

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 868**

51 Int. Cl.:

B01D 67/00	(2006.01) B01J 35/00	(2006.01)
B01D 53/22	(2006.01) B01J 35/02	(2006.01)
B01D 53/86	(2006.01) B01J 37/02	(2006.01)
B01D 69/10	(2006.01) B01J 35/06	(2006.01)
B01D 69/14	(2006.01) C01B 13/02	(2006.01)
B01D 71/02	(2006.01)	
B01J 23/00	(2006.01)	
B01J 23/83	(2006.01)	
B01J 23/86	(2006.01)	
B01J 23/889	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2008 E 08785755 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013 EP 2183043**

54 Título: **Membrana con una microestructura de tamaño nanométrico estable y método para producir la misma**

30 Prioridad:

31.08.2007 EP 07017111

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

18.11.2013

73 Titular/es:

**TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK (100.0%)
ANKER ENGELUNDSVEJ 1 BUILDING 101 A
2800 KGS. LYNGBY, DK**

72 Inventor/es:

**LARSEN, PETER HALVOR y
LINDEROTH, SØREN**

74 Agente/Representante:

MILTENYI, Peter

ES 2 429 868 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

Membrana con una microestructura de tamaño nanométrico estable y método para producir la misma

Campo de la invención

5 La presente invención proporciona una membrana estable que tiene una microestructura de tamaño nanométrico, y un método para producir la misma. La membrana es especialmente adecuada como membrana de separación de gases.

Antecedentes de la técnica

10 Generalmente, las membranas de separación están compuestas por diversos materiales inorgánicos u orgánicos, incluyendo cerámicas, metales y polímeros. Por ejemplo, las estructuras cerámicas son conductores de iones oxígeno y son adecuadas para producir la permeación selectiva de iones oxígeno a altas temperaturas, tales como temperaturas de aproximadamente 500°C o más. Las membranas que comprenden al menos una capa de dichos materiales cerámicos son, por tanto, adecuadas para separar oxígeno de mezclas gaseosas que contienen oxígeno.

15 Más específicamente, se ha sugerido aplicar capas de catalizador a ambos lados de una estructura de membrana cerámica y conectar dichas capas de catalizador externamente. En un lado de la membrana, se ajusta la presión parcial de oxígeno para que sea menor que en el otro lado de la membrana. En dicha configuración, átomos de oxígeno en el lado con la mayor presión parcial de oxígeno aceptan electrones y se convierten en iones oxígeno, que difunden a través de la membrana hasta la capa de catalizador opuesta, en donde se descargan y se convierten en átomos de oxígeno de nuevo. Los electrones se transfieren de vuelta mediante el circuito externo a la primera capa de catalizador. Como resultado, se separa oxígeno de manera continua del gas en el lado de la membrana que
20 tiene la mayor presión parcial de oxígeno.

Las membranas descritas anteriormente también son adecuadas para procesos de oxidación parcial, por ejemplo oxidación de gas metano con el fin de producir gas de síntesis, es decir una mezcla de CO y H₂. El gas de síntesis es un producto intermedio importante en la producción de metanol, amoníaco o diésel sintético.

25 Algunos conductores de iones oxígeno también presentan conductividad electrónica, denominados conductores mixtos de electrones-oxígeno, o simplemente conductores mixtos. Alternativamente, pueden prepararse mezclas conductoras duales mezclando un material conductor de iones con un material electrónicamente conductor para formar un material compuesto, multicomponente, que no es monofásico.

La siguiente tabla enumera algunos de los materiales propuestos para la separación de oxígeno junto con algunas de sus propiedades.

30 Tabla 1: Propiedades de materiales candidatos para membrana

	σ_{O} (S/m), 1073 K	σ_{O} (S/m), 1273 K	p_{O_2} (atm)
La _{0,6} Sr _{0,4} FeO _{3-δ}	1 [1]	20 [1]	10 ⁻¹⁷ (1273 K)
			10 ⁻¹⁴ (1473 K) [2]
La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ}	4 [3]	20 [3]	10 ⁻⁷ (1273 K) [2]
La _{0,6} Sr _{0,4} CoO _{3-δ}	6 [4]	40 [4]	10 ⁻⁷ (1273 K) [2]
Ba _{0,5} Sr _{0,5} FeO _{3-δ}	> 4 [5]	> 8 [5]	10 ⁻⁷ (1273 K) [2]
Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ}	> 27 [5]	> 47 [5]	10 ⁻⁷ (1273 K) [2]
Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95-δ}	6 [6]	16 [6]	-
Ce _{0,3} Gd _{0,2} O _{1,9-δ}	6 [6], 20 [7]	16 [6], 25 [7]	-
Y _{0,16} Zr _{0,54} O _{1,92}		10	-

Bibliografía en la tabla 1:

- [1] M. Søgaard, P. V. Hendriksen, M. Mogensen, "Oxygen nonstoichiometry and transport properties of strontium substituted lanthanum ferrite", J. Solid State Chem 180 (2007) 1489-1503.
- 35 [2] T. Nakamura, G. Petzow, L. J. Gauckler, "Stability of the perovskite phase LaBO₃ (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in a reducing atmosphere i. experimental results", Materials Research Bulletin 14 (1979) 649-659.
- [3] B. Dalslet, M. Søgaard, P. V. Hendriksen, "Determination of oxygen transport properties from flux and driving force measurements using an oxygen pump and an electrolyte probe", J. Electrochem. Soc., aún por publicar.
- [4] M. Søgaard, P. V. Hendriksen, M. Mogensen, F. W. Poulsen, E. Skou, "Oxygen nonstoichiometry and transport properties of strontium substituted lanthanum cobaltite", Solid State Ionics 177 (2006) 3285-3296.
- 40 [5] Z. Chen, R. Ran, W. Zhou, Z. Shao, S. Liu, "Assessment of Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (y=0.0-1.0) for prospective application as cathode for it-SOFCs or oxygen permeating membrane", Electrochimica Acta 52 (2007) 7343-7351.

[6] S. Wanga, H. Inaba, H. Tagawa, M. Dokiya, T. Hashimoto, "Nonstoichiometry of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95-x}$ ", Solid State Ionics 107 (1998) 73-79.

[7] N. Sammes, Z. Cai, "Ionic conductivity of ceria/yttria stabilized zirconia electrolyte materials", Solid State Ionics 100 (1997) 39-44.

5 Especialmente, los materiales de óxido de metal con estructura de tipo fluorita y perovskita ofrecen varios candidatos para membranas de separación de oxígeno buenas. La tabla 1 enumera la conductividad de iones oxígeno, σ_{O} de estos materiales así como la $p\text{O}_2$ de descomposición a diversas temperaturas (la $p\text{O}_2$ de descomposición se estima como la $p\text{O}_2$ de descomposición de LaCoO_3 para las perovskitas que contienen Co, y la $p\text{O}_2$ de descomposición de LaFeO_3 para las perovskitas que contienen Fe). Los otros materiales enumerados en la tabla 1 son estables en el
10 intervalo de $p\text{O}_2$ requerido para la producción de gas de síntesis.

Tal como resulta evidente a partir de la tabla, las perovskitas que contienen Co presentan una alta conductividad iónica. Sin embargo, no presentan suficiente estabilidad termodinámica como para operar a baja $p\text{O}_2$, tal como se requiere, por ejemplo, para la producción de gas de síntesis en un reactor de membrana.

15 Por otro lado, de los materiales que presentan suficiente estabilidad termodinámica tal como se requiere para la producción de gas de síntesis, la ceria dopada presenta la mayor conductividad iónica en comparación con los candidatos tipo perovskita anteriores.

20 El rendimiento de una membrana conductora mixta estará limitado, en general, por o bien la conductividad electrónica o bien la iónica, la que sea menor. Para los materiales de tipo perovskita, la conductividad iónica es generalmente el factor limitante, mientras que la conductividad electrónica es el factor limitante para los materiales de tipo fluorita. A alta $p\text{O}_2$, el rendimiento de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95-\delta}$ y $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9-\delta}$ estará limitado por su conductividad electrónica. Se ha sugerido potenciar la conductividad electrónica usando sustitución de Pr en vez de sustitución de Gd. Sin embargo, con el fin de mejorar el rendimiento de la membrana, por ejemplo para la producción de gas de síntesis, se desean nuevos materiales que presenten un mejor equilibrio de conductividad iónica y electrónica para superar los límites actuales proporcionados por la técnica anterior.

25 Adicionalmente, pueden usarse membranas para separar hidrógeno. El hidrógeno puede servir como combustible limpio para alimentar muchos dispositivos que oscilan entre motores de turbinas grandes en centrales eléctricas de ciclo combinado de gasificación integrado, y pequeñas pilas de combustible. El hidrógeno también puede alimentar automóviles, y se usan grandes cantidades en el refinado de petróleo.

30 En funcionamiento, las membranas cerámicas descritas anteriormente se exponen a condiciones extremas. Los lados opuestos de la membrana se exponen simultáneamente a una atmósfera altamente oxidante y una altamente reductora, respectivamente, a altas temperaturas. Además, la dilatación térmica de la membrana a altas temperaturas podría dar como resultado tensión a las otras partes del aparato que contiene dicha membrana. Las membranas por tanto necesitan estabilidad química con respecto a la descomposición y deben presentar además propiedades de baja dilatación.

35 El documento US 6.139.810 da a conocer un reactor que comprende tubos de reacción que comprenden una membrana de transporte de iones selectiva al oxígeno con un lado de catalizador de oxidación, en el que dicha membrana está formada por un óxido de metal conductor mixto, un medio de transferencia de calor formado por metal, y un catalizador de reformado dispuesto alrededor de dicho lado de catalizador de oxidación de dicha membrana de transporte de iones selectiva al oxígeno.

40 El documento WO-A1-01/09968 se refiere a sustratos porosos mecánicamente resistentes, con alta conductividad electrónica para dispositivos electroquímicos de estado sólido. Se da a conocer un dispositivo de separación de gases que comprende una primera capa de catalizador que comprende un metal y una segunda capa de catalizador que comprende un material cerámico.

45 La patente estadounidense 6.033.632 se refiere a membranas cerámicas, impermeables a los gases, de estado sólido útiles para el fomento de reacciones de oxidación-reducción así como para la separación de gas de oxígeno. Las membranas se fabrican de un material monocomponente que presenta tanto conductividad electrónica como conductividad de iones oxígeno. Dicho material tiene una estructura de tipo brownmillerita con la fórmula general $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$.

50 El documento EP-A-0 766 330 da a conocer una membrana multicomponente sólida que comprende mezclas íntimas multifásicas, impermeables a los gases de una fase electrónicamente conductora y/u óxidos de metal mixtos "monofásicos" impermeables a los gases que tienen una estructura de tipo perovskita y que tienen propiedades tanto conductoras de electrones como conductoras de iones oxígeno.

55 La patente estadounidense 5.569.633 da a conocer una membrana de transporte de iones que comprende una capa de óxido metálico multicomponente conductora mixta densa que tiene una primera superficie contigua a una capa porosa y una segunda superficie que se recubre con un catalizador, en la que la capa de óxido metálico multicomponente conductora mixta densa y la capa porosa se forman independientemente por uno o una mezcla de

óxidos metálicos multicomponente.

La patente estadounidense 6.165.553 da a conocer un método de fabricación de una membrana cerámica que comprende:

- proporcionar una suspensión coloidal de un polvo cerámico;
- 5 - proporcionar un precursor polimérico que comprende un polímero que contiene cationes metálicos;
- mezclar el precursor polimérico junto con la suspensión coloidal;
- aplicar la mezcla a un soporte de membrana para formar una estructura de material compuesto; y
- calentar la estructura de material compuesto para formar una membrana densa sobre el soporte de membrana.

10 El documento US 2006/0175256 A1 se refiere a un material compuesto para la purificación y filtración de agua que contiene ozono y materia orgánica, que comprende:

(a) un filtro cerámico inerte microporoso a mesoporoso; y

15 (b) una membrana de catalizador de óxido de metal cerámico sinterizado, multicapa, nanocristalina que se recubre sobre superficies del filtro cerámico, en el que el catalizador en uso degrada el ozono en el agua para dar un radical hidroxilo u otro radical *in situ* que reacciona con la materia orgánica mediante la membrana cerámica de material compuesto durante la filtración.

20 El documento US-A-5569633 se refiere a membranas de transporte de iones catalizadas en superficie que comprenden una capa de óxido metálico multicomponente densa que tiene una primera superficie y una segunda superficie en las que la primera superficie se recubre con un catalizador específico. Una o más capas porosas formadas por un óxido metálico multicomponente conductor mixto o un material que no es conductor mixto en las condiciones operativas del procedimiento pueden formarse contiguas a la segunda superficie de la capa densa.

25 Sin embargo, las membranas propuestas en la técnica anterior no dan como resultado membranas que tienen un buen equilibrio de conductividad iónica y electrónica, limitando la eficacia de la membrana debido al límite inherente de la conductividad o bien eléctrica o bien iónica de los materiales empleados. Por otro lado, los materiales sugeridos que muestran un equilibrio prometedor son estructuras químicamente inestables que no son adecuadas para la producción en serie de membranas, ya que las membranas tienen una vida útil muy corta. Por tanto, todavía existe la necesidad de estructuras de membrana que sean económicas, proporcionen un buen equilibrio de una conductividad iónica y electrónica mixta a la vez que presenten una estabilidad química bajo las presiones parciales de oxígeno relevantes.

Objeto de la invención

30 En vista de los problemas asociados con las membranas de la técnica anterior, era el objeto de la presente invención proporcionar una membrana que tenga una nanoestructura estabilizada y conductividad electrónica mejorada, y un método para producir la misma.

Sumario de la invención

35 El objeto anterior se logra mediante una membrana, que comprende en este orden una primera capa de catalizador, una capa electrónica e iónicamente conductora que tiene una microestructura de tamaño nanométrico, y una segunda capa de catalizador,

caracterizada porque la capa electrónica e iónicamente conductora está formada por un material de electrolito, un inhibidor de crecimiento de grano y/o un modificador de límite de grano.

40 El objeto anterior se logra además mediante un método de producción de la membrana anterior, que comprende las etapas de:

proporcionar una primera capa de catalizador o de precursor de catalizador;

aplicar una capa electrónica e iónicamente conductora sobre la primera capa de catalizador o de precursor de catalizador;

45 aplicar una segunda capa de catalizador o de precursor de catalizador sobre la capa electrónica e iónicamente conductora; y

sinterizar la estructura multicapa.

Se exponen realizaciones preferidas en las reivindicaciones dependientes y la descripción detallada de la invención a continuación.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 ilustra una estructura de membrana según la presente invención.

La figura 2 ilustra otra estructura de membrana según la presente invención, que comprende capas de soporte de catalizador.

5 La figura 3 ilustra otra estructura de membrana según la presente invención, que comprende una capa combinada de soporte y catalizador.

La figura 4 ilustra otra estructura de membrana según la presente invención, teniendo la membrana un diseño tubular.

Descripción detallada de la invención

10 La presente invención proporciona una membrana, que comprende en este orden una primera capa de catalizador, una capa electrónica e iónicamente conductora que tiene una microestructura de tamaño nanométrico, y una segunda capa de catalizador,

caracterizada porque la capa electrónica e iónicamente conductora está formada por un material de electrolito, un inhibidor de crecimiento de grano y/o un modificador de límite de grano.

15 Ventajosamente, la membrana de la presente invención presenta estabilidad de la nanoestructura obtenida a la vez que tiene un excelente equilibrio de conductividad de iones y electrones. La capa electrónica e iónicamente conductora está formada por un material de electrolito junto con un inhibidor de crecimiento de grano y/o un modificador de límite de grano, que da como resultado que la estructura de membrana obtenida esté formada por partículas de tamaño nanométrico. Además, se minimiza el crecimiento de grano en partículas en el rango micrométrico. La estructura de la unidad cristalina presenta preferiblemente un tamaño de grano promedio de las partículas en el intervalo de hasta 400 nm, más preferiblemente de hasta 300 nm, incluso más preferido de hasta 200 nm. Se prefieren particularmente estructuras que tienen una microestructura de tamaño nanométrico en el intervalo de 100 nm o inferior. La cristalinidad puede ajustarse con precisión mediante la adición del inhibidor de crecimiento de grano, dependiendo de la aplicación deseada.

25 En la figura 1, se ilustra la estructura principal de la membrana de la presente invención. La capa electrónica e iónicamente conductora 11 se intercala entre la primera capa de catalizador 12 y la segunda capa de catalizador 13. La membrana de la figura 1 se muestra como un diseño de placa plana simétrica. En la figura 4, se ilustra como alternativa un diseño tubular, estando intercalada la capa electrónica e iónicamente conductora 44 entre la primera capa de catalizador 45 y la segunda capa de catalizador 46. La membrana puede tener naturalmente otros diseños distintos a diseño tubular o de placa plana, dependiendo de la aplicación deseada. También pueden estar presentes capas adicionales, tales como una capa de soporte para la primera y/o la segunda capa de catalizador, y/o (una) capa(s) de unión, tal como se expondrá a continuación.

30 Preferiblemente, el material que forma la primera y/o segunda capa de catalizador posterior comprende un metal. Se prefiere más que la primera y/o segunda capa de catalizador esté formada por un metal que se selecciona del grupo que consiste en $Fe_{1-x}Cr_xMa_y$, siendo M Ni, Ti, Ce, Mn, Mo, W, Co, La, Y o Al, y aleaciones a base de Ni. En la fórmula, x es $0 \leq x \leq 1$, preferiblemente desde 0,1 hasta 0,9, y más preferiblemente de desde 0,2 hasta 0,8. Y es $0 \leq y \leq 0,3$, preferiblemente desde 0 hasta 0,1, y más preferiblemente de desde 0 hasta 0,05. También se prefiere y es de al menos 0,01. También pueden emplearse otros metales y aleaciones metálicas. La primera y/o segunda capa de catalizador también puede comprender óxidos de metal tales como Al_2O_3 , TiO_2 o Cr_2O_3 , y ceria dopada o zirconia dopada. Dopantes adecuados son Sc, Y, Ce, Ga, Sm, Gd, Ca y/o cualquier elemento Ln, o combinaciones de los mismos. Dopantes preferidos para zirconia son Sc o Y. Un dopante preferido para ceria es Gd. Ln = lantánidos.

Sin embargo, la capa de catalizador puede estar formada naturalmente por otros materiales distintos a metales.

45 En el caso en que se pretende que la capa de catalizador forme el catalizador de reducción de oxígeno posterior, los materiales preferidos para formar dicha capa de catalizador comprenden uno o más materiales seleccionados del grupo de $(Ma_{1-x}Mb_x)(Mc_{1-y}Md_y)O_{3-\delta}$, ceria dopada o zirconia dopada, o mezclas de los mismos. Ma = lantánidos o Y, preferiblemente La. Mb = elementos alcalinotérreos, preferiblemente Sr. Mc y Md son uno o más elementos elegidos del grupo de los metales de transición, preferiblemente uno o más del tipo Mn, Fe, Co. En la fórmula, x es $0 \leq x \leq 1$, preferiblemente desde 0,1 hasta 0,9, y más preferiblemente de desde 0,2 hasta 0,8. Y es $0 \leq y \leq 1$, preferiblemente desde 0,1 hasta 0,9, y más preferiblemente de desde 0,2 hasta 0,8. δ es el parámetro no estequiométrico de oxígeno y se refiere a la variación en la estequiometría de oxígeno del óxido, tal como se obtiene dependiendo de condiciones tales como la presión parcial de oxígeno, la temperatura y similares durante la fabricación del óxido, tal como conoce bien un experto en la técnica.

50 En el caso en que se pretende que la capa de catalizador forme la capa de catalizador de oxidación posterior, materiales más preferidos para formar dicha capa de catalizador comprenden un material seleccionado del grupo de Ni, aleación de Ni-Fe, Ru, Pt, ceria dopada o zirconia dopada, o mezclas de los mismos. Los dopantes son los

mismos que se mencionaron anteriormente. Alternativamente, pueden usarse $\text{Ma}_s\text{Ti}_{1-x}\text{Mb}_x\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ma} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{Mb} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Th}, \text{U}$; $0 \leq s \leq 0,5$; $0 \leq x \leq 1$; o $\text{LnCr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$, $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Th}, \text{U}$, $0 \leq x \leq 1$, como materiales de catalizador de oxidación.

5 El material de catalizador de oxidación en el sentido de la presente invención puede ser preferiblemente un material para oxidar iones óxido a oxígeno, carbono a monóxido de carbono, o, alternativamente, una mezcla de metano y agua para dar una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis).

El material de catalizador de reducción en el sentido de la presente invención es un material que reduce oxígeno a iones óxido.

10 La capa electrónica e iónicamente conductora comprende preferiblemente $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$, seleccionándose M del grupo de Ca, Sm, Gd, Sc, Ga e Y. Se prefiere más que $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ (CGO_x), siendo x $0 \leq x \leq 1$, preferiblemente desde 0,1 hasta 0,9, y más preferiblemente de desde 0,2 hasta 0,8. δ es el parámetro no estequiométrico de oxígeno. La ceria dopada es ventajosamente un material conductor de oxígeno. La capa electrónica e iónicamente conductora de la presente invención tiene además una cristalinidad en el rango de tamaño nanométrico, tal como se indicó anteriormente.

15 Para proporcionar una mejor conductividad electrónica, la capa electrónica e iónicamente conductora se mezcla preferiblemente con pequeñas cantidades de un material electrónicamente conductor.

20 La capa electrónica e iónicamente conductora comprende un inhibidor de crecimiento de grano. Dichos inhibidores de crecimiento de grano actúan de una de dos maneras: I) forman ventajosamente granos separados en el material que son menos solubles en el volumen y la fase de límite de grano y, por tanto, impiden que los granos crezcan demasiado, garantizando de ese modo más límites de tres fases. II) Alternativamente, el inhibidor de crecimiento de grano forma una fase de límite de grano que fomenta la sinterización (eliminación de poros) sin crecimiento de grano excesivo. Preferiblemente, el inhibidor de crecimiento de grano comprende un óxido seleccionado del grupo de Al_2O_3 , TiO_x , Cr_2O_3 , Sc_2O_3 , VO_x , TaO_x , MnO_x , NbO_x , SrO , CaO , MgO , Bi_2O_3 , LnO_x , MgCr_2O_4 , MgTiO_3 , CaAl_2O_4 , LaAlO_3 , YbCrO_3 , ErCrO_4 , NiTiO_3 , NiCr_2O_4 , carburos de metal, nitruros de metal, y mezclas de los mismos.

25 La capa electrónica e iónicamente conductora comprende además un modificador de límite de grano que potencia la conductividad de límite de grano. Preferiblemente, el modificador de límite de grano comprende un óxido seleccionado del grupo de CoO_x , MnO_x , TiO_x , VO_x , Cr_2O_3 , MgCr_2O_4 , $\text{CaCr}_x\text{V}_y\text{O}_4$, $\text{SrCr}_x\text{V}_y\text{O}_4$, YbCrO_3 , ErCrO_4 , NiTiO_3 y NiCr_2O_4 , y mezclas de los mismos.

30 En otra realización preferida, la primera y/o segunda capas de catalizador están soportadas por una capa de soporte. En la figura 2, la membrana comprende dos capas de soporte 25 y 26 que soportan cada capa de catalizador. En una realización adicional preferida, la primera y/o segunda capa de catalizador pueden combinarse con una capa de soporte para formar una capa, tal como se ilustra en la figura 3. La capa 35 es una primera capa de catalizador combinada y la capa de soporte, representada en este caso específico por un grosor aumentado. La(s) capa(s) de soporte proporciona(n) una estabilidad mecánica aumentada.

35 Preferiblemente, la(s) capa(s) de soporte es/son una capa de soporte metálica. Las capas de soporte metálicas pueden obtenerse a partir de materiales de partida económicos que, al mismo tiempo, proporcionan excelente estabilidad mecánica en comparación con soportes cerámicos frágiles. La capa de soporte metálica también tiene una excelente conductividad térmica que igualará gradientes de temperatura en la membrana. Además de que la capa de soporte metálica puede combinarse para servir como capa de catalizador. Por consiguiente, el procedimiento puede simplificarse, lo que da como resultado que la membrana sea más rentable. Sin embargo, el soporte puede estar formado naturalmente por otros materiales distintos a metales.

40 En una realización adicional preferida, una capa de unión adicional puede aplicarse entre la capa electrónica e iónicamente conductora y una o cada una de las capas adyacentes. Las capas de unión comprenden material iónicamente conductor y electrónicamente conductor, preferiblemente los materiales usados para las capas respectivas adyacentes a las capas de unión, de modo que se proporcione una adhesión mejorada de las capas. Como la TEC de las capas de unión es mayor que la TEC de la capa electrónica e iónicamente conductora, pero menor que la TEC de las capas electrónicamente conductoras, la resistencia mecánica de toda la estructura se mejora a la vez que se proporciona una mejor adhesión de las capas respectivas. Si está presente una capa de unión, dicha capa de unión funcionará como la capa de catalizador ya que está ubicada junto a la capa electrónica e iónicamente conductora. La capa de unión comprende por tanto material catalítico.

La presente invención también proporciona un método de producción de la membrana anterior, que comprende las etapas de:

proporcionar una primera capa de catalizador o de precursor de catalizador;

55 aplicar una capa electrónica e iónicamente conductora sobre la primera capa de catalizador o de precursor de catalizador;

aplicar una segunda capa de catalizador o de precursor de catalizador sobre la capa electrónica e iónicamente conductora; y

sinterizar la estructura multicapa.

5 Puesto que pueden emplearse materiales económicos, y puesto que el método es sencillo y no requiere mucho trabajo, puede garantizarse una producción rentable de la estructura de membrana, permitiendo la producción en serie de un componente de alto rendimiento barato para procesos industriales.

10 El material para la capa electrónica e iónicamente conductora puede ser un polvo, y el material de inhibidor de crecimiento de grano y/o el material de potenciación de la conductividad de límite de grano pueden añadirse antes o durante el procedimiento de fabricación. El inhibidor de crecimiento de grano y/o el modificador de límite de grano se depositan preferiblemente sobre la superficie del material nanoparticulado para la capa electrónica e iónicamente conductora. Esto puede lograrse, por ejemplo, usando disoluciones nitradas de los elementos, "templando" (cationes o partículas cargadas unidas a polímeros) o mediante heterocoagulación.

15 Preferiblemente, el método comprende además la etapa de aplicar un material de catalizador o material de precursor de catalizador en la capa de precursor de catalizador. Dependiendo del material del que esté formada la capa, el material de catalizador adicional proporciona un mejor rendimiento. Dicho material de catalizador puede impregnarse preferiblemente como material de catalizador o material de precursor de catalizador durante la fabricación. Alternativamente, el material de catalizador o el material de precursor de catalizador puede introducirse en la estructura de membrana antes de la sinterización, si no se emplea impregnación. En el caso en que se usa un material de precursor de catalizador, dicho precursor se convierte en el material de catalizador final tras la sinterización. Se prefieren para la impregnación disoluciones de las sales de nitrato de catalizador respectivas, y suspensiones.

20 Las capas pueden formarse, por ejemplo, mediante colada en cinta. Si se desea un diseño tubular, pueden emplearse procedimientos de extrusión, tal como conoce un experto en la técnica. Las capas adicionales pueden colarse en cinta por separado, seguido por laminación de las capas. Alternativamente, pueden usarse métodos de serigrafía, pintado por pulverización o recubrimiento por inmersión para la formación de las capas respectivas.

25 En una realización preferida, el método comprende además la etapa de proporcionar una capa de soporte para la primera y/o la segunda capa de catalizador. La primera capa de precursor de catalizador se aplica entonces a la capa de soporte, seguido por la aplicación de la capa electrónica e iónicamente conductora. Si la primera capa de catalizador es también una capa de soporte combinada, tal como se ilustra en la figura 3, la capa es preferiblemente una capa que tiene un grosor de desde aproximadamente 200 hasta 2000 μm para proporcionar la estabilidad mecánica deseada.

30 La capa de precursor de catalizador, y, si se desea, la capa de soporte, preferiblemente se impregnan, más preferiblemente se impregnan a vacío con una disolución o suspensión del catalizador o precursor de catalizador. Puesto que la capa de catalizador o la capa de soporte son capas porosas, alternativamente puede emplearse la deposición electroforética (DEF) para aplicar el material de catalizador o el material de precursor de catalizador.

35 En otra realización preferida, el material de catalizador o el material de precursor de catalizador puede aplicarse sobre la superficie de la capa de soporte, por ejemplo mediante pintado por pulverización del material de catalizador sobre la misma. Dependiendo de la aplicación, la actividad catalítica puede ser suficiente incluso si el material de catalizador sólo se proporciona sobre la superficie de la capa de soporte.

40 Preferiblemente, la etapa de sinterización se lleva a cabo a temperaturas de aproximadamente 900 a 1500°C, preferiblemente desde aproximadamente 1000 hasta 1300°C, y más preferiblemente de desde aproximadamente 1100 hasta 1200°C. Dicho etapa se lleva a cabo preferiblemente en condiciones reductoras. Antes de la sinterización a dichas temperaturas, se elimina cualquier material orgánico, por ejemplo se quema o se descompone, a temperaturas en el intervalo de desde 300 hasta 700°C. Dicha eliminación se lleva a cabo habitualmente en condiciones oxidantes.

45 En el método de la presente invención, el inhibidor de crecimiento de grano mejora la conductividad del límite de grano a la vez que garantiza una estructura de tamaño nanométrico estable. Ventajosamente, los aditivos también actúan como adyuvante de sinterización durante el procedimiento de fabricación cuando se sinteriza inicialmente la estructura de membrana. Tras la eliminación del aglutinante y el material orgánico, se cambia la atmósfera a una atmósfera reductora y se continúa con el proceso de sinterización a una mayor temperatura. En estas condiciones, la solubilidad del inhibidor de crecimiento de grano en los granos muy pequeña y el inhibidor se expulsa, por tanto, a los límites de grano y las interfases. Estando situadas en los límites de grano y las interfases, las partículas actúan para impedir el crecimiento de grano adicional.

55 En efecto, el inhibidor de crecimiento de grano puede actuar ventajosamente como adyuvante de sinterización, seguido por el inhibidor de grano, seguido por una posible potenciación de la conductividad electrónica de la membrana. Por tanto, la membrana de la presente invención puede omitir aditivos adicionales tales como adyuvantes de sinterización y potenciadores de la conductividad, simplificando de ese modo el procedimiento y

reduciendo los costes de materiales.

Todas las realizaciones preferidas y los materiales descritos anteriormente para la membrana también se aplican naturalmente al método de la presente invención.

La membrana de la presente invención es especialmente adecuada para la separación de oxígeno.

- 5 La presente invención se describirá ahora con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos. Sin embargo, la invención no pretende limitarse a los mismos.

Ejemplos

Ejemplo 1

- 10 Se obtuvo una membrana de placa plana simétrica con capas de catalizador impregnadas. Se ilustra la configuración en la figura 1.

La primera etapa comprendía la colada en cinta de una primera y una segunda capa de catalizador y una capa de membrana.

- 15 Se fabricaron suspensiones para colada en cinta por medio de la molienda con molino de bolas de polvos con polivinilpirrolidona (PVP), polivinilbutiral (PVB) y EtOH + MEK como aditivos. Tras el control del tamaño de partícula, se colaron en cinta las suspensiones usando un sistema de doble rasqueta y posteriormente se secaron las cintas.

Capa de precursor de catalizador (capas 12 y 13): La suspensión comprendía Fe₂Cr. El grosor en verde estaba en el intervalo de 50 a 70 μm. La porosidad sinterizada de la capa era de aproximadamente el 50% con un tamaño de poro en el intervalo de 1 a 2 μm.

- 20 Capa de membrana (capa 11): La suspensión comprendía polvo de Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-δ} (CGO10) y el 1% en volumen de Cr₂O₃. El grosor en verde de la lámina metálica era de aproximadamente 25 μm. La densidad sinterizada de la capa era >96% de la densidad teórica.

- 25 La segunda etapa comprendía la laminación de las láminas metálicas mencionadas anteriormente para dar una estructura simétrica: capa de precursor de catalizador (12) - capa de membrana (11) - capa de precursor de catalizador (13), tal como se muestra en la figura 1. Se realizó la laminación mediante el uso de rodillos calentados en una configuración de doble rodillo.

En la tercera etapa, se cortaron las cintas laminadas en trozos cuadrados. Esto se realizó mediante punzonado con cuchillas que dio como resultado áreas sinterizadas en el intervalo de 12x12 cm².

- 30 En la cuarta etapa, se calentó la celda a un aumento de aproximadamente 50°C/h hasta aproximadamente 500°C con flujo de aire. Tras 2 horas de empapado, se evacuó el horno y se introdujo H₂. Tras un tiempo de empapado de 3 horas, se calentó el horno hasta aproximadamente 1200°C con un aumento de temperatura de 100°C/h y se dejó durante 5 horas antes del enfriamiento hasta temperatura ambiente.

- 35 La quinta etapa era la impregnación de la capa de precursor de catalizador para dar la capa de catalizador de reducción de oxígeno final 12. Se infiltró a vacío una disolución de nitratos de La, Sr, Co y Fe en la estructura porosa. Se realizó la infiltración cuatro veces con una etapa de calentamiento intermedia para la descomposición de los nitratos. La composición resultante del catalizador de reducción de oxígeno impregnado era La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,6}Co_{0,4}O₃.

- 40 En la sexta etapa, se impregnó la segunda capa de precursor de catalizador para dar la capa de catalizador de oxidación final 13. Se infiltró a vacío una disolución de nitratos de Ni, Ce y Gd en la estructura porosa. Se realizó la infiltración cinco veces con un programa de calentamiento intermedio entre cada infiltración para la descomposición de los nitratos impregnados. La composición resultante de la parte de catalizador de oxidación impregnado tras la reducción tenía una razón volumétrica de 1:1 de Ni y Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-δ}.

La membrana obtenida estaba lista para incorporarse en la aplicación deseada.

Ejemplo 2

- 45 Se obtuvo una membrana tal como se expone mediante el ejemplo 1, pero con una capa intermedia que comprendía metal y cierta cantidad de ceria para garantizar una mejor unión entre las capas de membrana y metal. Se ilustra la configuración en la figura 2.

La primera etapa comprendía la colada en cinta de capas que contienen metal (25 y 26), capas intermedias (23 y 24) y una capa de membrana (22).

Se fabricaron suspensiones para colada en cinta y se colaron tal como se describe en el ejemplo 1.

Capas de soporte de metal (25 y 26): La suspensión comprendía Fe₂₂Cr. El grosor en verde estaba en el intervalo de 50 a 70 μm . La porosidad sinterizada de la capa era de aproximadamente el 50% con un tamaño de poro en el intervalo de 3 a 4 μm .

5 Capas de precursor de catalizador intermedias (23 y 24): La suspensión comprendía el 90% en volumen de Fe₂₂Cr y el 10% en volumen de CGO10. El grosor en verde estaba en el intervalo de 25 μm . La porosidad sinterizada de la capa era de aproximadamente el 50% con un tamaño de poro en el intervalo de 1 a 2 μm .

Capa de membrana (22): La suspensión comprendía CGO10 y TiO₂. El grosor en verde de la lámina metálica era de aproximadamente 25 μm . La densidad sinterizada de la capa era >96% de la densidad teórica.

10 La segunda etapa comprendía la laminación de las láminas metálicas mencionadas anteriormente para dar una estructura simétrica: capa de metal (26) - capa intermedia (24) - capa de membrana (22) - capa intermedia (23) - capa de metal (25). Se realizó la laminación mediante el uso de rodillos calentados en una configuración de doble rodillo.

En la tercera etapa, se cortaron las cintas laminadas en trozos cuadrados. Esto se realizó mediante punzonado con cuchillas que dio como resultado áreas sinterizadas en el intervalo de 12x12 cm^2 .

15 En la cuarta etapa, se calentó la membrana a un aumento de aproximadamente 50°C/h hasta aproximadamente 500°C con flujo de aire. Tras 2 horas de empapado, se evacuó el horno y se introdujo H₂. Tras un tiempo de empapado de 3 horas, se calentó el horno hasta aproximadamente 1200°C con un aumento de temperatura de 100°C/h y se dejó durante 5 horas antes del enfriamiento hasta temperatura ambiente.

20 La quinta etapa era la impregnación de la primera capa de precursor de catalizador para formar la capa de catalizador de reducción de oxígeno. Se infiltró a vacío una disolución de nitratos de La, Sr, Co y Fe en la estructura porosa. Se realizó la infiltración cuatro veces con una etapa de calentamiento intermedia para la descomposición de los nitratos. La composición resultante del catalizador de reducción de oxígeno impregnado era La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,6}Co_{0,4}O₃.

25 En la sexta etapa, se impregnó la segunda capa de precursor de catalizador para dar la capa de catalizador de oxidación. Se infiltró a vacío una disolución de nitratos de Ni, Ce y Gd en la estructura porosa. Se realizó la infiltración cinco veces con un programa de calentamiento intermedio entre cada infiltración para la descomposición de los nitratos impregnados. La composición resultante de la parte de catalizador de oxidación impregnado tras la reducción tenía una razón volumétrica de 1:1 de Ni y Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2- δ} (CGO20).

Ejemplo 3

30 Se obtuvo una membrana tal como se expuso anteriormente mediante el ejemplo 1, pero con una capa de soporte gruesa, es decir una estructura de membrana asimétrica. Se ilustra la configuración en la figura 3.

La primera etapa comprendía la colada en cinta de dos diferente capas que contienen metal (~40 μm y 400 μm , respectivamente) y una capa de membrana.

Se fabricaron suspensiones para colada en cinta y se colaron tal como se describe en el ejemplo 1.

35 Capa de soporte de metal y de precursor de catalizador (capa 35): La suspensión comprendía el 95% en volumen de Fe₂₂Cr y el 5 en volumen de CGO10. El grosor en verde estaba en el intervalo de 400 μm . La porosidad sinterizada de la capa era de aproximadamente el 50% con un tamaño de poro en el intervalo de 4 μm .

40 Capa de precursor de catalizador (capa 36): La suspensión comprendía el 95% en volumen de Fe₂₂Cr y el 5 en volumen de CGO10. El grosor en verde estaba en el intervalo de 40 μm . La porosidad sinterizada de la capa era de aproximadamente el 40% con un tamaño de poro en el intervalo de 3 μm .

Capa 3 (capa de membrana - capa 34): La suspensión comprendía CGO10 y el 0,5% en volumen de TiO₂ y el 0,5% en volumen de Cr₂O₃. El grosor en verde de la lámina metálica era de aproximadamente 25 μm . La densidad sinterizada de la capa era >96% de la densidad teórica.

45 La segunda etapa comprendía la laminación de las láminas metálicas mencionadas anteriormente para dar una estructura simétrica: capa de soporte de metal (35) - capa de membrana (34) - capa de precursor de catalizador (36), tal como se muestra en la figura 3. Se realizó la laminación mediante el uso de rodillos calentados en una configuración de doble rodillo.

En la tercera etapa, se cortaron las cintas laminadas en trozos cuadrados. Esto se realizó mediante punzonado con cuchillas que dio como resultado áreas sinterizadas en el intervalo de 12x12 cm^2 .

50 En la cuarta etapa, se calentó la celda a un aumento de aproximadamente 50°C/h hasta aproximadamente 500°C con flujo de aire. Tras 2 horas de empapado, se evacuó el horno y se introdujo H₂. Tras un tiempo de empapado de

3 horas, se calentó el horno hasta aproximadamente 1200°C con un aumento de temperatura de 100°C/h y se dejó durante 5 horas antes del enfriamiento hasta temperatura ambiente.

5 La quinta etapa era la impregnación del catalizador de reducción de oxígeno en la capa 36. Se infiltró a vacío una suspensión coloidal de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ (LSC40) y CGO20 (razón vol. de 2:1) en la estructura porosa. Se realizó la infiltración cuatro veces con una etapa de calentamiento intermedia para eliminar el disolvente.

En la sexta etapa, se impregnó el catalizador de oxidación en la capa 35. Se infiltró a vacío una suspensión coloidal de Ni y CGO10 en la estructura porosa (razón vol. de 1:1). Se realizó la infiltración cinco veces con un programa de calentamiento intermedio entre cada infiltración para eliminar el disolvente.

Se completó la estructura de membrana tal como se explica en el ejemplo 1.

10 Ejemplo 4

Se obtuvo una estructura de membrana asimétrica con zirconia + metal, un electrolito de $\text{Ce}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ (CYO10) y soporte de metal. Se ilustra la configuración en la figura 3.

La primera etapa comprendía la colada en cinta de una capa que contiene metal gruesa.

Se fabricaron suspensiones para colada en cinta y se colaron tal como se describe en el ejemplo 1.

15 Capa de soporte de metal y capa de precursor de catalizador (capa 35): La suspensión comprendía el 95% en volumen de Fe22Cr y el 5% en volumen de $\text{Zr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (YSZ20). El grosor en verde estaba en el intervalo de 500 μm . La porosidad sinterizada de la capa era de aproximadamente el 50% con un tamaño de poro en el intervalo de 4 μm .

En la segunda etapa, se cortaron las cintas de soporte de metal secas en trozos cuadrados. Esto se realizó mediante punzonado con cuchillas que dio como resultado áreas sinterizadas en el intervalo de 12x12 cm^2 .

20 La tercera etapa comprendía la fabricación y serigrafía de una capa de precursor de catalizador - capa 36 (que comprendía el 95% en volumen de Fe22Cr y el 5% en volumen de YSZ20) y una tinta de membrana con YGO (+ el 2% en volumen de MgTiO_3 + el 0,25% en volumen de MnO) - capa 34 sobre la cinta de metal en el orden: capa de soporte de metal y de precursor de catalizador (35) - tinta de membrana (34) - tinta de precursor de catalizador (36).

25 En la cuarta etapa, se calentó la celda a un aumento de aproximadamente 50°C/h hasta aproximadamente 500°C con flujo de aire. Tras 2 horas de empapado, se evacuó el horno y se introdujo H_2 . Tras un tiempo de empapado de 3 horas, se calentó el horno hasta aproximadamente 1250°C con un aumento de temperatura de 100°C/h y se dejó durante 5 horas antes del enfriamiento hasta temperatura ambiente.

30 La quinta etapa era la impregnación de la segunda capa de catalizador para dar la capa de catalizador de reducción de oxígeno 36. Se infiltró a vacío una suspensión coloidal de $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ (LSM25) y YSZ20 (razón vol. de 1:1) en la estructura porosa. Se realizó la infiltración cuatro veces con una etapa de calentamiento intermedia para eliminar el disolvente.

35 En la sexta etapa, se impregnó la primera capa de precursor de catalizador para formar la capa de catalizador de oxidación 35. Se infiltró a vacío una suspensión coloidal de Ni e YSZ20 en la estructura porosa (razón vol. de 1:1). Se realizó la infiltración cinco veces con un programa de calentamiento intermedio entre cada infiltración para eliminar el disolvente.

La estructura de membrana obtenida finalmente estaba lista para incorporarse en la aplicación deseada.

Ejemplo 5

Se obtuvo una membrana de placa plana simétrica mediante impregnación de una de las capas de catalizador. Se ilustra la configuración en la figura 1.

40 La primera etapa comprendía la colada en cinta de una primera capa de precursor de catalizador y una capa de membrana.

Se fabricaron suspensiones para colada en cinta por medio de la molienda con molino de bolas de polvos con polivinilpirrolidona (PVP), polivinilbutiral (PVB) y EtOH + MEK como aditivos. Tras el control del tamaño de partícula, se colaron en cinta las suspensiones usando un sistema de doble rasqueta y posteriormente se secaron las cintas.

45 Capa de precursor de catalizador (capas 12): La suspensión comprendía Fe22Cr. El grosor en verde estaba en el intervalo de 50 a 70 μm . La porosidad sinterizada de la capa era de aproximadamente el 50% con un tamaño de poro en el intervalo de 1 a 2 μm .

Capa de membrana (capa 11): La suspensión comprendía polvo de CGO10 y el 1% en volumen de Cr_2O_3 . El grosor en verde de la lámina metálica era de aproximadamente 25 μm . La densidad sinterizada de la capa era >96% de la

densidad teórica.

La segunda etapa comprendía la laminación de las láminas metálicas mencionadas anteriormente para dar una estructura simétrica: capa de precursor de catalizador (12) - capa de membrana (11). Se realizó la laminación mediante el uso de rodillos calentados en una configuración de doble rodillo.

- 5 En la tercera etapa, se cortaron las cintas laminadas en trozos cuadrados. Esto se realizó mediante punzonado con cuchillas que dio como resultado áreas sinterizadas en el intervalo de $12 \times 12 \text{ cm}^2$.

- 10 En la cuarta etapa, se calentó la celda a un aumento de aproximadamente 50°C/h hasta aproximadamente 500°C con flujo de aire. Tras 2 horas de empapado, se evacuó el horno y se introdujo H_2 . Tras un tiempo de empapado de 3 horas, se calentó el horno hasta aproximadamente 1200°C con un aumento de temperatura de 100°C/h y se dejó durante 5 horas antes del enfriamiento hasta temperatura ambiente.

- 15 En la quinta etapa, se impregnó la primera capa de precursor de catalizador (capa 12) para formar la capa de catalizador de oxidación final 13. Se infiltró a vacío una disolución de nitratos de Ni, Ce y Gd en la estructura porosa. Se realizó la infiltración cinco veces con un programa de calentamiento intermedio entre cada infiltración para la descomposición de los nitratos impregnados. La composición resultante de la parte de catalizador de oxidación impregnado tras la reducción tenía una razón volumétrica de 1:1 de Ni y CGO10.

En la sexta etapa, se depositaron una capa de catalizador de reducción de oxígeno (capa 13) que comprendía una mezcla volumétrica 1:1 de CGO10 y $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ sobre la capa de membrana (11) opuesta a la capa de precursor de catalizador (capa 12) mediante serigrafía. Se preparó la tinta para serigrafía tal como se describe para las suspensiones en el ejemplo 1.

- 20 La membrana obtenida estaba lista para incorporarse en la aplicación deseada.

Ejemplo 6

Se obtuvo una membrana con soporte de metal tubular que comprendía una membrana de ceria y una capa externa de metal depositada mediante pintado por pulverización. Se ilustra esta configuración en la figura 4.

- 25 La primera etapa comprendía la extrusión de un tubo de soporte de metal y precursor de catalizador basándose en una masa viscosa de polvo de Fe22Cr - capa 46. El espesor de pared en verde era de aproximadamente $600 \mu\text{m}$ y la porosidad sinterizada de la capa era de aproximadamente el 50% con un tamaño de poro en el intervalo de $5 \mu\text{m}$.

- 30 La segunda etapa comprendía el pintado por pulverización de una suspensión de CGO10 (+ el 0,25% en volumen de Al_2O_3 + el 0,5% en volumen de $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{VO}_{3-\delta}$) - capa 44 sobre la capa 46. Se fabricó la suspensión tal como se describe para las suspensiones en el ejemplo 1. Se sinterizó la capa hasta una densidad de más del 96% de la densidad teórica.

La tercera etapa era el pintado por pulverización de una suspensión de precursor de catalizador (capa 45) sobre la capa de membrana. La suspensión que se fabricó tal como se describe para las suspensiones en el ejemplo 1, comprendía una mezcla del 90% en volumen de FeCr y el 10% en volumen de CGO10.

- 35 En la cuarta etapa, se calentó el tubo a un aumento de aproximadamente 50°C/h hasta aproximadamente 500°C con flujo de aire. Tras 2 horas de empapado, se evacuó el horno y se introdujo H_2 . Tras un tiempo de empapado de 3 horas, se calentó el horno hasta aproximadamente 1200°C con un aumento de temperatura de 100°C/h y se dejó durante 5 horas antes del enfriamiento hasta temperatura ambiente.

- 40 En la quinta etapa, se impregnó la capa de precursor de catalizador en la parte interior del tubo para formar la capa de catalizador de oxidación final 46. Se infiltró a vacío una suspensión coloidal de NiO + CGO10 en la estructura porosa. Se realizó la infiltración seis veces con un programa de calentamiento intermedio entre cada infiltración para eliminar el disolvente.

- 45 En la sexta etapa, se impregnó la capa de precursor de catalizador en la parte exterior del tubo para formar la capa de catalizador de reducción de oxígeno 45. Se infiltró a vacío una suspensión coloidal de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ y CGO20 (1:1 vol.) en la estructura porosa. Se realizó la infiltración cinco veces con un programa de calentamiento intermedio entre cada infiltración para eliminar el disolvente.

Ejemplo 7

Se obtuvo una membrana tubular con soporte de metal gruesa, que comprendía una membrana de ceria y una capa externa de metal depositada mediante pintado por pulverización. Ilustrada en la figura 4.

- 50 La primera etapa comprendía la extrusión de un tubo de soporte de metal basándose en una masa viscosa de polvo de Fe22Cr. El espesor de pared en verde era de aproximadamente $600 \mu\text{m}$ y la porosidad sinterizada de la capa era de aproximadamente el 50% con un tamaño de poro en el intervalo de $5 \mu\text{m}$.

5 La segunda etapa comprendía el pintado por pulverización de una capa de precursor de catalizador intermedia en la superficie externa del tubo. La suspensión consistía en una mezcla del 85% en volumen de Fe₂Cr y el 15% en volumen de CGO10. Se fabricó la suspensión tal como se describe para las suspensiones en el ejemplo 1. El grosor era de aproximadamente 20 μm y la porosidad sinterizada de la capa era de aproximadamente el 35% con un tamaño de poro < 2 μm.

La tercera etapa comprendía el pintado por pulverización de una suspensión de CGO (+ el 0,25% en volumen de Al₂O₃ + el 0,5% en volumen de La_{0,9}Sr_{0,1}VO_{3-δ}) en la capa de precursor de catalizador intermedia. Se fabricó la suspensión tal como se describe para las suspensiones en el ejemplo 1. Se sinterizó la capa hasta una densidad de más del 96% de la densidad teórica.

10 La cuarta etapa era el pintado por pulverización de una suspensión de precursor de catalizador en la capa de membrana. La suspensión que se fabricó tal como se describe para las suspensiones en el ejemplo 1 comprendía una mezcla del 90% en volumen de Fe₂Cr y el 10% en volumen de CGO10.

15 En la quinta etapa, se calentó la celda a un aumento de aproximadamente 50°C/h hasta aproximadamente 500°C con flujo de aire. Tras 2 horas de empapado, se evacuó el horno y se introdujo H₂. Tras un tiempo de empapado de 3 horas, se calentó el horno hasta aproximadamente 1200°C con un aumento de temperatura de 100°C/h y se dejó durante 5 horas antes del enfriamiento hasta temperatura ambiente.

20 En la sexta etapa, se impregnó la capa de precursor de catalizador en la parte interior del tubo para dar la capa de catalizador de oxidación. Se infiltró a vacío una suspensión coloidal de NiO + CGO10 en la estructura porosa. Se realizó la infiltración seis veces con un programa de calentamiento intermedio entre cada infiltración para eliminar el disolvente.

En la séptima etapa, se impregnó la capa de precursor de catalizador en la parte exterior del tubo en la capa de catalizador de reducción de oxígeno. Se infiltró a vacío una suspensión coloidal de La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,6}Co_{0,4}O₃ y CGO10 (1:1 vol.) en la estructura porosa. Se realizó la infiltración cinco veces con un programa de calentamiento intermedio entre cada infiltración para eliminar el disolvente.

25 Ejemplo 8

Se obtuvo una estructura de membrana tal como se obtiene en el ejemplo 7, pero con los catalizadores impregnados para ser un catalizador de oxidación y catalizador de reducción de oxígeno opuestos a los del ejemplo 7.

Se siguió el ejemplo 7 hasta la etapa cinco.

30 En la sexta etapa, se impregnó la capa de precursor de catalizador en la parte exterior del tubo para formar la capa de catalizador de oxidación. Se infiltró a vacío una suspensión coloidal de Ru en la estructura porosa. Se realizó la infiltración cinco veces con un programa de calentamiento intermedio entre cada infiltración para eliminar el disolvente.

35 En la séptima etapa, se impregnó la capa de precursor de catalizador en la parte interior del tubo para formar la capa de catalizador de reducción de oxígeno. Se infiltró a vacío una suspensión coloidal de LSC40 en la estructura porosa. Se realizó la infiltración seis veces con un programa de calentamiento intermedio entre cada infiltración para eliminar el disolvente.

Ejemplo 9

Se obtuvo una estructura de membrana mediante recubrimiento por inmersión de los catalizadores. Se ilustra la estructura obtenida en la figura 4.

40 La primera etapa comprendía la extrusión de un tubo de soporte de metal basándose en una masa viscosa de polvo de Fe₂Cr. El espesor de pared en verde era de aproximadamente 600 μm y la porosidad sinterizada de la capa era de aproximadamente el 50% con un tamaño de poro en el intervalo de 5 μm.

45 La segunda etapa comprendía el recubrimiento por inmersión de una capa de precursor de catalizador intermedia en la superficie externa del tubo. La suspensión consistía en una mezcla del 85% en volumen de Fe₂Cr y el 15% en volumen de CGO10. Se fabricó la suspensión tal como se describe para las suspensiones en el ejemplo 1. El grosor era de aproximadamente 20 μm y la porosidad sinterizada de la capa era de aproximadamente el 35% con un tamaño de poro < 2 μm.

50 La tercera etapa comprendía el recubrimiento por inmersión de una suspensión de CGO10 y el 0,5% en volumen de Cr₂O₃ sobre la capa intermedia. Se fabricó la suspensión tal como se describe para las suspensiones en el ejemplo 1. Se sinterizó la capa hasta una densidad de más del 96% de la densidad teórica.

La cuarta etapa era el recubrimiento por inmersión de una suspensión de precursor de catalizador sobre la capa de membrana. La suspensión que se fabricó tal como se describe para las suspensiones en el ejemplo 1, comprende

una mezcla del 90% en volumen de Fe₂Cr y el 10% en volumen de CGO10.

5 En la quinta etapa, se calentó la estructura de membrana a un aumento de aproximadamente 50°C/h hasta aproximadamente 500°C con flujo de aire. Tras 2 horas de empapado, se evacuó el horno y se introdujo H₂. Tras un tiempo de empapado de 3 horas, se calentó el horno hasta aproximadamente 1200°C con un aumento de temperatura de 100°C/h y se dejó durante 5 horas antes del enfriamiento hasta temperatura ambiente.

En la sexta etapa, se impregnó la capa de precursor de catalizador que forma el catalizador de reducción de oxígeno posterior en la parte interior del tubo mediante deposición electroforética DEF. Se fabricó una suspensión con partículas cargadas negativamente de LSC30 empleando polietilenimina. Se realizó la infiltración aplicando un campo eléctrico negativo sobre el tubo.

10 En la séptima etapa, se impregnó la capa de precursor de catalizador que forma el catalizador de oxidación posterior en la parte exterior del tubo. Se preparó una suspensión coloidal con partículas cargadas negativamente de NiO usando poli(metacrilato de amonio). Se realizó la infiltración aplicando un campo eléctrico positivo sobre el tubo.

Ejemplo 10:

Fabricación de una membrana delgada con una configuración tal como se ilustra en la figura 1.

15 La primera etapa comprendía la colada en cinta de dos capas (capa 12 y 13 - capas de precursor de catalizador, y capa 11 - capa de membrana). Se fabricaron suspensiones para colada en cinta por medio de la molienda con molino de bolas de polvos con polivinilpirrolidona (PVP), polivinilbutiral (PVB) y EtOH + MEK como aditivos. Tras el control del tamaño de partícula, se colaron en cinta las suspensiones usando una configuración de doble rasqueta y posteriormente se secaron las cintas.

20 Capa de precursor de catalizador - capa 12 y 13: La suspensión se basaba en CGO10 con polvo de metal de Fe₂Cr usando carbón vegetal como formador de poros. El grosor en verde era de aproximadamente 40 μm. La porosidad sinterizada de la capa era de aproximadamente el 50%.

25 Capa de membrana - capa 11: La suspensión se basaba en polvo de CGO10 y el 2% en volumen de Sc₂O₃. El grosor en verde de la lámina metálica era de aproximadamente 12 μm. La densidad sinterizada de la capa era >96% de la densidad teórica.

La segunda etapa comprendía la laminación de las láminas metálicas mencionadas anteriormente para dar una estructura en capas que comprendía una capa de membrana (11) intercalada entre dos capas de precursor de catalizador (12, 13), tal como se muestra en la figura 1. Se realizó la laminación mediante el uso de rodillos calentados en una configuración de doble rodillo y tiene lugar en una pasada.

30 En la tercera etapa, se cortaron las cintas laminadas en trozos cuadrados. Esto se realizó mediante punzonado con cuchillas que dio como resultado áreas sinterizadas en el intervalo de 12x12 a 30x30 cm².

35 La cuarta etapa comprendía la sinterización del material laminado obtenido. Se calentó el material laminado a un aumento de aproximadamente 50°C/h hasta aproximadamente 500°C con flujo de aire. Tras 2 horas de empapado, se evacuó el horno y se introdujo H₂. Tras un tiempo de empapado de 3 horas, se calentó el horno hasta aproximadamente 1200°C con un aumento de temperatura de 100°C/h y se dejó durante 5 horas antes del enfriamiento hasta temperatura ambiente.

40 La quinta etapa era la impregnación de la capa de precursor de catalizador para dar la capa de catalizador de reducción de oxígeno 12. Se protegió la celda sinterizada en un lado para la impregnación del otro lado. Se infiltró a vacío una disolución de nitratos de La, Sr, Co y Fe en la estructura porosa. Se realizó la infiltración seis veces con una etapa de calentamiento intermedia para la descomposición de los nitratos. La composición resultante del catalizador de reducción de oxígeno de tipo perovskita impregnado era: (La_{0,6}Sr_{0,4})(Co_{0,2}Fe_{0,8})O_{3-δ}.

45 En la sexta etapa, se impregnó la capa de precursor de catalizador para dar la capa de catalizador de oxidación 13. Se protegió el lado impregnado del catalizador de reducción de oxígeno. Se infiltró a vacío una disolución de nitratos de Ni, Ce y Gd en la estructura porosa. Se realizó la infiltración cinco veces con un programa de calentamiento intermedio entre cada infiltración para la descomposición de los nitratos impregnados. La composición resultante de la parte de catalizador de oxidación impregnado era el 40% en volumen de Ni y el 60% en volumen de (Ce_{0,9}Gd_{0,1})O_{2-δ} (tras la reducción de NiO).

La celda así formada era de aproximadamente 100 μm de grosor y estaba lista para incorporarse en una pila de celdas. No se requirió tratamiento térmico antes del apilado.

50 Ejemplo 11

Fabricación de una membrana de separación de oxígeno de alta temperatura de ceria con una configuración tal como se ilustra en la figura 1.

5 La primera etapa comprendía la colada en cinta de dos capas (capa 12 y 13 - capa de precursor de catalizador y capa 11 - capa de membrana). Se fabricaron suspensiones para colada en cinta por medio de la molienda con molino de bolas de polvos con polivinilpirrolidona (PVP), polivinilbutiral (PVB) y EtOH + MEK como aditivos. Tras el control del tamaño de partícula, se colaron en cinta las suspensiones usando una configuración de doble rasqueta y posteriormente se secaron las cintas.

Capa de precursor de catalizador - capa 12 y 13: La suspensión comprendía $(\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1})\text{O}_{2-\delta}$ precalcinado y el 10% en volumen de carbón vegetal como formador de poros. El grosor en verde era de aproximadamente 40 μm . La porosidad sinterizada de la capa era de aproximadamente el 50%.

10 Capa de membrana - capa 11: La suspensión se basaba en polvo de $(\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1})\text{O}_{2-\delta}$ (el 0,5% en volumen de Mn_3O_4). El grosor en verde de la lámina metálica era de aproximadamente 12 μm . La densidad sinterizada de la capa era >96% de la densidad teórica.

15 La segunda etapa comprendía la laminación de las láminas metálicas mencionadas anteriormente para dar una estructura en capas que comprendía una capa de membrana (11) intercalada entre dos capas de precursor de catalizador (12 y 13), tal como se muestra en la figura 1. Se realizó la laminación mediante el uso de rodillos calentados en una configuración de doble rodillo y tuvo lugar en una pasada.

En la tercera etapa, se cortaron las cintas laminadas en trozos cuadrados. Esto se realizó mediante punzonado con cuchillas que dio como resultado áreas sinterizadas en el intervalo de 12x12 a 30x30 cm^2 .

20 La tercera etapa comprendía la sinterización del material laminado. Se calentó el material laminado a un aumento de aproximadamente 50°C/h hasta aproximadamente 500°C con flujo de aire. Tras 2 horas de empapado, se calentó el horno hasta aproximadamente 1150°C con un aumento de temperatura de 100°C/h y se dejó durante 5 horas antes del enfriamiento hasta temperatura ambiente.

25 La cuarta etapa era la impregnación de la primera capa de precursor de catalizador para formar la capa de catalizador de reducción de oxígeno 12. Se cerró la celda sinterizada en un lado mediante una junta de caucho. Se infiltró a vacío una disolución de nitratos de La, Sr, Co y Fe en la estructura porosa. Se realizó la infiltración seis veces con una etapa de calentamiento intermedia para la descomposición de los nitratos. La composición resultante del catalizador de reducción de oxígeno impregnado era: $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})\text{O}_{3-\delta}$.

30 En la quinta etapa, se impregnó la segunda capa de precursor de catalizador para formar la capa de catalizador de oxidación 13. Se protegió el lado impregnado del catalizador de reducción de oxígeno mediante una junta de caucho. Se infiltró a vacío una suspensión coloidal de NiO y $(\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2})(\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_{3-\delta}$ en la estructura porosa. Se realizó la infiltración cinco veces con un secado intermedio entre cada infiltración. La razón volumétrica de NiO:SLNT era de 1:10.

La membrana obtenida era de aproximadamente 100 μm de grosor y estaba lista para incorporarse en una pila de celdas. No se requirió tratamiento térmico antes del apilado.

Ejemplo 12:

35 Fabricación de una membrana de separación de oxígeno de alta temperatura de ceria con una configuración tal como se ilustra en la figura 1.

Se obtuvo la membrana tal como se describe en el ejemplo 10, con la excepción de que se usó una mezcla de $(\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1})\text{O}_{2-\delta}$ (CSO10) y polvo de Fe22Cr en un volumen 1:1 en la capa 12 y se usó CSO10 + el 1% en volumen de Mn_3O_4 en la capa 11.

40 Se realizó el procedimiento de sinterización tal como se describe a continuación:

45 Se calentó el material laminado a un aumento de aproximadamente 50°C/h hasta aproximadamente 500°C con flujo de aire. Tras 2 horas de empapado, se calentó el horno hasta aproximadamente 900°C con flujo de aire con un aumento de temperatura de 100°C/h. Se evacuó el horno y se introdujo H_2 . Tras un tiempo de empapado de 2 horas, se calentó el horno hasta aproximadamente 1200°C con un aumento de temperatura de 100°C/h y se dejó durante 5 horas antes del enfriamiento hasta temperatura ambiente.

Se completó la celda tal como se describe en el ejemplo 10.

Ejemplo 13

Fabricación de una membrana de separación de oxígeno de alta temperatura de ceria con una configuración tal como se ilustra en la figura 1.

50 La primera etapa comprendía la colada conjunta de una estructura de tres capas (capa 12 y 13 - capas de precursor de catalizador y capa 12 - capa de membrana) con secado intermedio tras colada en cinta de cada capa. Se

fabricaron suspensiones para colada en cinta por medio de la molienda con molino de bolas de polvos con polivinilpirrolidona (PVP), polivinilbutiral (PVB) y EtOH + MEK como aditivos. Tras el control del tamaño de partícula, se colaron en cinta las suspensiones usando una configuración de doble rasqueta tal como se describe a continuación y posteriormente se secó la pieza colada.

- 5 Capa de precursor de catalizador - capa 12 y 13: La suspensión comprendía $(\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1})\text{O}_{2-\delta}$ precalcinado y el 10% en volumen de carbón vegetal como formador de poros. El grosor en verde era de aproximadamente 40 μm . La porosidad sinterizada de la capa era de aproximadamente el 50%.

- 10 Capa de membrana - capa 11: La suspensión se basaba en $(\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1})\text{O}_{2-\delta}$ y el 0,2% en volumen de Mn_3O_4 + MgCrO_4 . El grosor en verde de la lámina metálica era de aproximadamente 12 μm . La densidad sinterizada de la capa era >96% de la densidad teórica.

Se sometió a colada en cinta la capa 12 sobre una lámina polimérica. Tras el secado, se sometió a colada en cinta la capa 11 directamente sobre la capa 12, y tras un secado posterior, se sometió a colada en cinta la capa 13 directamente sobre la estructura de dos capas que comprendía la capa 12 y la capa 11.

- 15 En la segunda etapa, se cortaron las cintas coladas conjuntamente en trozos cuadrados. Esto se realizó mediante punzonado con cuchillas que dio como resultado áreas sinterizadas en el intervalo de 200-600 cm^2 .

La tercera etapa comprendía sinterización. Se calentó el material laminado a un aumento de aproximadamente 50°C/h hasta aproximadamente 500°C con flujo de aire. Tras 2 horas de empapado, se calentó el horno hasta aproximadamente 1250°C con un aumento de temperatura de 100°C/h y se dejó durante 5 horas antes del enfriamiento hasta temperatura ambiente.

- 20 La quinta etapa era la impregnación de la segunda capa de precursor de catalizador para formar la capa de catalizador de reducción de oxígeno 13. Se protegió la celda sinterizada en un lado. Se infiltró a vacío una disolución de nitratos de La, Sr y Co en la estructura porosa. Se realizó la infiltración seis veces con una etapa de calentamiento intermedia para la descomposición de los nitratos. La composición resultante del catalizador de reducción de oxígeno de tipo perovskita impregnado era: $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})\text{CoO}_{3-\delta}$.

- 25 En la sexta etapa, se impregnó la primera capa de precursor de catalizador para formar la capa de catalizador de oxidación 12. Se protegió el lado impregnado del catalizador de reducción de oxígeno. Se infiltró a vacío una disolución de nitratos de Ni, Ce y Gd en la estructura porosa. Se realizó la infiltración cinco veces con un programa de calentamiento intermedio entre cada infiltración para la descomposición de los nitratos impregnados. La composición resultante de la parte de catalizador de oxidación impregnado era el 50% en volumen de Ni y el 50% en volumen de $(\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1})\text{O}_{2-\delta}$ (tras la reducción de NiO).

- 30 La membrana obtenida era de aproximadamente 100 μm de grosor y estaba lista para incorporarse en una pila de celdas. No se requirió tratamiento térmico antes del apilado.

Ejemplo 14

- 35 Fabricación de una membrana de separación de oxígeno de alta temperatura de ceria con una configuración tal como se ilustra en la figura 1.

La primera etapa comprendía la colada conjunta de una estructura de tres capas (capa 12 y 13 - capa de precursor de catalizador y capa 11 - capa de membrana) sin secado intermedio.

- 40 Se fabricaron suspensiones para colada en cinta por medio de la molienda con molino de bolas de polvos con polivinilpirrolidona (PVP), polivinilbutiral (PVB) y EtOH + MEK como aditivos. Tras el control del tamaño de partícula, se colaron en cinta las suspensiones usando una configuración de doble rasqueta tal como se describe a continuación y posteriormente se secó la pieza colada.

Capa de precursor de catalizador - capa 12 y 13: La suspensión comprendía $(\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1})\text{O}_{2-\delta}$ precalcinado y el 10% en volumen de carbón vegetal como formador de poros. El grosor en verde era de aproximadamente 40 μm . La porosidad sinterizada de la capa era de aproximadamente el 50% de la anchura.

- 45 Capa de membrana - capa 11: La suspensión se basaba en $(\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1})\text{O}_{2-\delta}$ (+ $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{V}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$). El grosor en verde de la lámina metálica era de aproximadamente 12 μm . La densidad sinterizada de la capa era >96% de la densidad teórica.

Se colocaron tres configuraciones de rasquetas en serie sobre una película polimérica y se sometieron a colada en cinta las tres capas directamente unas sobre otras. Capa 12-capas 11 y capa 13.

- 50 En la segunda etapa, se cortaron las cintas coladas conjuntamente en trozos cuadrados. Esto se realizó mediante punzonado con cuchillas que dio como resultado áreas sinterizadas en el intervalo de 200-600 cm^2 .

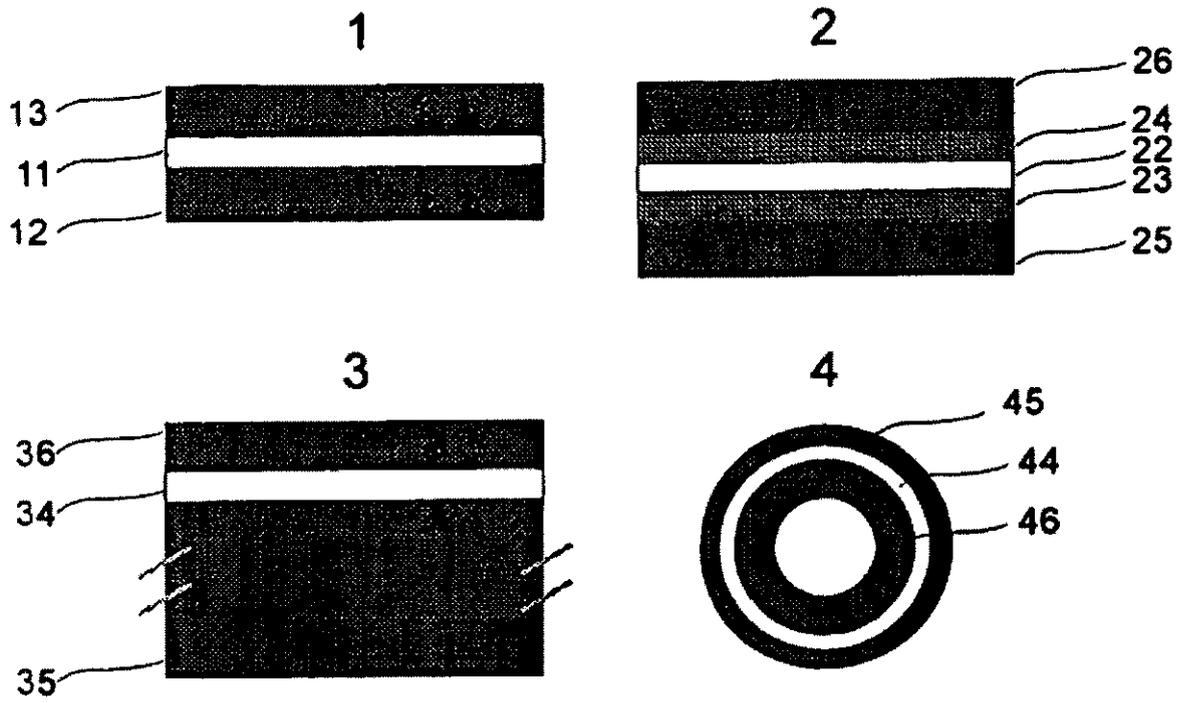
La tercera etapa comprendía sinterización. Se calentó el material laminado a un aumento de aproximadamente 50°C/h hasta aproximadamente 500°C con flujo de aire. Tras 2 horas de empapado, se calentó el horno hasta aproximadamente 1150°C con un aumento de temperatura de 100°C/h y se dejó durante 5 horas antes del enfriamiento hasta temperatura ambiente.

- 5 La quinta etapa era la impregnación de la segunda capa de precursor de catalizador para formar la capa de catalizador de reducción de oxígeno 13. Se protegió la celda sinterizada en un lado. Se infiltró a vacío una disolución de nitratos de La, Sr y Co en la estructura porosa. Se realizó la infiltración seis veces con una etapa de calentamiento intermedia para la descomposición de los nitratos. La composición resultante del catalizador de reducción de oxígeno de tipo perovskita impregnado era: LSC40.
- 10 En la sexta etapa, se impregnó la primera capa de precursor de catalizador para formar la capa de catalizador de oxidación 12. Se protegió el lado impregnado del catalizador de reducción de oxígeno. Se infiltró a vacío una disolución de nitratos de Ni, Ce y Gd en la estructura porosa. Se realizó la infiltración cinco veces con un programa de calentamiento intermedio entre cada infiltración para la descomposición de los nitratos impregnados. La composición resultante de la parte de catalizador de oxidación impregnado era el 50% en volumen de Ni y el 50% en volumen de $(\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1})\text{O}_{2-\delta}$ (tras la reducción de NiO).
- 15

La membrana obtenida era de aproximadamente 100 μm de grosor y estaba lista para incorporarse en una pila de celdas. No se requirió tratamiento térmico antes del apilado.

REIVINDICACIONES

1. Membrana, que comprende en este orden una primera capa de catalizador, una capa electrónica e iónicamente conductora que tiene una microestructura de tamaño nanométrico, y una segunda capa de catalizador,
5
caracterizada porque la capa electrónica e iónicamente conductora está formada por un material de electrolito, un inhibidor de crecimiento de grano y/o un modificador de límite de grano.
2. Membrana según la reivindicación 1, en la que la primera capa de catalizador y/o la segunda capa de catalizador comprenden un metal.
3. Membrana según la reivindicación 1, en la que la primera capa de catalizador y/o la segunda capa de catalizador comprenden un óxido.
10
4. Membrana según la reivindicación 2, en la que el metal se selecciona del grupo que consiste en $Fe_{1-x}yCr_xMa_y$, siendo M Ni, Ti, Ce, Mn, Mo, W, Co, La, Y o Al, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$; y aleaciones a base de Ni.
5. Membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la capa electrónica e iónicamente conductora comprende $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$, seleccionándose M del grupo de Ca, Sm, Gd, Sc, Ga e Y, y $0 \leq x \leq 1$.
6. Membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el inhibidor de crecimiento de grano comprende un óxido seleccionado del grupo de Al_2O_3 , TiO_x , Cr_2O_3 , Sc_2O_3 , VO_x , TaO_x , MnO_x , NbO_x , SrO, CaO, MgO, Bi_2O_3 , LnO_x , $MgCr_2O_4$, $MgTiO_3$, $CaAl_2O_4$, $LaAlO_3$, $YbCrO_3$, $ErCrO_4$, $NiTiO_3$, $NiCr_2O_4$, carburos de metal, nitruros de metal, y mezclas de los mismos.
15
7. Membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el modificador de límite de grano comprende un óxido seleccionado del grupo de MnO_x , TiO_x , VO_x , Cr_2O_3 , $MgCr_2O_4$, $CaCr_xV_yO_4$, $SrCr_xV_yO_4$, $YbCrO_3$, $ErCrO_4$, $NiTiO_3$, $NiCr_2O_4$, y mezclas de los mismos.
20
8. Membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que las capas de catalizador comprenden un material de catalizador.
9. Membrana según la reivindicación 8, en la que al menos una capa de catalizador comprende un material de catalizador seleccionado del grupo de $(Ma_{1-x}Mb_x)(Mc_{1-y}Md_y)O_{3-\delta}$, ceria dopada o zirconia dopada, o mezclas de los mismos; Ma = lantánidos o Y; Mb = elementos alcalinotérreos; Mc y Md son uno o más elementos elegidos del grupo de los metales de transición; $0 \leq x \leq 1$ y $0 \leq y \leq 1$.
25
10. Membrana según la reivindicación 8, en la que al menos una capa de catalizador comprende un material de catalizador seleccionado del grupo de Ni, aleación de Ni-Fe, Ru, Pt, ceria dopada, zirconia dopada, $Ma_sTi_{1-x}Mb_xO_{3-\delta}$, Ma = Ba, Sr, Ca; Mb = V, Nb, Ta, Mo, W, Th, U; $0 \leq s \leq 0,5$; $0 \leq x \leq 1$; $LnCr_{1-x}M_xO_{3-\delta}$, M = Ti, V, Mn, Nb, Mo, W, Th, U; $0 \leq x \leq 1$; o mezclas de los mismos.
30
11. Membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende además una capa de soporte para la primera capa de catalizador y/o la segunda capa de catalizador.
12. Método de producción de la membrana según la reivindicación 1, que comprende las etapas de:
35
proporcionar una primera capa de catalizador o de precursor de catalizador,
aplicar una capa electrónica e iónicamente conductora sobre la primera capa de catalizador o de precursor de catalizador;
aplicar una segunda capa de catalizador o de precursor de catalizador sobre la capa electrónica e iónicamente conductora; y
40
sinterizar la estructura multicapa.
13. Método según la reivindicación 12, que comprende además la etapa de aplicar un material de catalizador o material de precursor de catalizador a la primera y/o la segunda capa de catalizador o de precursor de catalizador.
14. Método según la reivindicación 12 ó 13, que comprende además la etapa de proporcionar una capa de soporte para la primera y/o la segunda capa de catalizador o de precursor de catalizador.
45
15. Método según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en la que la sinterización se lleva a cabo a temperaturas de aproximadamente 700 a 1500°C.
16. Uso de la membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, para la separación de oxígeno.



Figuras 1 a 4