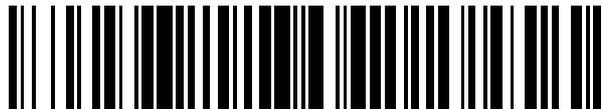


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 460 969**

51 Int. Cl.:

B01D 71/02 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

C01B 3/50 (2006.01)

C25B 13/04 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2007 E 07702375 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014 EP 1979078**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un sistema estratificado que conduce protones**

30 Prioridad:

02.02.2006 DE 102006005194

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

16.05.2014

73 Titular/es:

**FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH (100.0%)
WILHELM-JOHNEN-STRASSE
52425 JÜLICH, DE**

72 Inventor/es:

**SERRA-ALFARO, JOSÉ MANUEL;
MEULENBERG, WILHELM ALBERT;
SCHOBER, TILMANN;
BUCHKREMER, HANS-PETER y
STÖVER, DETLEV**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 460 969 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

Procedimiento para la producción de un sistema estratificado que conduce protones

- 5 El invento se refiere a un procedimiento para la producción de un sistema estratificado que conduce protones, que se puede emplear por ejemplo para la separación de gases.

Estado de la técnica

10 Para la separación de hidrógeno a partir de unas mezclas de gases, al realizar la producción de un hidrógeno muy puro, en el caso del tratamiento posterior de gases de escape de centrales energéticas de combustibles fósiles, así como en celdas de combustibles, se emplean unos conductores de protones cerámicos. Estos conductores de protones son, en el caso ideal, impermeables para todos los tipos de gases, con la excepción del hidrógeno, que puede pasar en forma de protones, así como del agua. Para que el hidrógeno sea transportado de esta manera, por
15 regla general se necesita como fuerza impulsora una diferencia de potencial a lo largo del conductor de protones. No obstante, por lo menos se tienen que poner a disposición unos electrones, con los que los protones se puedan recombinar para formar hidrógeno, después de haber pasado por el conductor de protones. Es desventajoso el hecho de que muchos buenos conductores de protones no son estables frente a determinados gases, tales como, por ejemplo, los CO y CO₂ presentes en el gas de síntesis especialmente en centrales energéticas con precombustión.
20

(T. Schober, Solid State Ionics 176 (2005), 2275) así como la solicitud de patente alemana 10 2005 003 612 divulgan unos conductores de protones, que se producen mediante una reacción entre materiales sólidos de un conductor de iones de oxígeno con un carbonato de un metal alcalino-térreo. De manera desventajosa, sin embargo,
25 precisamente unos conductores de protones especialmente buenos tienen frecuentemente una mala estabilidad frente a CO o CO₂, de tal manera que para un uso concreto se tiene que escoger un compromiso entre la estabilidad y la conductibilidad de protones. Este hecho agudiza el conflicto de objetivos existente así y todo en el caso de la separación de gases, que requiere un conductor de protones que sea en total delgado, y una buena impermeabilidad a los gases, que se ajusta regularmente tan sólo a partir de un determinado espesor total del conductor de protones.
30

Misión y solución

La misión del invento consiste en poner a disposición un procedimiento para la producción de un conductor de protones, que sea estable frente a ciertos gases de proceso, tales como CO₂ o CO, y que al mismo tiempo tenga una buena conductibilidad de protones.
35

El problema planteado por esta misión se resuelve mediante un procedimiento de producción de acuerdo con la reivindicación 1. Otras ventajosas realizaciones se establecen en cada caso a partir de las reivindicaciones secundarias que están subordinadas a ésta.
40

Objeto del invento

Se describe una disposición selectivamente permeable para el hidrógeno, que se puede emplear por ejemplo para la separación de hidrógeno a partir de una mezcla de gases. La mezcla de gases puede estar húmeda, y por consiguiente, contener vapor de agua. Este es el caso por regla general en unas mezclas de gases que se presentan en procesos técnicos. La disposición comprende un substrato poroso, capaz de conducir electrones, y un sistema estratificado que conduce protones, dispuesto sobre éste, y que es impermeable a los gases. El sistema estratificado comprende por lo menos una capa protectora y una capa funcional dispuesta contiguamente a ésta, teniendo la capa protectora y la capa funcional diferentes composiciones químicas.
45
50

Una disposición de este tipo puede reunir ventajosamente una buena estabilidad frente a unos gases tales como CO o CO₂, con una alta conductibilidad de protones. Para un caso de uso concreto, por regla general se preestablece cuál tasa de fuga puede tener como máximo la disposición para qué tipo de gases. La misión consiste en producir una disposición con a lo sumo esta tasa de fuga preestablecida, que al mismo tiempo tenga una conductibilidad de protones lo más alta que sea posible. Para esta finalidad, la disposición conforme al invento contiene la capa funcional, que se compone de un material con una muy alta conductibilidad de protones y que tiene precisamente un espesor lo suficientemente grueso para que su tasa de fuga permanezca por debajo del valor preestablecido.
55

Por el concepto de "una alta conductibilidad de protones" en el sentido de este invento se entiende en particular una conductibilidad de protones de 10^{-2} - 10^{-1} Siemens*cm⁻¹ a 600 °C, que va acompañada de una más baja conductibilidad de electrones.
60

El espesor de la capa funcional, que se requiere para una tasa de fuga preestablecida, puede ser determinado o respectivamente minimizado por un experto en la especialidad de un modo específico para el uso. Unos materiales adecuados para capas funcionales son, por ejemplo, BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O_{3-δ}, SrCe_{0,95}Yb_{0,05}O_{3-δ} ó La_{0,9}Ba_{0,1}ErO_{3-δ}. En este
65

contexto, δ es mayor que 0, pero menor que 0,3. Él designa los defectos de oxígeno, que son necesarios para que el material conduzca protones.

5 Una disposición, que se compone solamente de la capa funcional, no es técnicamente útil para muchos usos, puesto que una capa funcional con una muy buena conductibilidad de protones es por regla general sensible frente a los gases de proceso, tales como, por ejemplo, CO o CO₂. El hecho de que una muy buena conductibilidad de protones y una muy buena estabilidad frente a estos gases se excluyen mutuamente, es conocido para muchas clases de materiales (Kreuer, Annual Review of Materials Research (2003), 333).

10 La capa funcional, que conduce muy bien protones, pero que con frecuencia es sensible, está protegida ahora por fin por una delgada capa protectora a base de un material insensible frente a los gases CO o respectivamente CO₂, aceptándose el hecho de que este material propiamente dicho tiene por regla general una conductibilidad de protones algo peor que la del material de la capa funcional. En aras de conseguir una buena conductibilidad de protones del sistema estratificado total, que se puede considerar como una conexión en serie de dos resistencias eléctricas, la capa funcional debería ser precisamente sólo tan gruesa como sea necesario para la protección de la capa funcional. Entonces los protones recorren la mayor parte de su camino a través del sistema estratificado en la capa funcional que conduce muy bien protones.

20 Unos materiales adecuados para capas protectoras son, por ejemplo, BaZr_{0,85}Y_{0,15}O_{3- δ} , SrTi_{0,95}Sc_{0,05}O_{3- δ} ó CaZr_{0,9}In_{0,1}O_{3- δ} , en donde δ de nuevo representa los defectos de oxígeno. De un modo general, unos materiales adecuados para capas protectoras se distinguen porque su energía libre termodinámica ya no se puede disminuir aún más por medio de una reacción con CO₂ o CO. En el caso de poseerse un suficiente conocimiento de las propiedades termodinámicas de todos los materiales de partida, entonces posiblemente se podrá predecir si una determinada composición a base de estos materiales de partida es insensible frente a CO₂ y CO.

25 Una disposición, que se compone solamente de la capa protectora, no es técnicamente conveniente. Una capa protectora con una suficiente conductibilidad de protones sería tan delgada que su tasa de fuga estaría situada ampliamente por encima del valor permitido. Una capa protectora suficientemente impermeable a los gases sería tan gruesa, que su conductibilidad de protones no sería suficiente. La capa protectora puede contener unas faltas individuales de estanqueidad frente a pequeñas moléculas de gases, sin que la función protectora sea perjudicada decisivamente.

30 Por el contrario, la combinación de una capa protectora y de una capa funcional tiene, en el caso de una tasa de fuga preestablecida, una conductibilidad de protones más alta que la de las capas individuales a base de unos materiales de acuerdo con el estado de la técnica, que tengan la misma tasa de fuga. Al mismo tiempo, la combinación tiene una duración de vida útil más larga que la de unas capas individuales de acuerdo con el estado de la técnica, en cuyos casos siempre se tiene que establecer un compromiso entre la estabilidad y la conductibilidad de protones. Estas capas individuales podrían ser destruidas progresivamente por los gases de proceso y por unos gases trazas agresivos, tales como, por ejemplo, SO₂. El sistema estratificado conforme al invento tiene típicamente un tasa de fuga de helio de 10⁻⁵ mbar*1*s⁻¹*cm⁻².

45 Ventajosamente, la capa protectora está dispuesta entre un sustrato y una capa funcional. Entonces, la disposición se puede emplear en una celda de combustible, en cuyo caso el sustrato poroso constituye el ánodo. En una tal celda de combustible, por el lado del ánodo se presenta CO₂, que es retenido por la capa protectora. La energía eléctrica producida por la celda de combustible puede ser aprovechada como la fuerza impulsora para el transporte de protones. La disposición es capaz de funcionar sin embargo también cuando la celda de combustible sea utilizada como un dispositivo electrolizador. La fuerza impulsora para el transporte de protones actúa entonces en la dirección inversa.

50 Alternativamente, la capa funcional puede estar dispuesta también entre un sustrato y una capa protectora. Asimismo, es posible disponer la capa funcional entre dos capas protectoras.

55 En una forma de realización especialmente ventajosa, la capa protectora y/o la capa funcional tienen la composición de MeMO₃, en la que **Me** es un metal alcalino-térreo y **M** es zirconio, titanio o un metal de tierras raras. Unos materiales con esta composición cristalizan en una estructura del tipo de perovskita que, en particular en el caso de una estructura cúbica o cúbica ligeramente distorsionada, da lugar a una conductibilidad de protones especialmente alta. Como metales alcalino-térreos, debido a sus radios iónicos y a su valencia de 2⁺, se adecuan en particular bario, estroncio o calcio. Por regla general, son necesarias unas sustancias dopantes adicionales, con el fin de hacer a la capa conductora de protones en un grado suficiente. Con el fin de aumentar la conductibilidad de protones, la capa protectora y/o la capa funcional pueden ser dopadas en particular con itrio, iterbio, indio, gadolinio, escandio, estaño o niobio, debiendo ser el contenido máximo de las sustancias dopantes, por cada capa, de 20 ciento en moles (referido al metal **M**).

65 Ventajosamente, la capa protectora contiene zirconio. Este metal no reacciona químicamente a unas temperaturas de funcionamiento de hasta 1.200 °C con unos cermetes de cerámica y metal, los cuales se utilizan frecuentemente como sustratos en particular en celdas de combustible.

Ventajosamente, la capa funcional comprende cerio. Si este metal se presentase, después de la producción de la capa, todavía parcialmente en una forma elemental, entonces él no reaccionaría con la mayoría de los óxidos del tipo de perovskita a unas temperaturas de funcionamiento de hasta 1.200 °C

5 Ventajosamente, el substrato comprende un óxido MO_2 , M_2O_3 o MXO_3 , en el que **M** y **X** son en cada caso zirconio, titanio o un metal de tierras raras, así como **M** y **X** son unos metales diferentes. Como metales **M** y/o **X** se adecuan en particular cerio, samario, erbio, disprosio, gadolinio o neodimio. Un substrato de este tipo es químicamente inerte también a altas temperaturas y tiene además de ello un coeficiente de dilatación térmica que está adaptado al sistema estratificado. De esta manera, se evita que, en el caso de unas altas temperaturas de funcionamiento, la
10 capa se desgarre debido a tensiones mecánicas y por consiguiente pierda su impermeabilidad a los gases.

Es especialmente ventajoso un substrato, que comprende $BaZrO_3$ o $BaTiO_3$, puesto que él está adaptado tanto químicamente como también en su coeficiente de dilatación térmica a unas capas protectoras y/o funcionales, que comprenden una perovskita constituida sobre la base de un metal alcalino-térreo. En este caso, el $BaZrO_3$ tiene que
15 presentarse en una mezcla con un material capaz de conducir electrones, tal como, por ejemplo, un metal, puesto que en caso contrario el substrato como un conjunto no sería capaz de conducir electrones.

En una forma de realización especialmente ventajosa, el substrato es un material, que es utilizable como un material anódico para una celda de combustible para altas temperaturas, y en el presente caso es en particular un cermet. Este cermet comprende un óxido de zirconio estabilizado con itrio, un óxido de gadolinio y cerio o un zirconato de bario como primer componente así como adicionalmente níquel metálico como segundo componente. El níquel es
20 introducido al realizar la producción usualmente en forma de un óxido de níquel, a partir del cual él es reducido, al realizar la primera carga del substrato con una alta temperatura en una atmósfera reductora, para dar níquel metálico. En esta forma de realización, el substrato cumple en la disposición conforme al invento al mismo tiempo la
25 función de un ánodo en una celda de combustible.

Dentro del marco del invento, se encontró un procedimiento para la producción de un sistema estratificado conductor de protones, impermeable a los gases, a base de por lo menos una capa protectora y una capa funcional sobre un substrato poroso, capaz de conducir electrones, teniendo la capa protectora y la capa funcional diferentes
30 composiciones químicas, siendo ellas, no obstante, en cada caso impermeables a los gases y conductoras de protones. En el caso de este procedimiento, sobre el substrato se aplica primeramente una primera capa que comprende un óxido de un metal **M1** y se sinteriza, siendo **M1** zirconio, titanio o un metal de tierras raras dopado. Por regla general, el zirconio y el titanio como un metal **M1** tienen que ser dopados asimismo, en el caso del zirconio, por ejemplo, mediante un dopaje con itrio. A continuación, sobre esta capa sinterizada se aplica una segunda capa,
35 que comprende un óxido de un metal **M2**, el cual se selecciona entre la misma clase que la del metal **M1**, pero que es distinto de **M1**. El sistema estratificado se sinteriza de nuevo. Sobre la segunda capa sinterizada se aplica, de nuevo, una tercera capa que comprende un carbonato, óxido o hidróxido de uno o varios metales alcalino-térreos. Este compuesto de metales alcalino-térreos se aplica en una cantidad tal, que por lo menos la segunda capa se convierta químicamente de manera total, durante una sinterización final, en una perovskita con la fórmula $Me(M_2)O_3$,
40 y se estructure así de un modo conductor de protones.

Siempre y cuando que la segunda capa se emplee como una capa funcional y la primera capa se emplee como una capa protectora que es esencialmente más delgada, tampoco será obligatoriamente necesario convertir químicamente de manera total a la primera capa en el caso de la sinterización final con el fin de aumentar la
45 conductibilidad de protones. Frecuentemente, en estos casos es suficiente una conversión química solamente parcial, o la conductibilidad de protones ya presente de la primera capa es incluso totalmente suficiente sin ninguna conversión química para su utilización como una delgada capa protectora.

Por los motivos precedentemente mencionados, la cantidad del compuesto de metales alcalino-térreos, aplicada como la tercera capa, se escoge estequiométricamente de tal manera que, al realizar la sinterización final, ella sea capaz de convertir químicamente por lo menos a la segunda capa de un modo total en una perovskita con la fórmula $Me(M_2)O_3$, en la que **Me** es el metal alcalino-térreo. Siempre y cuando que no se haya aplicado ya un óxido de metal alcalino-térreo como la tercera capa, éste se forma durante la sinterización final a partir del carbonato o del hidróxido, siendo puesto en libertad CO_2 por ejemplo a partir de un carbonato. El óxido de un metal alcalino-térreo
50 resultante de esta manera, o respectivamente ya presente como la tercera capa, se difunde e infiltra en la segunda capa, y finalmente también en la primera capa, en donde pasa a tomar parte en reacciones entre materiales sólidos con los materiales de estas capas. Mediante una reacción de los óxidos de metales presentes en estas capas con el óxido de metal alcalino-térreo se forman unas perovskitas $Me(M_1, M_2)O_3$ que conducen protones. Puesto que en el caso de los **M1** y **M2** se trata de metales diferentes, se forman dos perovskitas diversas con diferentes propiedades cualitativas. Por ejemplo, a partir de la segunda capa puede resultar una capa funcional, que conduce especialmente
60 bien protones.

A partir de la primera capa puede resultar una capa protectora, que es especialmente insensible frente a determinados gases. En este caso, la primera capa no tiene que ser convertida químicamente de manera total. En muchos casos es suficiente mejorar la conductibilidad de protones de la capa protectora mediante una conversión química solamente parcial de la primera capa protectora. También es posible producir con el procedimiento una
65

disposición inversa, en cuyo caso la capa protectora está situada por encima de la capa funcional, o una sucesión de apilamientos a base de una capa protectora, una capa funcional y otra capa protectora. En este caso, la cantidad del compuesto de metales alcalino-térreos que se ha aplicado se debe de escoger de tal manera que la capa funcional resultante sea transformada completamente en un conductor de protones.

5 La sinterización final se tiene que efectuar a una tal temperatura y en el transcurso de un tal período de tiempo que el óxido de metal alcalino-térreo se pueda extender por todo el sistema estratificado. El hecho de determinar las combinaciones de temperaturas y de períodos de tiempo de sinterización, que son posibles y convenientes, depende de los materiales utilizados individualmente en las capas así como de los espesores de las capas. Para un experto en la especialidad es habitual determinar los parámetros de sinterización para un determinado planteamiento del problema en un número aceptable de ensayos. Tanto más por cuanto que es habitual para él el hecho de escoger unos parámetros adecuados de sinterización para realizar la sinterización de las primeras dos capas, que todavía no interactúan una con otra.

15 La ventaja del procedimiento conforme al invento reside en el hecho de que los materiales, a partir de los cuales resultan al final la capa protectora y la capa funcional, se pueden aplicar en una forma fácilmente manipulable. De tal modo, estos materiales pueden ser aplicados con unas técnicas habituales para un revestimiento a lo largo de una gran área de substratos, tales como una colada de barbotina en vacío, una serigrafía o una salpicadura de polvo húmedo. En particular, varias capas se pueden aplicar y sinterizar consecutivamente con los mismos equipos, lo que reduce el gasto en aparatos para la producción global del sistema estratificado. La producción de la capa funcional a través de la reacción de materiales sólidos evita además de ello los problemas que resultan del hecho de que el material de la capa funcional es por lo general difícilmente sinterizable en el estado acabado, que conduce protones.

25 En una forma de realización especialmente ventajosa del invento, la cantidad del compuesto de metales alcalino-térreos, que es aplicado como la tercera capa, se escoge estequiométricamente o en un exceso, de tal manera que ella también sea capaz de convertir químicamente a la primera capa totalmente en una perovskita que conduce protones. De esta manera, también una primera capa, que de por sí no es conductora de protones, se puede transformar en un conductor de protones. Incluso unos conductores de iones de oxígeno pueden ser utilizados de este modo en la primera capa.

30 Ventajosamente, como el material para la primera capa se escoge un óxido de zirconio estabilizado con itrio, siempre y cuando que la primera capa sea utilizada como una capa protectora. En lo sucesivo, se ha de partir del hecho de que la primera capa es utilizada como una capa protectora. Un óxido de zirconio estabilizado con itrio tiene un coeficiente de dilatación térmica similar al de los habituales substratos capaces de aguantar altas temperaturas, en particular de aquéllos que se emplean como substratos de ánodos en celdas de combustible. Por ejemplo, éstos son unos substratos, que se componen aproximadamente, en cada caso en una mitad, de un óxido de zirconio estabilizado con itrio y, en la otra mitad, de níquel metálico. Dentro de ciertos límites, mediante la composición exacta de la primera capa también su coeficiente de dilatación térmica se puede adaptar a la del substrato. Mediante la elección de un óxido de zirconio estabilizado con itrio como el material para la primera capa se evitan por consiguiente unas tensiones térmicas entre esta capa y el substrato. De esta manera, también a unas altas temperaturas de funcionamiento, se garantiza la adhesión de la capa sobre el substrato.

45 La primera capa puede ser sinterizada en particular a una temperatura comprendida entre 1.300 °C y 1.500 °C. A esta temperatura ya se puede estructurar la primera capa de un modo impermeable a los gases según sea el material, lo que es ventajoso para la impermeabilidad a los gases del sistema estratificado resultante a fin de cuentas, pero no es obligatoriamente necesario.

50 La primera capa como capa protectora es estable frente a CO o respectivamente CO₂. Siempre y cuando que esta capa tenga una conductibilidad de protones manifiestamente más pequeña que la de la capa funcional, ella debería ser estructurada lo más delgada que sea posible. Ella tiene, por lo tanto, ventajosamente, según sea su sinterización, un espesor de 10 µm o menos, en particular un espesor de solamente unos pocos µm.

55 Ventajosamente, para la segunda capa se escogerá el cerio como el metal M2. Si este metal se presentase, después de la producción de la capa, todavía parcialmente en forma elemental, entonces él no reaccionará a unas temperaturas de funcionamiento de hasta 1.200 °C con la mayoría de los óxidos del tipo de perovskita.

60 Ventajosamente, después de su sinterización, la segunda capa tiene un espesor comprendido entre 5 y 100 µm, puesto que a partir de ella resulta más tarde la capa funcional que conduce bien protones. El espesor de capa se escoge de tal manera que el sistema estratificado total tenga por una parte la impermeabilidad a los gases que se exige para el respectivo uso (con un valor preestablecido para la tasa de fuga), y que por otra parte se haga posible un flujo suficientemente grande de protones. El sistema estratificado es sinterizado después de la aplicación de la segunda capa durante por lo menos 2 horas a una temperatura comprendida entre 1.100 °C y 1.400 °C.

65 Los espesores de las capas primera y segunda se escogen ventajosamente de tal manera que en el caso de la sinterización final resulte una capa funcional con un espesor comprendido entre 5 y 100 µm y/o una capa protectora con un espesor comprendido entre 0,5 y 10 µm. El sistema estratificado resultante de esta manera es impermeable a

los gases en su totalidad, es estable frente a los gases de proceso, tales como en particular CO o CO₂, y tiene una conductibilidad de protones más alta que una capa individual de acuerdo con el estado de la técnica con la misma impermeabilidad a los gases (tasa de fuga).

- 5 Con el fin de aumentar aún más la conductibilidad de protones, las capas primera y/o segunda pueden ser dopadas ventajosamente con itrio, iterbio, indio, gadolinio, escandio, estaño o niobio.

10 Como un metal alcalino-térreo **Me**, debido a su radio iónico y a su valencia 2⁺, se adecuan en particular bario, estroncio y calcio. Después de la aplicación de la tercera capa, el sistema estratificado se sinteriza ventajosamente durante por lo menos 6 horas a una temperatura comprendida entre 1.100 °C y 1.500 °C, con el fin de garantizar una difusión del óxido de metal alcalino-térreo a lo largo de todo el sistema estratificado, y por consiguiente convertir químicamente de manera total tanto a la primera como también a la segunda capa.

15 Se describe otro procedimiento para la producción de un sistema estratificado impermeable a los gases, que conduce protones, que está constituido a base de por lo menos una capa protectora y una capa funcional, sobre un substrato poroso, capaz de conducir electrones, teniendo la capa protectora y la capa funcional diferentes composiciones químicas, siendo éstas, sin embargo, impermeables a los gases y conductoras de protones. Este procedimiento está caracterizado por que la capa protectora y la capa funcional se aplican directamente mediante una PVD (acrónimo de "physical vapour deposition" = separación física desde la fase de vapor) y/o una CVD (acrónimo de "chemical vapour deposition" = separación química desde la fase de vapor). Estos métodos de aplicación tienen la ventaja de que las capas se pueden producir de esta manera en una sola fase de trabajo. Esto simplifica la producción y reduce los costes de producción. Además de ello, los espesores de las capas son controlables muy exactamente.

25 Como materiales para la capa protectora y/o la capa funcional se adecuan en particular unos zirconatos de bario dopados. Como material para la capa funcional se adecuan, además de esto, también unos ceratos de bario dopados, que no se pueden utilizar para la capa protectora, puesto que ellos no son estables frente a los CO y CO₂. Como sustancias dopantes se pueden emplear todos los materiales, que también se pueden escoger en el caso del procedimiento conforme al invento con una sinterización múltiple, que se ha descrito más arriba, por lo tanto en particular itrio, iterbio, indio, gadolinio, escandio, estaño o niobio. Siempre se pueden producir unos compuestos precursores adecuados para la aplicación mediante una CVD, y/o se puede producir una diana sólida para la aplicación mediante una PVD.

35 Una diana sólida para una PVD puede ser producida, por ejemplo, mediante compresión de la correspondiente mezcla de polvos. Esta diana se evapora al realizar la aplicación de las capas mediante un chorro de electrones, y el vapor se deposita sobre el substrato. De esta manera, sobre un substrato convencional para una celda de combustible a base de Ni / ZrO₂ con una capa anódica se pudieron producir con éxito unas capas protectoras a base de SrTi_{0,95}Sc_{0,05}O_{3-δ} y unas capas funcionales a base de SrCe_{0,95}Yb_{0,05}O_{3-δ}. En este caso, δ es mayor que 0 pero menor que 0,3. Él designa los defectos de oxígeno, que son necesarios para que el material conduzca protones.

40 La disposición conforme al invento o el sistema estratificado producido conforme al invento se emplea ventajosamente como un electrólito en una celda de combustible. De esta manera se puede hacer funcionar la celda de combustible a unas temperaturas más bajas que las de la usual celda de combustible de electrólitos sólidos (SOFC, acrónimo de "solid oxide fuel cell" = celda de combustible de óxidos sólidos), que solamente se hace funcionar por lo tanto a altas temperaturas, puesto que su electrólito conductor de iones de oxígeno requiere hacer esto. El sistema estratificado puede ser empleado, no obstante, también en un dispositivo electrolizador, habiendo de escogerse en este caso solamente la polarización del potencial aplicado a través del sistema estratificado como fuerza impulsora, en sentido opuesto a la polarización en el caso del empleo en una celda de combustible.

50 Alternativamente, la disposición o el sistema estratificado se pueden emplear como una membrana para la separación de gases, en particular para la separación de CO₂ a partir de una corriente de gases de escape de una central energética de combustibles fósiles o para la separación de hidrógeno a partir de un gas de síntesis. En el caso de una utilización de este tipo, el hidrógeno obtenido se distingue por una pureza especialmente alta, de tal manera que él puede ser utilizado ulteriormente como una fuente de energía o como una materia prima química. La separación de gases no requiere ni unas altas presiones ni unas disposiciones auxiliares con piezas móviles. Además, la cantidad de hidrógeno resultante puede ser regulada eléctricamente por medio de la diferencia de potencial requerida como fuerza impulsora.

60 Parte especial de la descripción

En lo sucesivo se ilustra más detalladamente el objeto del invento con ayuda de las Figuras, sin que el objeto del invento sea restringido por ellas. Allí muestran:

Figura 1: Una sección transversal a través de un sistema estratificado producido conforme al invento.

Figura 2: Una evolución de una forma de realización del procedimiento conforme al invento

- La Figura 1 muestra una sección transversal a través de un sistema estratificado producido conforme al invento. Sobre un sustrato 1 que tiene un espesor de aproximadamente 12 mm, con una geometría cuadrada (10 mm x 10 mm), a base de NiO/8YSZ (ZrO₂), que había sido sinterizado previamente a 1.250 °C, se aplicó una capa de 8YSZ mediante una colada de barbotina en vacío y se sinterizó a 1.400 °C, con el fin de conseguir la impermeabilidad a los gases del electrólito, que se requiere en el caso de la celda de combustible para altas temperaturas. El valor de d₅₀ del tamaño de partículas en la suspensión fue de 0,2 µm. El espesor de esta primera capa fue de 5 µm después de su sinterización. En el caso de otra muestra no mostrada aquí, se utilizó un sustrato poroso a base de CGO (Ce_{0,8}Gd_{0,2}O₂).
- 5
- 10 Se aplicó mediante serigrafía una capa de CGO con la composición Ce_{0,8}Gd_{0,2}O₂ y en primer lugar se secó a 60 °C durante 6 horas. La pasta utilizada para la serigrafía tenía una proporción de materiales sólidos de aproximadamente 55 por ciento en peso. A continuación, la capa se sinterizó a 1.200 °C - 1.300 °C durante varias horas. Después de la sinterización, esta capa tenía un espesor de 20 µm. En ese momento ella era todavía porosa.
- 15 Al final, en la relación estequiométrica con respecto a las dos capas ya presentes, se aplicó BaCO₃ mediante serigrafía, teniendo la pasta utilizada para la serigrafía una proporción de materiales sólidos de 55 por ciento en peso. La capa se sinterizó finalmente durante 8 horas a 1.300 °C. En este caso se liberó CO₂, y se formó BaO. Junto a la interfase con el sustrato resultó una capa de zirconato de bario 41 impermeable a los gases y, sobre ésta, una capa de cerato de bario 42 impermeable a los gases. En otras muestras se comprobó que la aplicación de una cantidad demasiado grande de BaCO₃ después de la sinterización produce unos defectos superficiales y unas estructuras porosas ricas en BaO.
- 20
- 25 Con el fin de poner a disposición electrones para la recombinación de los protones con el fin de formar hidrógeno, la capa tiene que ser impresa seguidamente todavía con una delgada capa conductora a base de, por ejemplo, platino. También, el NiO en el sustrato tiene que ser reducido a 800 °C para dar níquel metálico, para que el sustrato se vuelva capaz de conducir electrones. Con este sistema estratificado se puede separar entonces una mezcla de gases a base de CO₂ y H₂ situada adyacentemente por el lado del sustrato.
- 30 El sistema estratificado se puede utilizar, sin embargo, también en una celda de combustible como un electrólito conductor de protones, siendo necesario, no obstante, aplicar desde fuera una diferencia de potencial. Una celda de combustible de este tipo trabaja ventajosamente a unas temperaturas más bajas que las de la conocida celda de combustible para altas temperaturas con un electrólito de ZrO₂.
- 35 La Figura 2 esboza el proceso de producción de la muestra mostrada en la Figura 1. Sobre el sustrato 1 se aplicó la primera capa 21 de 8YSZ mediante una colada de barbotina en vacío. Ésta fue sinterizada en una subsiguiente etapa de sinterización 31 a una temperatura de 1.400 °C. Después de esto, en una etapa de revestimiento 32 se aplicó mediante serigrafía la capa de CGO 22 con la composición de Ce_{0,8}Gd_{0,2}O₂ y se sinterizó en otra etapa de sinterización 33 a una temperatura de 1.200 °C. En una etapa de revestimiento 34 se aplicó mediante serigrafía una capa 23 de BaCO₃. El sistema global se sinterizó en una etapa final de sinterización 35 a una temperatura de 1.300 °C. Después de esto, se formaron la capa de zirconato de bario 41 (BaZr_{0,85}Y_{0,15}O_{3-δ}) impermeable a los gases y sobre ésta la capa de cerato de bario 42 (BaCe_{0,85}Gd_{0,2}O_{3-δ}).
- 40
- 45 Se produjo otra muestra mediando utilización exclusiva de la serigrafía como método para la aplicación de las capas. La pasta utilizada se componía, en cada caso en un 50 por ciento en peso, del material estratificado propiamente dicho, en un 47 por ciento en peso de terpineol y en un 3 por ciento en peso de etilcelulosa. Se aplicó una capa con un espesor de 30 µm en el estado húmedo, a base de escandio dopado con 20 por ciento en moles de óxido de zirconio, con un valor de d₅₀ del tamaño de partículas en la pasta de 0,2 µm, y se sinterizó densamente durante 5 horas a 1.400 °C. A continuación, se aplicó una capa de CGO con un espesor de 60 µm en el estado húmedo, con un valor de d₅₀ del tamaño de partículas en la pasta de 0,2 µm, y se sinterizó densamente durante 5 horas a 1.050 °C. Al final se aplicó una capa de BaCO₃ con un espesor de 190 µm en el estado húmedo, con un valor de d₅₀ del tamaño de partículas en la pasta de 0,4 µm y se sinterizó densamente durante 8 horas a 1.300 °C.
- 50

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un sistema estratificado conductor de protones, impermeable a los gases, que está constituido a base de por lo menos una capa protectora y una capa funcional sobre un substrato poroso, capaz de conducir electrones, teniendo la capa protectora y la capa funcional diferentes composiciones químicas, siendo ellas, no obstante, respectivamente impermeables a los gases y conductoras de protones, con las siguientes etapas:
- sobre el substrato se aplica una primera capa que comprende un óxido de un metal **M1** y se sinteriza, siendo el **M1** zirconio, titanio o un metal de tierras raras dopado;
 - sobre esta capa sinterizada se aplica una segunda capa que comprende un óxido de un metal **M2**, el cual se selecciona entre la misma clase que el metal **M1**, siendo éste, no obstante, distinto de **M1**, y el sistema estratificado se sinteriza seguidamente;
 - sobre las capas de óxidos sinterizadas se aplica una tercera capa que comprende un carbonato, óxido o hidróxido de uno o varios metales alcalino-térreos **Me** en una cantidad tal, que
 - a) la segunda capa sea convertida químicamente de manera total en una perovskita con la fórmula $Me(M2)O_3$ durante una sinterización final y
 - b) la primera capa sea convertida químicamente por lo menos de manera parcial en una perovskita con la fórmula $Me(M1)O_3$ y ésta se estructura así de un modo conductor de protones.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que las capas son aplicadas mediante una colada de barbotina en vacío, una serigrafía o una salpicadura de polvo en húmedo.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 2, caracterizado por que la cantidad del compuesto de metales alcalino-térreos, aplicado como la tercera capa, se escoge estequiométricamente o en un exceso, de tal manera que también la primera capa sea convertida químicamente de manera total en una perovskita que conduce protones.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que para la primera capa se escoge un óxido de zirconio estabilizado con itrio.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado por que la primera capa se sinteriza a una temperatura comprendida entre 1.300 °C y 1.500 °C.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado por que para la segunda capa se escoge el cerio como el metal **M2**.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado por que, después de la aplicación de la segunda capa, el sistema estratificado se sinteriza durante por lo menos 2 horas a una temperatura comprendida entre 1.100 °C y 1.400 °C.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado por que para las capas primera y segunda los espesores de las capas se escogen de tal manera que, en el caso de la sinterización final resulten una capa funcional con un espesor comprendido entre 5 y 100 µm y/o una capa protectora con un espesor comprendido entre 0,5 y 10 µm.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado por que las capas primera y/o segunda son dopadas con itrio, iterbio, indio, gadolinio, escandio, estaño o niobio.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado por que como metal alcalino-térreo **Me** se escoge bario, estroncio o calcio.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizado por que después de la aplicación de la tercera capa, el sistema estratificado se sinteriza durante por lo menos 6 horas a una temperatura comprendida entre 1.100 °C y 1.500 °C.

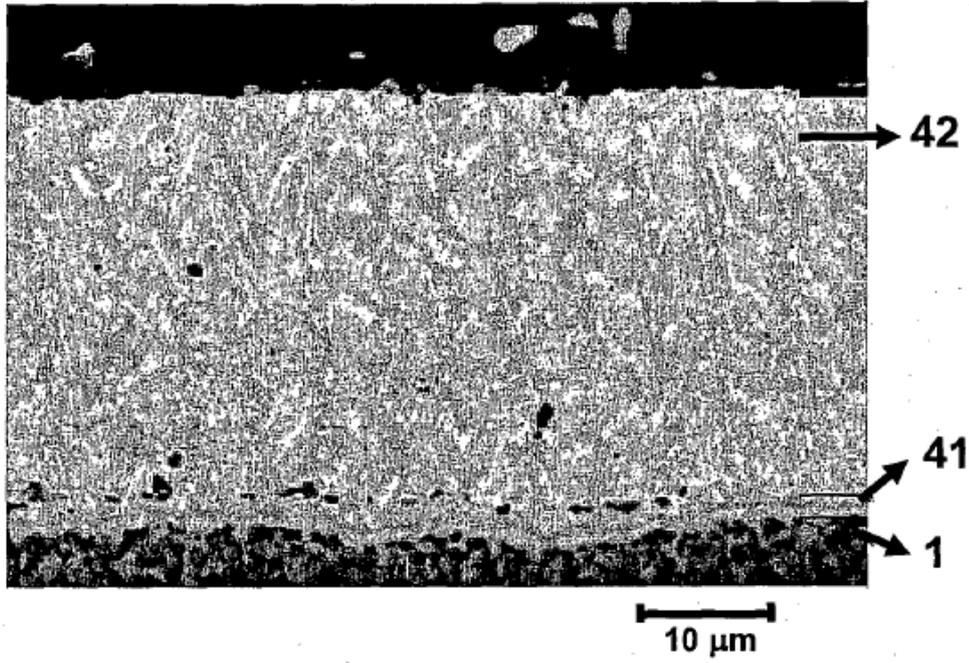


Figura 1

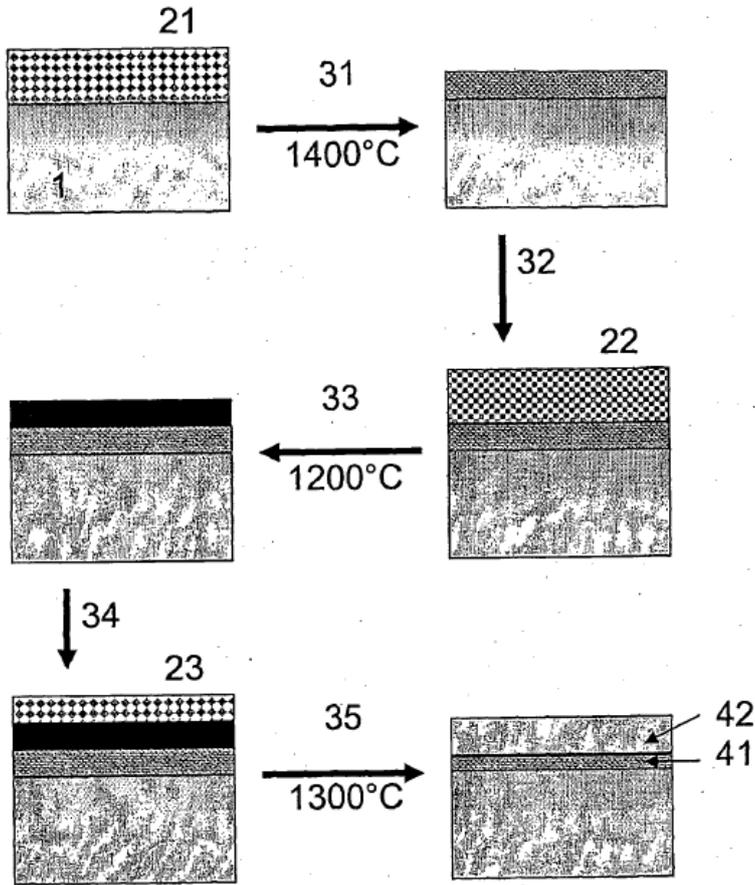


Figura 2