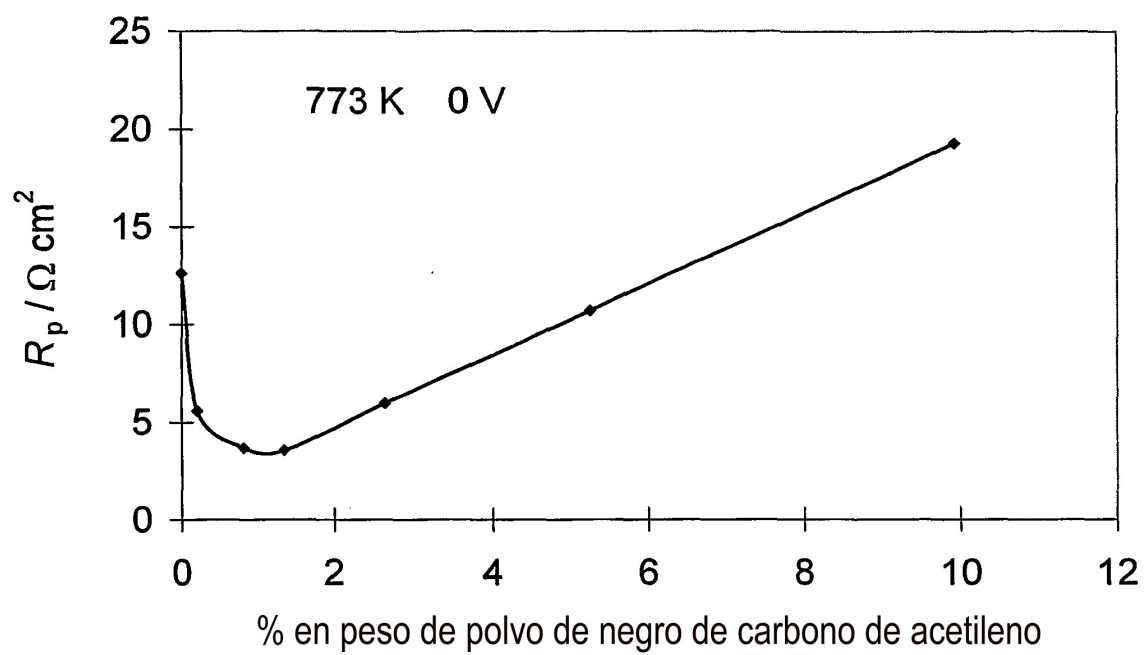


Fig.29

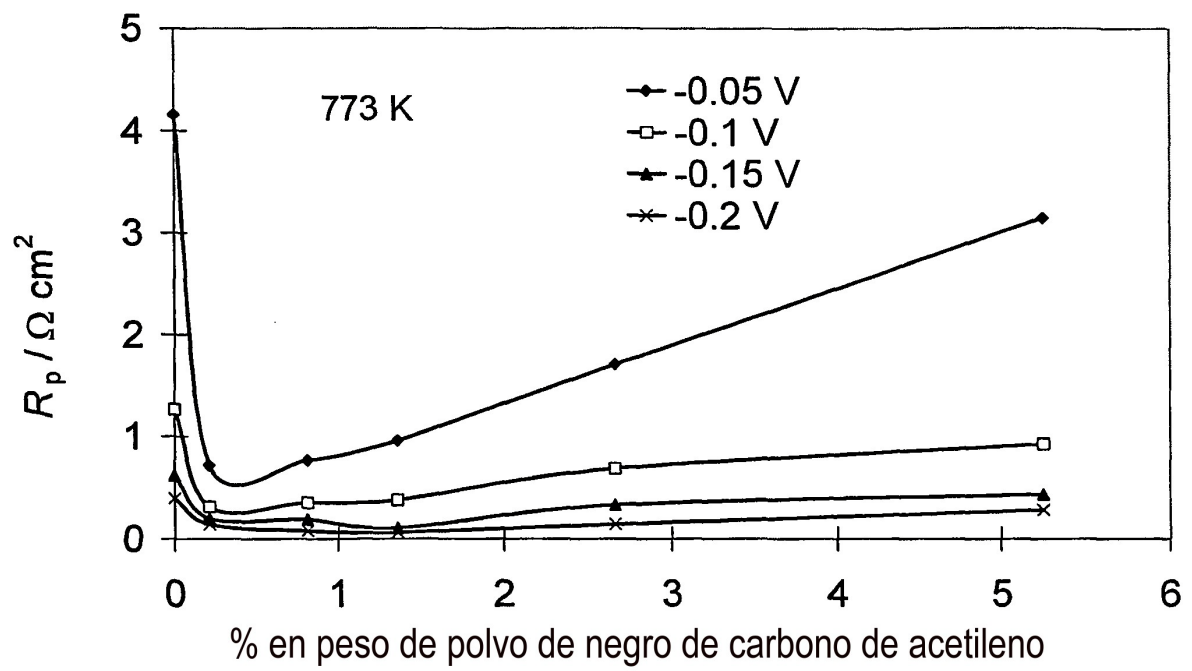


Fig.30

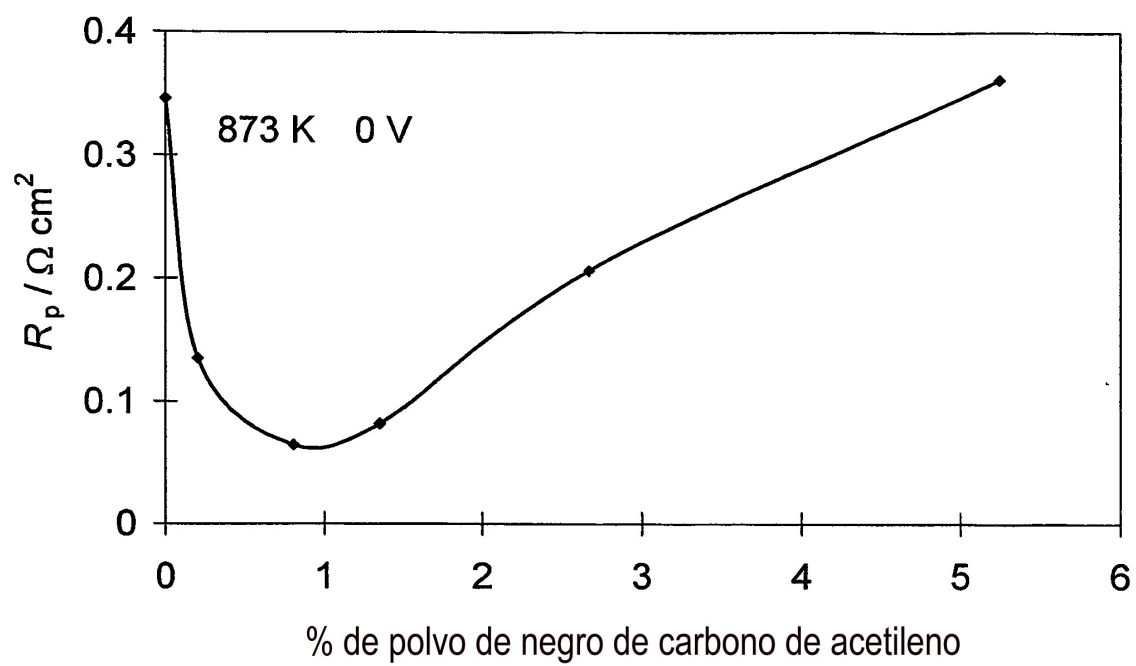


Fig.31

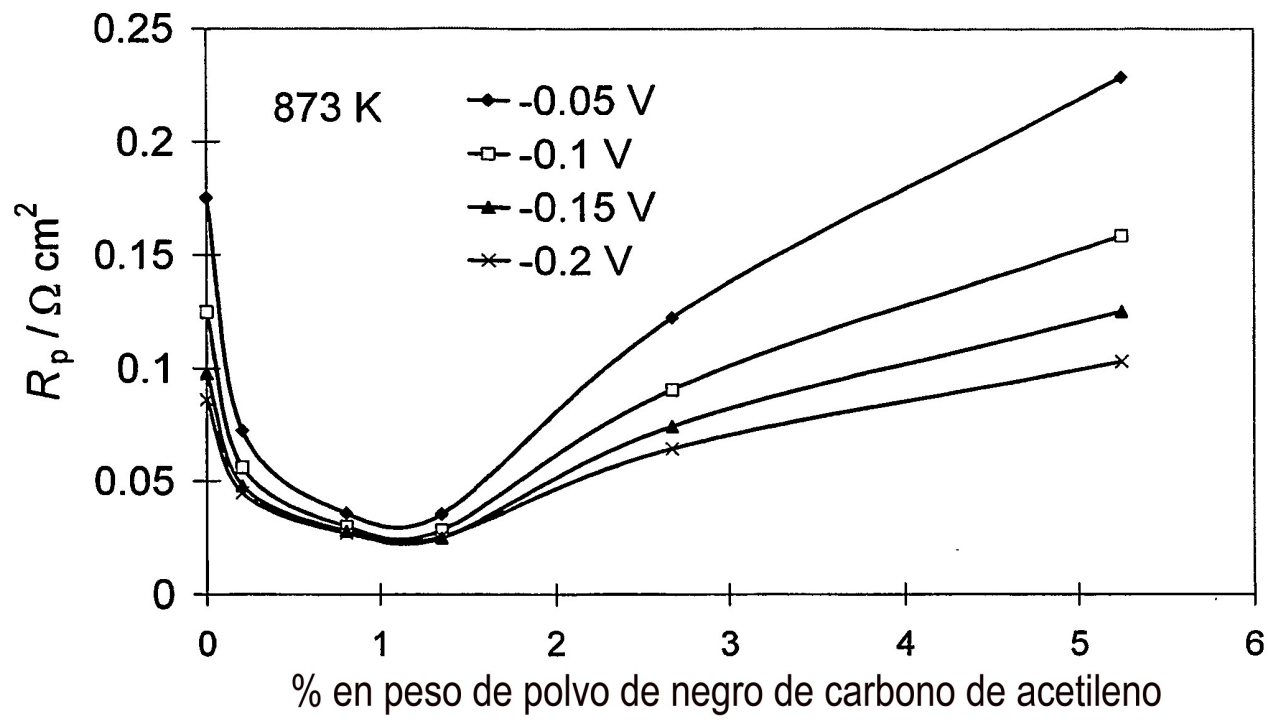


Fig.32

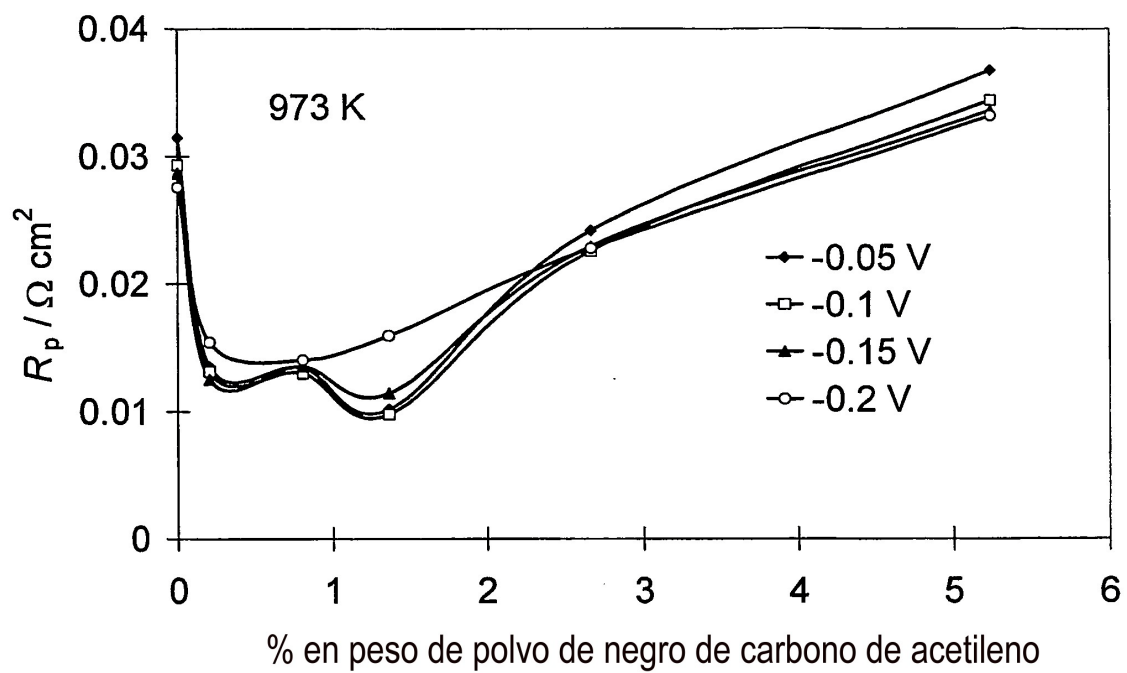


Fig.33

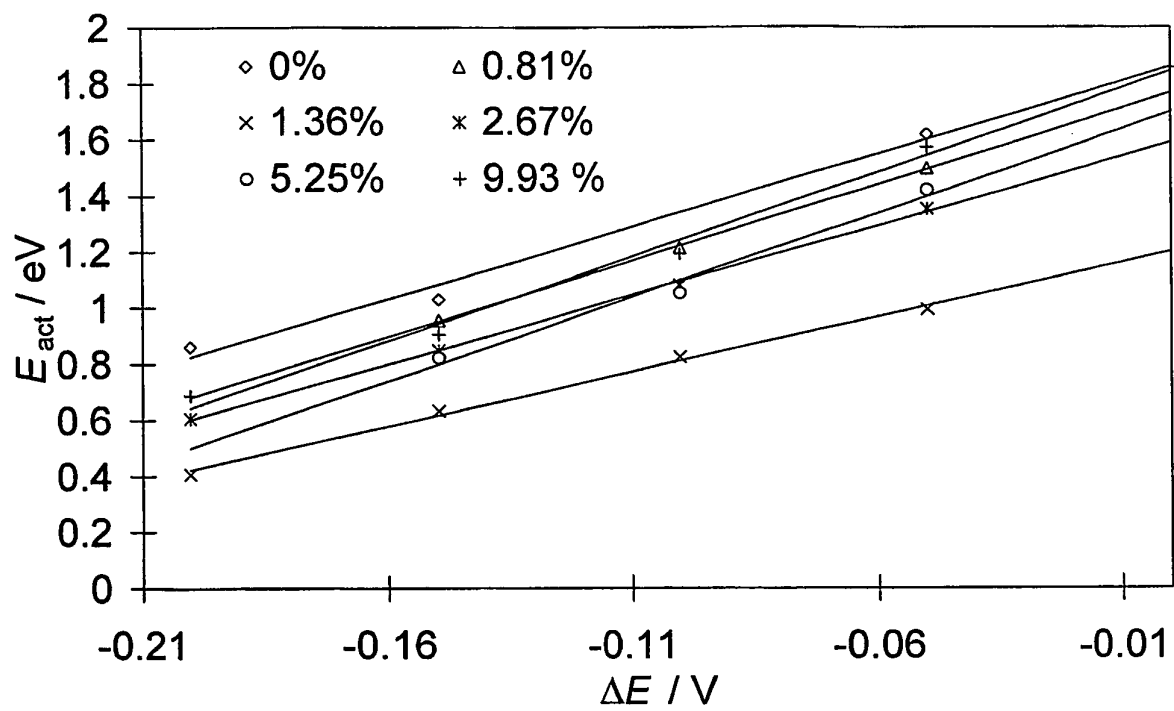


Fig.34