

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 269**

51 Int. Cl.:

H01M 8/12 (2006.01)

C01G 23/00 (2006.01)

C01G 51/00 (2006.01)

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09290267 .5**

96 Fecha de presentación: **10.04.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2110873**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.10.2009**

54 Título: **TITANATOS DE ESTRUCTURA PEROVSKITA O DERIVADOS Y SUS APLICACIONES.**

30 Prioridad:
14.04.2008 FR 0802032

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2012

73 Titular/es:
**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES
BÂTIMENT "LE PONANT D" 25, RUE LEBLANC
75015 PARIS, FR**

72 Inventor/es:
**Gauthier, Gilles y
Delahaye, Thibaud**

74 Agente: **Pons Ariño, Ángel**

ES 2 373 269 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Titanatos de estructura perovskita o derivados y sus aplicaciones

- 5 La invención tiene por objeto nuevos materiales de tipo titanato de estructura perovskita o derivada y sus utilidades para la producción de electrodos, más particularmente en celdas de pila SOFC (por *Solid Oxide Fuel Cell* o pila de combustible con electrodo óxido sólido) o celdas de Electrolizador de Vapor de Agua a Alta Temperatura (EVHT), igualmente conocidas bajo el nombre de SOEC (por *Solid Oxide Electrolysis Cell*). Estos nuevos materiales presentan la particularidad de que pueden ser empleados como material de cátodo de SOFC, ánodo de SOEC, pero también, después de una reducción parcial, como material para ánodo de SOFC o cátodo de SOEC.
- 10 Las celdas SOFC constituyen uno de los sistemas más avanzados para producir electricidad con un rendimiento elevado y sin perjudicar el medio ambiente. Pueden utilizar como combustible hidrógeno o un hidrocarburo como metano.
- Cada celda comprende dos electrodos, un ánodo y un cátodo, separados por un electrolito.
- 15 Cada compartimiento del electrodo debe estar constituido de un material que satisfaga varias restricciones: la microestructura debe ser estable durante la producción y la utilización de la celda; los diferentes compuestos de la celda deben ser químicamente compatibles y presentar coeficientes de expansión térmica próximos; la porosidad y la actividad catalítica deben permitir que la celda presente buenos resultados. De manera más precisa, el ánodo y el cátodo deben estar dotados de una conductividad electrónica elevada.
- 20 Además, deben ser estables en condiciones reductoras para el ánodo y oxidantes para el cátodo. Es además deseable que el material del electrodo presente conductividad iónica.
- El material habitual para la producción del electrolito es óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio (YSZ).
- 25 Los ánodos de las pilas SOFC están constituidos habitualmente de una mezcla cerámica-metal (cermet). Los cermets con base de níquel, en particular los cermets con base de Ni y óxido de zirconio estabilizados por el óxido de itrio (designado por YSZ) han sido perfeccionados y funcionan de manera notable con hidrógeno como combustible. Para las celdas que funcionan con hidrocarburos, los cermets Ni-cerina o Cu-cerina han sido perfeccionados más recientemente.
- 30 Los cermets Ni/YSZ tienen no obstante numerosos inconvenientes: a alta temperatura provocan la sinterización de las partículas de níquel, el envenenamiento con azufre y el depósito de carbono cuando el sistema funciona con hidrocarburos. Si, para evitar el depósito de carbono, se introduce una cantidad importante de agua en la cabeza de la celda, se produce un engrosamiento acelerado de los granos de níquel y al final una pérdida de rendimiento del electrodo.
- 35 En el caso de las celdas EVHT, la utilización de cermet de Ni/YSZ implica emplear una cantidad importante de hidrógeno en el agua utilizada como combustible a la entrada del cátodo, y esto para evitar una oxidación del níquel en NiO y/o Ni(OH) particularmente, lo que implicaría una degradación del electrodo, sobre todo a lo largo de las fases de detención del sistema.
- Se han estudiado varios medios con el fin de reemplazar los cermets en las celdas de las pilas SOFC:
- 40 El titanato de estroncio solo, únicamente sustituido por lantano (La) en el sitio A, no es útil como se hace explícito en Q.X. Fu et al., *Journal of the Electrochemical Society*, 153(4) D74-D83 (2006) et Olga A. Marina et al., *Solid State Ionics*, 149 (2002), 21-28.
- Los titanatos de estroncio sustituido por otros metales de transición parecen constituir un medio prometedor, pero su puesta a punto necesita mejoras en la formulación del material.
- 45 Una de las soluciones consideradas para limitar el envejecimiento prematuro observado en las interfaces electrodo/electrolito es desarrollar nuevos materiales que puedan ser utilizados a la vez como cátodo y como ánodo. En efecto, la introducción de un único y mismo material de electrodo significan ante todo una sola compatibilidad química y termomecánica con el electrolito que se va a generar dentro de la celda. La configuración simétrica permite por otro lado un cierto número de simplificaciones importantes.
- 50 En efecto, la introducción de un único y mismo material para los electrodos debería facilitar la reducción de las tensiones mecánicas dentro de la celda. Debería también permitir la simplificación del procedimiento de elaboración por empleo de una co-sinterización de los electrodos, pudiendo limitar los fenómenos de interdifusión dentro de la celda, permitiendo disminuir el coste de fabricación y la manipulación a veces delicada. Así, deberían poder realizarse celdas más robustas, más fiables y potencialmente menos costosas.

Otro de los objetivos que se busca alcanzar es la síntesis de un nuevo tipo de cermet que contiene una cantidad muy baja de níquel, que tiene un papel puramente catalítico asociado con una matriz cerámica conductora mixta (iónica/electrónica) y que además es básica, es decir, con fuerte poder de "desprendimiento de carbón" en presencia de bajas cantidades de H₂O y/o CO₂.

- 5 Se ha buscado particularmente obtener un compuesto básico que comprende una muy baja cantidad de catalizador, extremadamente dividido; y por lo tanto extremadamente activo, y repartido de manera homogénea en la interfaz porosidad/cerámica.

10 Para resolver el conjunto de estos problemas se ha buscado obtener un material que pueda ser utilizado para la fabricación del ánodo y del cátodo, de manera que resuelve los problemas de compatibilidad térmica, química y mecánica dentro de la celda y que simplifique las condiciones de fabricación de la celda.

15 Las celdas simétricas, que emplean el mismo material como material de ánodo y como material de cátodo son conocidas en la técnica anterior: D.M. Bastidas, et al., Journal of Materials Chemistry, 16, (2006), 1603-1605, han puesto en evidencia la posibilidad de utilizar un compuesto de tipo perovskita (La_{0,75}Sr_{0,25})Cr_{0,5}Mn_{0,5}O₃ (LSCM) como material de electrodo para SOFC que puede ser utilizado a la vez como ánodo y como cátodo con el fin de desarrollar celdas simétricas. Las primeras pruebas realizadas en celdas simétricas (LSCM/YSZ/LSCM) demuestran comportamientos relativamente buenos a 900°C: 300 mW.cm⁻² bajo H₂ y 225 mW.cm⁻² bajo CH₄. En este caso preciso es el mismo material, estable en ciclo redox, que se preconiza como material de ánodo y de cátodo para SOFC.

20 J.C. Ruiz-Morales et al., Electrochimica Acta, 52, (2006), 278-284 han buscado optimizar la microestructura de electrodos con base en LSCM con el fin de aumentar los rendimientos de la celda LSCM/YSZ/LSCM. Se obtiene a 950°C una potencia de 550 mW.cm⁻² bajo H₂ y de 350 mW.cm⁻² bajo CH₄. Incluso si son ya dignos de interés, estos valores no son, sin embargo, suficientemente elevados dada la temperatura de funcionamiento.

25 Este equipo ha desarrollado recientemente otro tipo de celdas simétricas La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}X'_{0,5}O_{3-δ}/La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,9}Mg_{0,2}O_{2,85}/La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}X'_{0,5}O_{3-δ} (X' = Mn, Fe et Al) (J. Peña-Martínez, et al., Electrochimica Acta, 52, (2007), 2950-2958). Han alcanzado una potencia máxima de 54 mW.cm⁻² a 800°C bajo Ar/H₂ (5%) humidificado para las celdas de tipo La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}M'_{0,5}O_{3-δ}/La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,8}O_{2,85}/La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Cr_{0,5}Mn'_{0,5}O_{3-δ}. Estos trabajos recientes muestran el interés en desarrollar la tecnología de las celdas simétricas.

El documento WO 03/094268 describe titanatos de estroncio dopados y su utilización para producir electrodos de celdas electroquímicas y dispositivos tales como SOFC, SOEC.

- 30 El titanio puede ser sustituido por Ni, pero hasta un 20% como máximo.

El documento JP 2005 050760 A divulga un catalizador que entra en la constitución del ánodo para pila con combustible de electrolito polimérico sólido, de estructura perovskita que responde a la fórmula A (Ti_{1-y}B_y)O_{3-δ} donde A se escoge entre metales alcalinotérreos, metales alcalinos, lantánidos, itrio y escandio, y B se escoge entre metales de transición y estaño, siendo la proporción atómica (y) del dopante B inferior a 60%.

- 35 P.R: Slater et al. en Journal of Materials Chemistry, vol. 7, no. 12, 1 de diciembre de 1997, páginas 2495-2498, describen el titanato de estroncio dopado al Nb de estructura perovskita, como material potencial de ánodo para pilas de combustible con electrolito óxido sólido.

40 El documento US 2004/265669 A1 divulga compuestos de titanatos de estroncio utilizados dentro de los ánodos para pila de combustible con electrolito óxido sólido, teniendo estos compuestos una estructura perovskita o derivada y que responde a la fórmula general (SR_{1-1.5x}M_{1x})_{1-y/2}Ti_{1-y}M_{2y}O₃ (I) o (SR_{1-1.5x}M_{1x})_{1-y/2}Ti_{1-y/2}M_{2y}O_{3-δ}(II) donde M1 es un primer átomo metálico trivalente dopante del estroncio (de preferencia Y), x es el porcentaje molar del dopante M1 (preferiblemente 0-0.04), M2 es un segundo átomo metálico pentavalente dopante del titanio (preferiblemente Nb), y es el porcentaje molar del dopante M2 (preferiblemente 0-0.2) y δ = 0-0.7.

45 La presente invención se fundamenta en el desarrollo de un nuevo material de tipo titanato de estructura perovskita sustituido en el sitio del titanio por un elemento de transición como por ejemplo níquel reducible bajo hidrógeno, de manera que pase a estado metálico.

Esta propiedad permite que el material sea empleado como cátodo de celda SOFC, y simultáneamente, una vez reducido, como ánodo de una misma celda.

La invención tiene por primer objeto un compuesto que responde a la fórmula general (I):

- 50
$$M^1_{x1}M^2_{x2}(Ti_{(1-y-z)}M^3_yM^4_z)O_{(3-\delta)} \quad (I)$$

donde:

- M^1 representa un átomo o una mezcla de átomos escogidos entre los alcalinotérreos,
 - M^2 representa un átomo o una mezcla de átomos escogidos entre las tierras raras,
 - M^3 representa un átomo o una mezcla de átomos escogidos entre los metales de transición siguientes: Ni, Co, Cu,
 - M^4 representa un átomo o una mezcla de átomos escogidos entre los metales de transición diferentes a Ni, Co, Cu; las tierras raras que aceptan una coordinación 6; los metales pobres que tengan un grado de oxidación (+III),
- 5
- $x = x_1 + x_2$ representa la estequiometría de A con respecto a B en la estructura perovskita ABO_3 , con $0,9 \leq x \leq 1$; $0 < x_1 < 1$; $0 < x_2 < 1$,
 - y representa el porcentaje molar de M^3 en la subred del titanio y $0,25 \leq y \leq 0,75$,
 - z representa el porcentaje molar de M^4 en la subred del titanio y $0 \leq z \leq 1$,
- 10
- δ representa un número y $0 \leq \delta \leq 0,5$. Este coeficiente permite darse cuenta de la presencia eventual de lagunas de oxígeno en la estructura perovskita de manera que mantenga su electroneutralidad y esto particularmente bajo atmósfera reducida donde Ti puede adoptar, incluso parcialmente, un grado de oxidación inferior a +IV.
- 15
- La expresión "tierras raras" designa un conjunto de 17 elementos, que comprenden los lantánidos: Lantano (La), Cerio (Ce), Praseodimio (Pr), Neodimio (Nd), Prometio (Pm), Samario (Sm), Europio (Eu), Gadolinio (Gd), Terbio (Tb), Disprosio (Dy), Holmio (Ho), Erblio (Er), Tulio (Tm), Iterbio (Yb), Lutecio (Lu), así como itrio (Y) y escandio (Sc).
- La expresión "alcalinotérreos" designa un conjunto de átomos compuesto de Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra.
- La expresión "metales de transición" designa un conjunto constituido por 29 elementos químicos de número atómico 21 a 30, 39 a 48 y 72 a 80: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg.
- 20
- La expresión "metales pobres" designa un conjunto constituido por elementos químicos metálicos que en la tabla de clasificación periódica de los elementos están adyacentes a los metaloides. Este conjunto está más precisamente constituido de los siguientes átomos: aluminio, galio, indio, estaño, talio, plomo, bismuto.
- De manera preferencial, en la fórmula (I), se verifica una o varias de las condiciones siguientes:
- M^1 se escoge entre: Ba, Sr, Ca, o una mezcla de estos átomos,
- 25
- M^2 se escoge entre: La, Ce, Pr, Nd, Y, o una mezcla de estos átomos,
 - M^3 representa Ni,
 - M^4 representa un átomo o una mezcla de átomos escogidos entre:
- (i) los metales de la primera serie de transición, de número atómico de 21 a 30, aparte de Ni, Co, Cu e incluso más preferiblemente entre: Mn, Fe, V
- 30
- (ii) los metales pobres siguientes: Al, Ga, In,
- $0,95 \leq x \leq 1$,
 - $0,25 \leq y \leq 0,75$.
- Preferiblemente $0 \leq x_1 \leq 0,5$; $0,4 \leq x_2 \leq 1$.
- 35
- Los compuestos de fórmula (I) tienen una estructura perovskita. El término perovskita designa una familia de minerales de la misma estructura cuya fórmula general es ABO_3 . En la estructura perovskita cúbica ideal, la coordinación de los átomos A es 12: están en un sitio con ambiente cúbico de oxígeno. La coordinación de los átomos B es 6, y están en un sitio con ambiente octaédrico de oxígeno. Así, la estructura perovskita está constituida por octaedros BO_6 unidos por los vértices a lo largo de los tres ejes cristalográficos, estando colocados los átomos A en los sitios dejados vacantes por los octaedros (Figura 1).
- 40
- No obstante, es raro que la estructura quede así simétrica y en general se observan numerosas distorsiones (desplazamientos polares, racionales o bajo el efecto Jahn-Teller de los iones) como lo han descrito K.S. Aleksandrov et al. (K.S. Aleksandrov and V.V. Berznosikov, Hierarchies of perovskite-like crystals (review), Phys. Solid State, 39, (1997), 695-714).

Otro objeto de la invención es un procedimiento de fabricación de los compuestos de fórmula (I):

Los compuestos de fórmula (I) se preparan como regla general en presencia de aire. Los óxidos y/o los carbonatos metálicos de Ti, M¹, M², M³ y M⁴ se escogen en función de la fórmula (I) alcanzada, y en las proporciones estequiométricas apropiadas, es decir las proporciones estequiométricas de la fórmula escogida.

5 Los componentes (óxidos y/o carbonatos metálicos) son triturados en presencia preferiblemente de un disolvente, tal como un hidrocarburo ligero, como por ejemplo pentano, hexano, heptano, incluso eventualmente un alcohol ligero de tipo etanol o bien incluso una cetona tal como acetona y en presencia de aire, durante varios minutos hasta varias horas. Luego se evapora el disolvente, se comprime y calcina el polvo, preferiblemente a una temperatura superior a 1000°C, ventajosamente comprendida entre 1000°C y 1400°C, durante varias horas bajo aire.

10 Según una variante, la invención tiene por objeto un compuesto de fórmula general (II):



donde M¹, M², M³, M⁴, x₁, x₂, y, z, δ tienen el mismo significado que en la fórmula (I) y m es un entero superior o igual a 1.

15 Según esta variante, el compuesto de fórmula (II) tiene una estructura derivada de la perovskita y que se denomina Ruddlesden Popper-, comparable a las ilustradas por F. Lichtenberg et al. (Progress in Solid State Chemistry, 29, (2001), 1-17) y puede ser obtenido según un método similar a la obtención de los compuestos de la fórmula (I) que se adaptan a los protocolos conforme a las enseñanzas de la técnica F. Lichtenberg et al. (Progress in Solid State Chemistry, 29, (2001), 1-18) y W. Sugimoto et al. (Solid State Ionics, 108, (1998), 315-319).

De manera preferencial, en la fórmula (II) se verifica uno varias de las condiciones siguientes:

20 - M¹ se escoge entre: Ba, Sr, Ca, o una mezcla de estos átomos,

- M² se escoge entre: La, Ce, Pr, Nd, Y o una mezcla de estos elementos,

- M³ representa Ni,

- M⁴ representa un átomo o una mezcla de átomos escogidos entre:

25 (i) los metales de la primera serie de transición, de número atómico de 21 a 30, aparte de Ni, Co, Cu e incluso más preferiblemente un átomo o una mezcla de átomos escogidos entre: Mn, Fe, V,

(ii) los metales pobres siguientes: Al, Ga, In,

- m=1,

- 0,95 ≤ x ≤ 1,

- 0,25 ≤ y ≤ 0,75.

30 Preferiblemente 0,20 ≤ x₁ ≤ 0,80 ; 0,20 ≤ x₂ ≤ 0,80.

Los nuevos materiales perovskita de la invención, de fórmula (I) o (II) pueden ser utilizados para la fabricación de cátodos de pilas SOFC o de ánodos de celdas EVHT.

35 Los nuevos materiales perovskita de la invención de fórmula (I) o (II) pueden ser utilizados igualmente para la fabricación de materiales de ánodos de pilas SOFC o cátodos de celdas EVHT. Para esto son sometidos a una etapa de reducción parcial que conduce a un material compuesto que presenta una dispersión muy homogénea del compuesto metálico M³ en la superficie del material de soporte.

40 La reducción del material del cátodo para formar el cermet constitutivo del electrodo con hidrógeno se basa en el método de ex-solución. La formación de cermets por ex-solución ha sido muy desarrollada en el campo de la catálisis con el fin de obtener compuestos que presenten una dispersión muy homogénea del catalizador metálico en la superficie del soporte del catalizador y mejoran la intimidad entre el catalizador y el sustrato de catálisis. Este procedimiento que consiste en reducir, a menudo *in situ*, un compuesto que contiene un elemento metálico (generalmente el níquel) con el fin de salir de la estructura cristalina total o parcialmente y formar entonces el cermet, lo que ha sido bautizado por R. Shiozaki et al. (Stud. Surf. Sci. Catal., 110, (1997), 701-710), como método SPC (Solid Phase Crystallisation). Los cermets entonces formados se utilizan en temperatura en presencia de CH₄ para producir, por oxidación parcial, gas de síntesis (*syngas*). Este método es más ventajoso para preparar cermets

que la técnica de impregnación que no permite obtener una repartición también homogénea de nanopartículas de níquel.

5 T. Hayakawa et al. han estudiado mucho particularmente la utilización por SPC de los cermetes de tipo $\text{Ni/Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (T. Hayakawa et al, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35, (1996), 192-195 ; K. Takehira, et al., *Catalysis Today*, 24, (1995), 237-242) y los compuestos $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}$ y $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}$ (T. Hayakawa et al., *Catal. Lett.*, 22, (1993), 307-317) para aplicaciones puramente catalíticas. En los dispositivos y los procedimientos de la invención, la aplicación es muy diferente puesto que estos compuestos están integrados en sistemas electroquímicos simétricos y es el mismo material que se utiliza en calidad de electrodo al aire (compuesto restante monofásico) y electrodo con hidrógeno (compuesto que se convierte en cermet).

10 Comparativamente con los electrodos de la técnica anterior, los electrodos de la invención tienen propiedades electroquímicas, eléctricas, mecánicas y catalíticas mejoradas. Pueden ser utilizados con toda clase de combustibles sin presentar los inconvenientes de los electrodos Ni/YSZ.

La invención tiene por objeto un electrodo de un dispositivo electroquímico tal como un dispositivo SOFC o un dispositivo EVHT, comprendiendo este electrodo un material según una de las fórmulas (I) y (II).

15 Tiene incluso por objeto un electrodo de un dispositivo electroquímico, comprendiendo este electrodo un material que resulta de la reducción de un material según las fórmulas (I) y (II).

20 De manera ventajosa, la reducción del material de la invención del electrodo al aire se realiza en las condiciones siguientes: cocción en condiciones reductoras, bajo H_2 particularmente, a una temperatura comprendida entre 800 y 1500°C y para un tiempo que varía desde algunos minutos hasta algunas horas, y más ventajosamente comprendida 1000 y 1300°C y durante duraciones comprendidas entre 1 y 24 h.

Este tratamiento puede ser utilizado en el electrodo aislado o directamente en la celda.

Según la invención el material de fórmula (I) o (II) puede ser el material constitutivo del electrodo. Igualmente según la invención el material resultante de la reducción del material de fórmula (I) o (II) puede ser el material constitutivo del electrodo.

25 Estos nuevos materiales pueden emplearse igualmente en otras aplicaciones, particularmente como capa funcional del electrodo. Más generalmente, la invención tiene por objeto cualquier compuesto de un artículo electroquímico, caracterizado porque comprende un compuesto de fórmula general (I) o de fórmula general (II), y cualquier compuesto de un artículo electroquímico, caracterizado porque comprende un compuesto proveniente de la reducción de un compuesto de fórmula general (I) o de fórmula general (II).

30 Por "capa funcional" se entiende una fina capa de material electroconductor colocada entre el electrodo (ánodo o cátodo) y el electrolito. Eventualmente pueden superponerse varias capas funcionales de diferentes materiales. Estas capas funcionales sirven para proteger el electrodo mismo de una degradación, o para mejorar los resultados o la actividad catalítica del electrodo. Una capa funcional tiene generalmente un espesor de 1 a 50 μm , preferiblemente de 20 a 30 μm . Puede ser porosa, y particularmente puede presentar hasta 70% de porosidad.

35 La invención tiene incluso por objeto una celda electroquímica que comprende un ánodo, un cátodo y un electrolito en el cual el ánodo y el cátodo comprenden un mismo material escogido entre los de las fórmulas (I) y (II).

La invención tiene incluso por objeto una celda electroquímica que comprende un ánodo, un cátodo y un electrolito en el cual uno de los electrodos es un material escogido entre los de la fórmula (I) y (II) y el otro electrodo es en un material proveniente de la reducción del material del primer electrodo.

40 La invención tiene incluso por objeto una pila de combustible en óxido sólido o SOFC, comprendiendo esta pila un cátodo, un ánodo y un electrolito, ensamblados de manera laminar, estando colocado el electrolito entre el ánodo y el cátodo, comprendiendo el cátodo un compuesto de fórmula general (I) o de fórmula general (II), y comprendiendo el ánodo un material idéntico al del cátodo o un material proveniente de la reducción del material del cátodo.

45 El electrolito puede estar hecho de cualquier material habitualmente empleado en las celdas SOFC. En particular se puede utilizar como electrolito el óxido de zirconio estabilizado con itrio (o YSZ), que presenta una buena estabilidad térmica y química. Pero se puede utilizar cerina sustituida o no, perovskitas tales como LaGaO_3 sustituido con Sr y/o con Mg.

50 La invención tiene incluso por objeto un electrolizador de vapor de agua de alta temperatura, que comprende al menos un compuesto, en particular al menos un ánodo, en material de fórmula (I) o de fórmula (II) tales como se han descrito anteriormente y comprendiendo el cátodo un material idéntico al del ánodo o un material proveniente de la reducción del material del ánodo.

El electrolito puede estar hecho de cualquier material empleado habitualmente en las celdas SOFC. En particular se puede utilizar como electrolito el óxido de zirconio estabilizado con itrio (o YSZ), que presenta una buena estabilidad térmica y química. Pero se puede también utilizar sustituida o no, perovskitas tales como el LaGaO₃ sustituido con Sr y/o con Mg.

- 5 Durante el funcionamiento, no será apropiado hablar de los mismos compuestos que se encontrarán a ambos lados de la celda sino más bien de un compuesto de la composición nominal A del lado del aire y, bajo atmósfera reductora, un cermet $ZM^3/A'+A''$ que se deriva por ex-solución del elemento de transición M^3 (Ni, Co, Cu) bajo forma de partículas metálicas finas, que dejan un compuesto óxido A menos rico, incluso exento de metal M^3 , en general conductor electrónico mayoritario, y eventualmente acompañado de un segundo compuesto oxidado A'' menos rico, incluso exento de metal M^3 , en general aislante electrónico. La reducción del lado del electrodo con hidrógeno que interviene *in operando*, es estrictamente el mismo material que está presente en los lados catódico y anódico durante la conformación y sinterización, facilitando así estas etapas. Luego, el cermet formado del lado del electrodo con hidrógeno, por su afiliación estructural al compuesto del lado del electrodo con aire, presentará características termomecánicas cercanas a las de éste último. El envejecimiento termomecánico será entonces limitado.
- 10
- 15 Las celdas según la invención son menos costosas pues emplean un solo material para la fabricación del ánodo y del cátodo, comprendiendo el procedimiento de elaboración una sola etapa de tratamiento térmico para conducir a una co-sinterización de los electrodos, lo que permite limitar los problemas de interdifusión dentro de la celda.

Así se pueden obtener celdas más fiables, más robustas y potencialmente menos costosas.

- 20 Estos nuevos materiales permiten considerar nuevos procedimientos de producción de celdas electroquímicas. Además de los procedimientos habituales de fabricación de celdas electroquímicas, se puede prever un nuevo procedimiento que comprende una etapa de inmersión de un electrolito en un producto de fórmula (I) o (II), inmersión (*dip-coating*) que permite el depósito del producto en las dos caras del electrolito, luego un secado y un tratamiento térmico de co-sinterización. En el arranque de la celda, el electrolito de hidrógeno se reduce y la celda puede entrar en funcionamiento normal.
- 25 De otra forma, de manera clásica, se produce una tinta por dilución del material de la invención en un aglomerante y se efectúa el depósito por serigrafía en una o preferiblemente en las dos caras del electrolito, y luego se trata térmicamente de manera que se provoque la sinterización del depósito.

EJEMPLOS

Ejemplo 1- síntesis del compuesto $La_{0,5}Sr_{0,5}Ti_{0,75}Ni_{0,25}O_3$ (~4 g) en polvo por vía sólida

- 30 Los precursores La₂O₃ (1,53782 g), Sr(CO₃) (1,39350 g), TiO₂ (1,13092 g) y NiO (0,35255 g) se mezclan manualmente en proporciones estequiométricas en un mortero de ágata en presencia de acetona para facilitar la homogeneización. La mezcla resultante se calcina a 1200°C durante 12 horas bajo aire según el tratamiento térmico siguiente:



- 35 Luego, el compuesto formado se tritura y prensa bajo forma de una pastilla por medio de un prensado uniaxial. Esta pastilla sufre entonces un segundo tratamiento térmico de 24 horas a 1350°C bajo aire.



- 40 Se tritura a continuación manualmente y se tamiza (tamiz de 20 μm) con el fin de obtener el polvo de La_{0,5}Sr_{0,5}Ti_{0,75}Ni_{0,25}O₃. El compuesto sintetizado entonces es puro como lo muestra el diagrama de difracción de rayos X en polvo de la figura 2.

Ejemplo 2- Síntesis del compuesto $Ce_{0,5}Sr_{0,5}Ti_{0,75}Ni_{0,25}O_3$ (~4g) en polvo por vía sólida.

- 45 Los precursores Ce₂(CO₃)₃ (2,16671 g), Sr(CO₃) (1,38984 g), TiO₂ (1,12545 g) y NiO (0,35161 g) se mezclan manualmente en proporciones estequiométricas en un mortero de ágata en presencia de acetona para facilitar la homogeneización. La mezcla resultante se calcina a 1200°C durante 12 horas bajo flujo de argón (7ml.h⁻¹) según el tratamiento térmico siguiente:



Luego, el compuesto formado se tritura y prensa en la forma de una pastilla por medio de un prensado uniaxial. Esta pastilla sufre entonces un segundo tratamiento térmico de 24 horas a 1350°C bajo flujo de argón (7ml.h⁻¹).



- 5 Se tritura manualmente a continuación y se tamiza (tamiz de 20 μm) con el fin de obtener el polvo de Ce_{0,5}Sr_{0,5}Ti_{0,75}Ni_{0,25}O₃.

Ejemplo 3- Elaboración por serigrafía de un ánodo a base de La_{0,5}Sr_{0,5}Ti_{0,75}Ni_{0,25}O₃ para SOFC

- 70% en peso de polvo se mezclan con 30% en peso de una mezcla terpineol/etilcelulosa (95/5 % en peso). Luego se homogeniza manualmente esta preparación por medio de un triturador tricilíndrico (3 pasos sucesivos permiten obtener una tinta homogénea). Se deposita a continuación la tinta por serigrafía en la superficie de un electrolito de soporte de zirconio estabilizado con itrio (8 % mol). El sistema formado se seca a continuación durante 15 minutos en una estufa a 100°C. Con el fin de dar cohesión a la interfaz electrodo/electrolito y resistencia mecánica al depósito es necesario un tratamiento térmico. Las condiciones de este tratamiento se han determinado por medio de un experimento de dilatometría (figura 3) realizado bajo aire en geometría vertical sobre una barra cilíndrica de La_{0,5}Sr_{0,5}Ti_{0,75}Ni_{0,25}O₃ de 10mm de diámetro y 8,86mm de espesor.

Así, son suficientes 4h a 1200°C:



Se obtiene así entonces un depósito poroso de manera natural de 40 μm de espesor aproximadamente. Las semiceldas formadas no presentan difusión química aparente (figura 4).

- 20 A partir de la curva de la figura 3, ha sido posible determinar igualmente con enfriamiento un coeficiente de dilatación térmico aproximado de 11.10⁻⁶ K⁻¹. Este valor es típico de un compuesto con estructura perovskita y presenta la ventaja de estar muy próximo al del electrolito YSZ 8% (10.10⁻⁶ K⁻¹) limitando así las tensiones mecánicas en la interfaz electrodo/electrolito.

Ejemplo 4- Reducción del compuesto La_{0,5}Sr_{0,5}Ti_{0,75}Ni_{0,25}O₃ para formar el material de ánodo

- 25 Es necesaria una recocción bajo Ar/H₂ (2%) para formar el cermet Ni/[La_{1/3}Sr_{2/3}TiO₃, La₂O₃]. Se realizó un análisis termogravimétrico (ATG) bajo Ar/H₂ (2%) desde 20°C hasta 1350°C (figura 5). En la curva de la figura 5 se registra una pérdida de masa a partir de aproximadamente 900°C y continúa hasta 1350°C. Esta evolución está ligada a la descomposición, bajo atmósfera reducida del compuesto La_{0,5}Sr_{0,5}Ti_{0,75}Ni_{0,25}O₃ en Ni, La_{1/3}Sr_{2/3}TiO₃ y La₂O₃. En el compuesto La_{0,5}Sr_{0,5}Ti_{0,75}Ni_{0,25}O₃ se efectúa un tratamiento de reducción óptimo de 1 hora a 1300°C o 24 horas a 1200°C bajo Ar/H₂ (2%).

Ejemplo 5

- Los compuestos La_{2x}Sr_{1-2x}Ti_{1-x}Ni_xO₃ (0,25 < x < 0,45) se sintetizan por combustión de gel nitrato-citrato que es una variante del método Pechini (US-3,330,697). La₂O₃ (proveedor: Rhodia, 99,9%), SrCO₃ (proveedor: Alfa Aesar, 99,99%), (CH₃CO₂)₂Ni (proveedor: Alfa Aesar, >99%) y Ti{OCH(CH₃)₂}₄ (proveedor: Alfa Aesar, 99,995%) son utilizados como precursores metálicos. X se fija según la cantidad de cada precursor utilizado según los conocimientos del experto en la técnica. El isopropóxido de titanio Ti{OCH(CH₃)₂}₄, se diluye previamente en una mezcla etilenglicol/ácido cítrico para limitar los riesgos de precipitación durante la síntesis. La concentración en iones titanio de esta solución se determina por análisis termogravimétrico durante 10 horas a 1000°C.

- 40 Inicialmente, el ácido cítrico C₆H₈O₇ se disuelve en una mezcla de agua destilada/ácido nítrico HNO₃ (65% m), y luego los precursores metálicos se agregan uno a uno en proporciones estequiométricas bajo agitación y ligero calentamiento (40-50°C). El volumen de mezcla se reduce entonces por calentamiento a 150°C hasta que comience a gelificar. Se añade entonces una solución de amoníaco (NH₄OH a 28% vol) en caliente para neutralizar hasta un

- 5 pH= 8. El volumen de la mezcla se reduce de nuevo hasta gelificación. El gel se coloca entonces a secar en estufa a 100°C. Durante el secado, el gel se hincha y se obtiene un xerogel. Este producto es de aspecto poroso y negro. Una pirólisis de este xerogel bajo epirradiación con radiación infrarroja permite continuar la reacción de combustión. Ésta se produce con un gran desprendimiento de gas (CO₂, H₂O,...) y produce un polvo muy fino que se tritura y calcina a 600°C con el fin de eliminar la mayor parte de compuestos orgánicos. El polvo así obtenido se tritura manualmente de manera que se homogeniza y luego se calcina según el tratamiento térmico siguiente:



La pureza de los compuestos se verifica por difracción de rayos X en polvo por medio de un difractómetro Brüker D8 (cf. figura 6 Diagrama RX de los compuestos La_{2x}Sr_{1-2x}Ti_{1-x}Ni_xO₃ (0,25<x<0,45) después de la calcinación a 1350°C)

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de fórmula general (I)



5 donde:

- M¹ representa un átomo o una mezcla de átomos escogidos entre los alcalinotérreos,
 - M² representa un átomo o una mezcla de átomos escogidos entre las tierras raras,
 - M³ representa un átomo o una mezcla de átomos escogidos entre los metales de transición siguientes: Ni, Co, Cu,
 - M⁴ representa un átomo o una mezcla de átomos escogidos entre los metales de transición diferentes a Ni, Co, Cu; las tierras raras que acepten una coordinación 6; los metales pobres que tengan un grado de oxidación (+III),
- 10
- - 0,9 ≤ x₁ + x₂ ≤ 1 ; 0 < x₁ < 1 ; 0 < x₂ < 1
 - 0,25 ≤ y ≤ 0,75,
 - 0 ≤ z < 1,
 - 0 ≤ δ ≤ 0,5.

15 2. Compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 1, que verifica:

$$- 0 < x_1 \leq 0,5 ; 0,4 \leq x_2 < 1$$

3. Compuesto de fórmula general (II)



donde:

- 20
- M¹ representa un átomo o una mezcla de átomos escogidos entre los alcalinotérreos,
 - M² representa un átomo o una mezcla de átomos escogidos entre las tierras raras,
 - M³ representa un átomo o una mezcla de átomos escogidos entre los metales de transición siguientes: Ni, Co, Cu,
 - M⁴ representa un átomo o una mezcla de átomos escogidos entre los metales de transición diferentes a Ni, Co, Cu; las tierras raras que acepten una coordinación 6; los metales pobres en que tengan un grado de oxidación (+III)
- 25
- 0,9 ≤ x₁ + x₂ ≤ 1 ; 0 < x₁ < 1 ; 0 < x₂ < 1,
 - 0,25 ≤ y ≤ 0,75,
 - 0 ≤ z < 1,
 - 0 ≤ δ ≤ 0,5,
 - m es un entero superior o igual a 1.

30 4. Compuesto según la reivindicación 3 que verifica:

$$m=1 \text{ y } 0,20 \leq x_1 \leq 0,80 ; 0,20 \leq x_2 \leq 0,80.$$

5. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual se verifica una o varias de las condiciones siguientes:

- M¹ se escoge entre: Ba, Sr, Ca, o una mezcla de estos átomos,
 - M² se escoge entre: La, Ce, Pr, Nd, Y o una mezcla de estos átomos,
- 35

- M³ representa Ni,

- M⁴ representa un átomo o una mezcla de átomos escogidos entre:

(i) los metales de la primera serie de transición, de número atómico de 21 a 30, aparte de Ni, Co, Cu e incluso más preferiblemente un átomo o una mezcla de átomos escogidos entre: Mn, Fe, V,

5 (ii) los metales pobres siguientes: Al, Ga, In,

- $0,95 \leq x_1 + x_2 \leq 1$.

6. Procedimiento para la fabricación de compuestos de fórmula (I) o (II) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque:**

10 - se utilizan los óxidos y/o los carbonatos metálicos de Ti, M¹, M², M³ y M⁴ en las proporciones estequiométricas apropiadas,

- los óxidos y/o los carbonatos metálicos se someten a una trituración en presencia de un disolvente, y en presencia de aire durante varias horas,

- el disolvente se evapora, el polvo se comprime y calcina, preferiblemente a una temperatura superior a 1000°C, durante varias horas bajo aire.

15 7. Electrodo de un dispositivo electroquímico, comprendiendo este electrodo un material escogido entre los de las fórmulas (I) y (II) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

8. Electrodo de un dispositivo electroquímico, comprendiendo este electrodo un material resultante de la reducción de un material escogido entre los de las fórmulas (I) y (II) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

20 9. Electrodo según la reivindicación 8, resultante de la reducción de un material escogido entre los de las fórmulas (I) y (II) por un procedimiento que comprende las siguientes etapas: cocción en condiciones reductoras, bajo H₂ particularmente, a una temperatura comprendida entre 800 y 1500°C y por un tiempo que varía de algunos minutos a varias horas, y más ventajosamente comprendida entre 1000 y 1300°C y durante duraciones comprendidas entre 1 y 24 h.

25 10. Celda electroquímica que comprende un ánodo, un cátodo y un electrolito en la cual el ánodo y el cátodo comprenden un mismo material escogido entre los de la fórmula (I) y (II) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

11. Celda electroquímica que comprende un ánodo, un cátodo y un electrolito en el cual uno de los electrodos es un material escogido entre los de la fórmula (I) y (II) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y el otro electrodo es un material resultante de la reducción del material del primer electrodo.

30 12. Celda electroquímica, según una de las reivindicaciones 10 y 11, siendo esta celda una pila combustible en óxido sólido, comprendiendo esta pila un cátodo, un ánodo y un electrolito ensamblados de manera laminar, comprendiendo el cátodo un compuesto de fórmula general (I) o de fórmula general (II), y comprendiendo el ánodo un material idéntico al del cátodo o un material proveniente de la reducción del material del cátodo.

35 13. Celda electroquímica según una de las reivindicaciones 11 y 12, siendo esta celda un electrolizador de vapor de agua a alta temperatura, que comprende al menos un ánodo de material de la fórmula (I) o de la fórmula (II) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y comprendiendo el cátodo un material idéntico al del ánodo o un material proveniente de la reducción del material del ánodo.

40 14. Procedimiento de producción de una celda electroquímica según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, que comprende una etapa de inmersión de un electrolito en un producto de fórmula (I) o (II) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, permitiendo esta inmersión el depósito del producto en dos caras del electrolito, y luego un secado y un tratamiento térmico de co-sinterización.

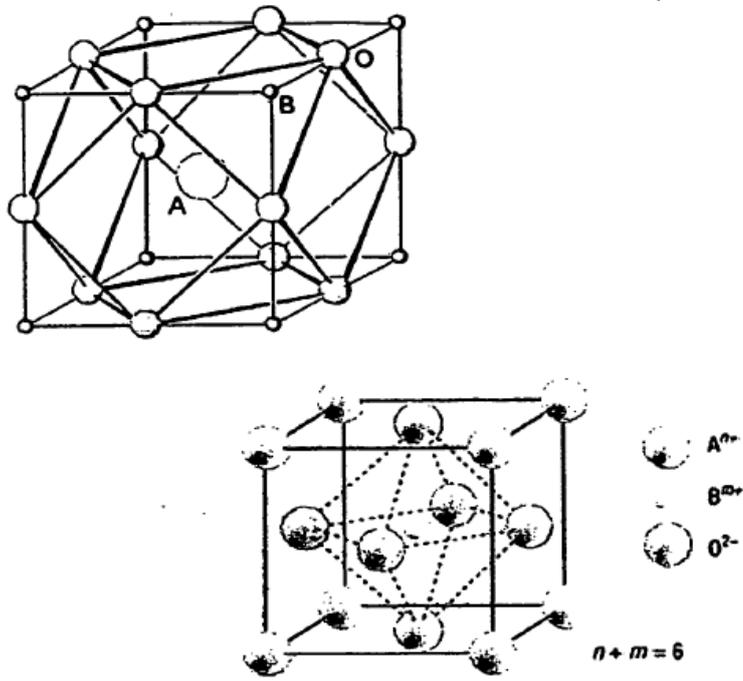


Figura 1

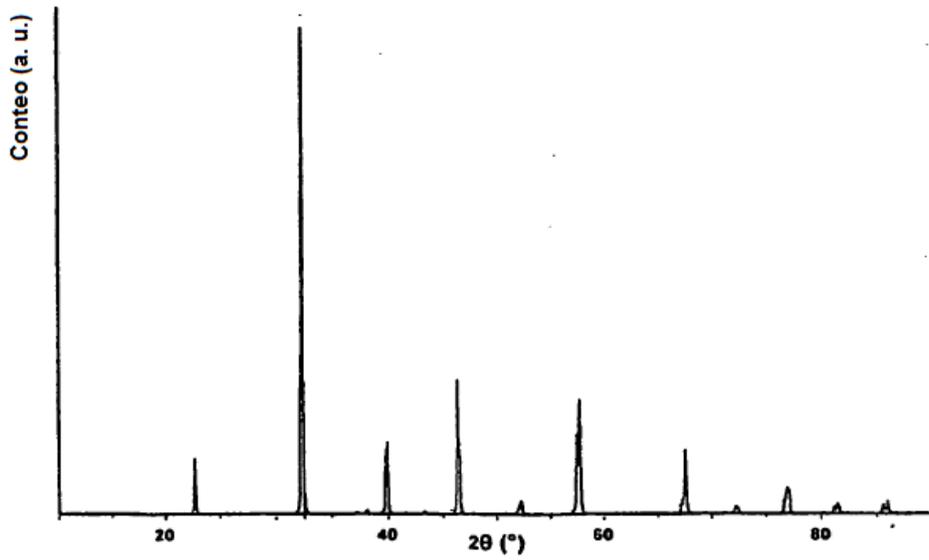


Figura 2

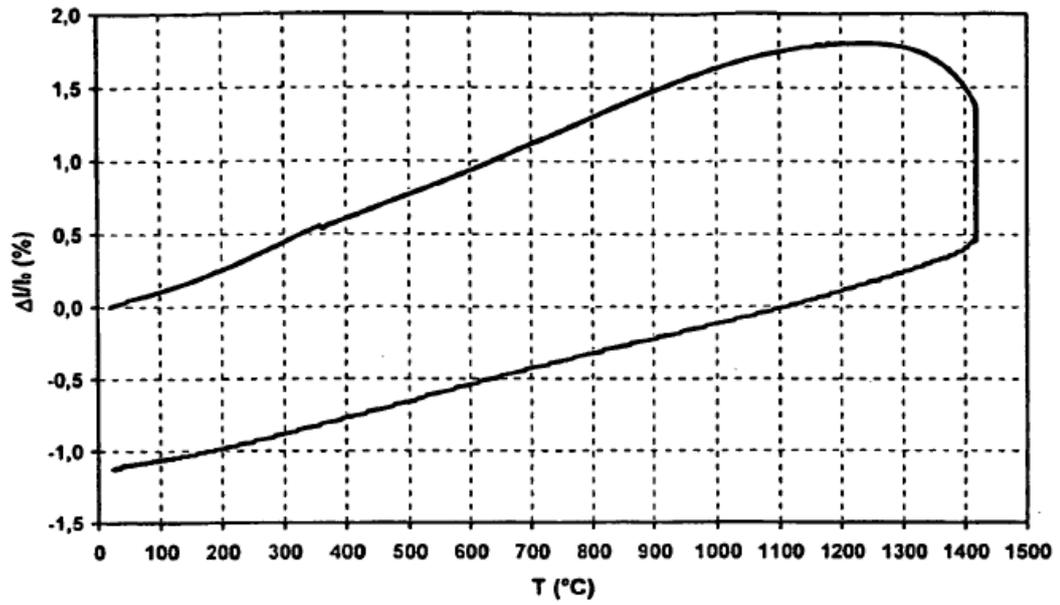


Figura 3

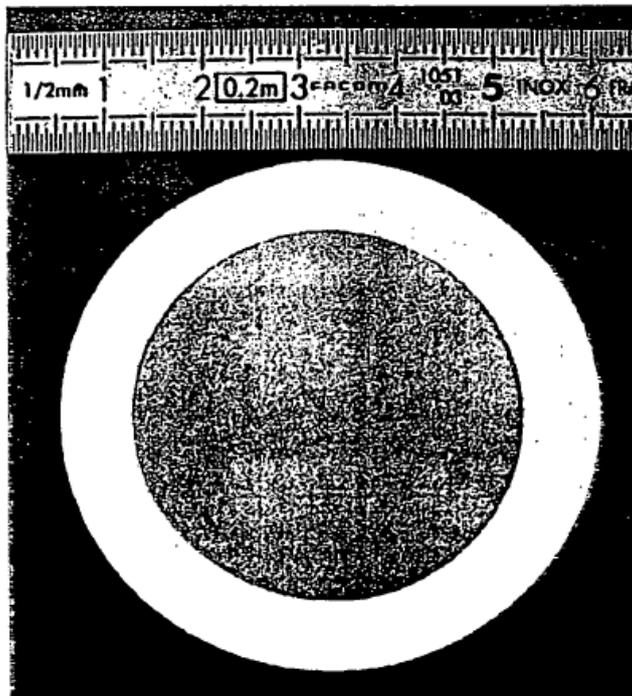


Figura 4

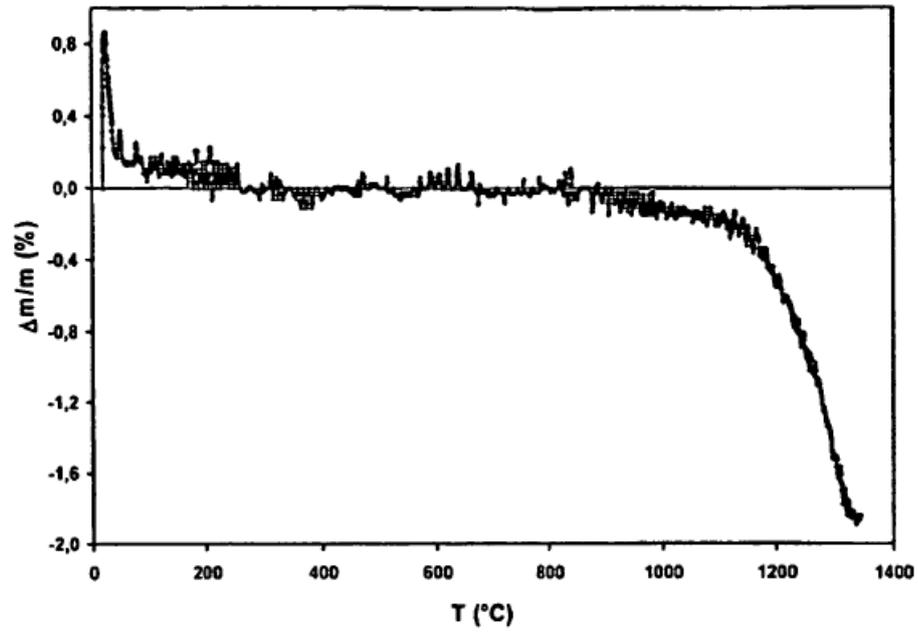


Figura 5

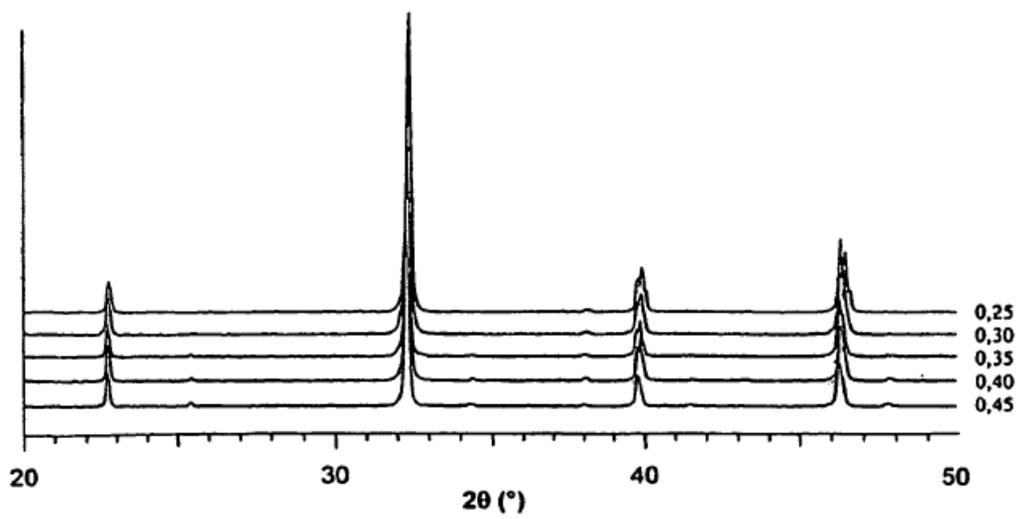


Figura 6