

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 598 356**

51 Int. Cl.:

H01M 8/12 (2006.01)

C04B 35/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.07.2003** **PCT/GB2003/003344**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2004** **WO04013925**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2003** **E 03766465 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016** **EP 1532710**

54 Título: **Electrodo de pila de combustible a base de perovskita y membrana**

30 Prioridad:

01.08.2002 GB 0217794

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.01.2017

73 Titular/es:

UNIVERSITY OF ST. ANDREWS (100.0%)
North Haugh St Andrews
Fife KY16 9SR, GB

72 Inventor/es:

IRVINE, JOHN, THOMAS, SIRR y
TAO, SHANWEN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 598 356 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

Electrodo de pila de combustible a base de perovskita y membrana

- 5 La presente invención se refiere a electrodos de pilas de combustible, y más particularmente a electrodos adecuados para su uso en pilas de combustible de óxido sólido (SOFC).

10 Hay una gran necesidad e interés por medios más eficientes para convertir la energía química en energía eléctrica, lo cual ha despertado un gran interés en las pilas de combustible. El desarrollo comercial práctico de éstos se ha visto frenado, sin embargo, por numerosos problemas prácticos. La SOFC es un sistema particularmente atractivo, que puede utilizar combustibles de hidrocarburo tales como metano con una reforma interna del combustible, y lograr eficiencias relativamente altas. Sigue habiendo problemas significativos, sin embargo, en relación con, entre otros, el diseño del ánodo utilizado.

15 Se han probado muchos materiales diferentes en la búsqueda de un mejor rendimiento del ánodo, incluyendo materiales tales como Ni/YSZ (YSZ = $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$), que tiene un rendimiento relativamente bueno, pero tiene la desventaja sustancial de una vida útil relativamente corta debido a la formación de depósitos de carbono al usar combustibles de hidrocarburo, la susceptibilidad a la intoxicación con el azufre que se encuentra con frecuencia en los combustibles de hidrocarburo y una intolerancia al ciclo de reducción/oxidación repetido, como se encuentra en los sistemas pequeños, tales como unidades CHP o APU para aplicaciones de automoción. También se ha propuesto el uso de LaCrO_3 (P. Vernoux *et al.* J. Electrochem. Soc. 145 3487-3492 (1998)), y más recientemente se ha propuesto utilizar LaCrO_3 que se ha dopado con diversos elementos para mejorar su rendimiento (J. Liu *et al.* Electrochemical and Solid-State Letters 5 A122-A125 (2002)). No obstante, incluso tal LaCrO_3 dopado tiene un rendimiento electroquímico relativamente limitado y una vida útil eficaz.

25 Como candidatos para los cátodos de pilas de combustible de óxido sólido Palma *et. al.* en Proceedings of the International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Athens, 2-5 de julio de 1991, Luxemburgo, EEC, 2 de julio, páginas 537-544, han propuesto los compuestos de tipo perovskita ($\text{La, Sr}(\text{Mn, Cr})\text{O}_3$).

30 Vernoux *et. al.* en "Catalytic and electrochemical properties of doped lanthanum chromites as new anode materials for solid oxide fuel cells", J. Am. Ceram. Soc.; vol. 84, n.º 10, octubre de 2001, páginas 2289-2295 desvelan materiales de perovskita de cromito de lantano que son perovskitas individuales dopadas, y su uso como ánodos.

35 El documento EP0411547 describe óxido complejo a base de cromito de lantano representado por la fórmula general $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_3$ en la que M se refiere a al menos un metal alcalinotérreo distinto de magnesio, M' se refiere al menos a un metal seleccionado entre el grupo que consiste en Co, Fe, Ni, Zn, Cu, Mn, Al, V, Ir, Mo, W, Pd y Y, $0 < x \leq 0,5$, y $0 < y \leq 0,5$. El óxido complejo tiene una estructura de perovskita. El uso de este material como un separador en un conjunto de pila de combustible de óxido sólido. El conjunto comprende pilas formadas de una lámina de electrolito de circonio estabilizado con calcio que tiene un cátodo de $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ dispuesto sobre una superficie superior y un ánodo cermet de NiO/ZrO_2 dispuesto sobre una superficie inferior. Después, las pilas se separan usando los separadores formados a partir del óxido a base de cromito de lantano.

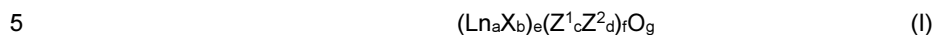
45 El documento US5686198 describe una composición de electrodo de manganito de lantano dopado sustituido por lantánido, que se usa como el cátodo en pilas de combustible de electrolito de óxido sólido de alta temperatura y generadores. El lantánido mixto contiene principalmente una mezcla de al menos La, Ce, Pr, y Nd, o al menos La, Ce, Pr, Nd y Sm en su contenido de lantánido, pero también puede incluir cantidades menores de otros lantánidos e impurezas traza.

50 Es un objetivo de la presente invención evitar o minimizar una o más de las desventajas que se han mencionado anteriormente.

55 Actualmente, se ha descubierto, por la consideración de un nuevo enfoque, que usando un material de perovskita doble a base de LaCrO_3 en lugar de un LaCrO_3 dopado, es posible conseguir propiedades eléctricas y catalíticas comparables con los materiales de ánodo de la técnica anterior tales como ánodos a base de Ni (es decir, con pérdidas de sobrepotencial que pueden ser de menos de 100 mV a densidades de corriente de 400 mAcm^{-2}) sin la necesidad de usar componentes conductores de corriente metálicos, normalmente níquel, y sin significativa la formación y deposición de carbono cuando se usan combustibles de hidrocarburo. A diferencia del LaCrO_3 dopado que se ha intentado previamente, en el que un pequeño número de los átomos de La y/o Cr en LaCrO_3 , normalmente del 5 al 10 %, o como mucho el 20 %, se reemplazan por diferentes átomos, dando como resultado una forma dopada de una perovskita "individual", en un material de perovskita doble los sitios B de la estructura reticular cristalina de la perovskita, normalmente ocupados sustancialmente en su totalidad por Cr, están ocupados por cantidades similares de dos elementos diferentes. Ha de recalarse que la expresión perovskita doble se usa aquí para destacar el sitio B de ocupación doble, y no necesariamente para implicar algún orden estructural que se manifieste por sí mismo como dos sitios B estructurales diferentes existentes en la estructura reticular.

65

Por lo tanto, en un aspecto, la presente invención proporciona un material novedoso adecuado para su uso en una pila de combustible de óxido sólido, especialmente en un ánodo de la misma, en la que el material es de un material de óxido de perovskita doble opcionalmente dopado, que tiene la fórmula general I:



en la que Ln se selecciona entre Y, La y un elemento de la serie de los lantánidos, o una combinación de estos y X también representa un elemento que ocupa el sitio A de un óxido de perovskita y se selecciona entre Sr, Ca y Ba, y Z^1 y Z^2 representan diferentes elementos que ocupan el sitio B de un óxido de perovskita y se seleccionan entre Cr, Mn, Mg y Fe, y en la que a tiene un valor de 0 a 1, preferiblemente, de 0,7 a 1,0, b tiene un valor de 1 a 0, preferiblemente de 0,3 a 0, y cada uno de c y d tiene un valor de 0,25 a 0,75, con la condición de que a + b tenga un valor de 1, y c + d, tenga un valor de 1, y en la que e tiene un valor de 0,8 a 1, en la que f tiene un valor de 0,8 a 1, y g tiene un valor de 2,5 a 3,2.

Por lo tanto, se entenderá que, aunque los elementos Z^1 y Z^2 están presentes preferiblemente en cantidades sustancialmente equivalentes, no obstante pueden apartarse en alguna medida de cantidades exactamente equivalentes. Además, es posible para el sitio A en el material de perovskita (ocupado por Ln y X), y/o el sitio B en el material de perovskita (ocupado por Z^1 y Z^2), que estén algo agotados ($e < 1$ y $f < 1$) sin alterar la estructura cristalina de los mismos y degradar significativamente las propiedades del ánodo. De forma similar, aunque g normalmente tiene un valor de 3, también son aceptables algunos defectos cristalinos con respecto a los sitios O. Más particularmente, es aceptable alguna deficiencia del sitio O ($g < 3$) y, de hecho, puede ser útil, ya que permite la movilidad del átomo de O entre diferentes sitios O dentro de la red cristalina del material. También es aceptable un grado limitado de exceso de átomos de O ($g > 3$) en al menos algunas circunstancias.

Los materiales de perovskita doble proporcionados por la presente invención pueden usarse en la producción de ánodos para su uso en SOFC y que tienen un rendimiento electroquímico y propiedades eléctricas y catalíticas significativamente mejoradas en comparación con los ánodos de materiales conocidos previamente, al usarse con combustible de metanol, mientras que se evitan los problemas y desventajas particulares de los electrodos propuestos previamente, tal como Ni-YSZ. Más particularmente, se ha descubierto que son estables químicamente en redox, lo que puede disminuir significativamente la inestabilidad volumétrica durante el ciclo redox que causa la degradación.

Aunque los materiales novedosos de la presente invención son particularmente valiosos para su uso como ánodos en SOFC, también tienen otras aplicaciones en las SOFC, incluyendo como una o más de: capa funcional de ánodo, capa funcional de cátodo, cátodo e interconector.

Como se usa en el presente documento, "capa funcional" indica una capa electroactiva fina proporcionada entre el colector de corriente del electrodo (ánodo o cátodo) y el electrolito; o posiblemente entre el colector de corriente del ánodo o el cátodo y otra capa funcional, con los fines de proteger el propio electrodo de la degradación (normalmente debido a la reacción interfacial), y/o mejorar la actividad catalítica y/o mejorar las características de rendimiento (por ejemplo, reduciendo la resistencia de polarización). Normalmente, tal capa funcional puede tener un espesor de 1 a 50 μm , preferiblemente de 20 a 30 μm . Además, la capa funcional puede ser sustancialmente sólida o tener más o menos mayor porosidad, por ejemplo, hasta el 70 % de porosidad, preferiblemente entre el 30 al 60 % de porosidad, convenientemente del 40 al 50 % de porosidad.

El término interconector indica un componente usado para conectar entre sí los electrodos de las pilas adyacentes en un conjunto de una pluralidad de pilas conectadas entre sí en serie. En este caso, los materiales están fabricados preferiblemente con alta densidad (es decir, baja porosidad, preferiblemente no más del 1 % de porosidad, ventajosamente porosidad continua nula) para hacerlos sustancialmente impermeables a gas.

Como se ha indicado anteriormente, los materiales de la presente invención pueden usarse, sorprendentemente, tanto como ánodos como cátodos. Esto hace posible producir una pila con los mismos electrodos de ánodo y cátodo, por lo que es posible operar la pila usando cualquier electrodo como cátodo y ánodo, e incluso invertir la operación de la pila cuando sea necesario, por ejemplo, en una aplicación de pila de combustible reversible (en la que la energía puede almacenarse temporalmente aplicando una tensión a los electrodos), cambiando las conexiones de la pila de manera que el ánodo se convierta en el cátodo y viceversa.

Preferiblemente, Z^1 y Z^2 representan Cr y Mn, respectivamente. Ventajosamente, X representa Sr.

Aunque es una característica particular de los materiales novedosos proporcionados por la presente invención, que tienen una naturaleza y composición diferente de los materiales de perovskita individual dopados conocidos previamente, los materiales de perovskita doble usados de acuerdo con la presente invención pueden no obstante estar también dopados en cierta medida, es decir, uno cualquiera o más de los sitios A y B que de otro modo estarían ocupados por Ln, X, Z^1 y Z^2 , pueden reemplazarse hasta un grado limitado por uno o más elementos dopantes adecuados para mejorar aún más las propiedades eléctricas y/o catalíticas.

Los dopantes adecuados en los sitios B, es decir, que reemplazan cualquiera o ambos de los sitios parte Z¹ y parte Z², para mejorar la conductividad eléctrica, incluyen V, Fe, Cu, Co, Ti, Nb, Mo, Ru y Ni, mientras que los dopantes adecuados para mejorar la actividad catalítica incluyen Pd, Ce, Ni, Ru y Mg. En general, el dopante no debería ocupar más del 20 % de los sitios B del óxido de perovskita doble. Cuando se usa un dopante, este está presente preferiblemente a un nivel de no más del 20 %, preferiblemente del 5 al 20 %.

Los materiales novedosos de la presente invención pueden usarse con diversos electrolitos diferentes. En particular, se ha descubierto que son compatibles y adecuados para su uso con electrolito de circonio estabilizado con itrio (YSZ) que muestra buena estabilidad térmica y clínica. Como se usa en el presente documento, la expresión "perovskita doble" indica un material en el que los sitios B en la estructura reticular cristalina de dicho material están poblados por cantidades sustanciales comparables de dos elementos diferentes, con no menos del 25 %, preferiblemente no menos de 30 % de los sitios B poblados por dichos dos elementos diferentes. Por lo tanto, aunque la invención incluye materiales en los que uno de los elementos puede ocupar como mucho el 75 % de los sitios B, y el otro como poco el 25 %, están presentes cantidades sustanciales de cada uno (al menos el 25 %, preferiblemente al menos el 30 %), y las cantidades relativas (3:1 o menos) son comparables - a diferencia de en un material dopado en el que los elementos están en una relación relativa de al menos 4:1 y a menudo 10:1 o más.

Cabe apreciar que, los sitios B también podrían estar ocupados por un tercer elemento (Z₃) presente en una cantidad de al menos el 30 %, que es comparable con la de los primeros dos elementos. Mientras que tal material puede describirse como una perovskita triple, debe entenderse que también se incluye dentro de las "perovskitas dobles" de la presente invención. De nuevo, el término "triple" refleja la composición en el sitio B en lugar de un tipo específico de disposición estructural.

Los materiales preferidos proporcionados por la presente invención son aquellos en los que, en la fórmula general I, cada uno de c y d tiene un valor de al menos 0,4. De forma deseable, en la fórmula general I, a tiene un valor de 0,7 a 0,9, mucho más preferiblemente de 0,72 a 0,85.

Las especies de Z¹ y Z² particularmente preferidas son Cr y Mn, mientras que una especie de X particularmente preferida es Sr.

Los materiales novedosos de la presente invención pueden prepararse mediante cualquier método conocido en la técnica. En general, dos o más compuestos, que consisten básicamente en los elementos metálicos requeridos en las proporciones adecuadas, en forma de óxidos o sales adecuados con ácidos nítricos, se juntan en una mezcla profunda con tratamiento de calor. Un método conveniente comprende una reacción en estado sólido en la que óxidos y/o carbonados secos (u otras sales, tales como acetatos, oxalatos, etc.) de los elementos metálicos se mezclan entre sí y se cuecen a una temperatura elevada, normalmente del orden de 1000 a 1400 °C. Otro método conveniente comprende la síntesis de combustión en la que una solución de sales, tales como nitratos, de los elementos metálicos requeridos en las proporciones adecuadas, en etilenglicol acuoso, solución a partir de la cual puede eliminarse progresivamente el agua para producir un gel que puede quemarse para proporcionar un carbón. La cocción del carbón a alta temperatura, normalmente por encima de 1100 °C, produce entonces la forma de perovskita doble del material.

Con el fin de hacer al material adecuado para su uso como un electrodo de pila de combustible, es necesario para ello que esté en una forma relativamente porosa, que presente un área superficial relativamente grande en la que tengan lugar interacciones químicas. Preferiblemente, el electrodo debe tener un valor de la porosidad de al menos el 20 %, preferiblemente del 30 al 60 % ventajosamente del 40 al 50 %, normalmente aproximadamente el 50 %. En general, las formas adecuadamente porosas del material de perovskita doble novedoso pueden obtenerse mediante la adición de agentes formadores de poros (PFA). Los PFA pueden ser uno o más de materiales de carbono y orgánicos, tales como PVB (polivinilbutilal), PEG (polietilenglicol), terpineol, etil celulosa, etc.

Los materiales novedosos de la presente invención pueden usarse en diversas formas y configuraciones de SOFC. Por lo tanto, pueden usarse como ánodo y/o cátodo, y/o una capa funcional, en SOFC plana o tubular o rollos de SOFC.

Los materiales novedosos de la invención son sustancialmente compatibles con diversos electrolitos usados en las SOFC, incluyendo en particular cerio dopado y especialmente perovskitas, tales como LaGaO₃ dopado con Sr y Mg, etc., así como cerio sin dopar.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una SOFC que tiene un electrodo o capa funcional de un material novedoso de acuerdo con la presente invención.

En un aspecto preferido, la presente invención proporciona una SOFC que tiene un ánodo de un material novedoso de acuerdo con la presente invención.

Las SOFC que usan o que contienen un ánodo de la presente invención pueden usarse para oxidar cualquier combustible apropiado para el uso de una pila de combustible directamente o después de al menos una reforma

parcial. Dichos combustibles incluyen hidrógeno; hidrógeno; un compuesto de combustible de hidrocarburo, tal como metano, etano, propano o butano; un compuesto de combustible a base de hidrocarburo tal como metanol o etanol; un compuesto de combustible de hidruro no hidrocarburo tal como amoníaco, sulfuro ácido; así como mezclas de dichos compuestos, tales como LPG, gasolina, diesel, biogás, biocombustible, queroseno o JP8 .

Por lo tanto, en otro aspecto, la presente invención proporciona un método para oxidar un combustible en una SOFC, que comprende las etapas de:

- a) proporcionar una SOFC que tenga un ánodo del material novedoso de la presente invención; y
- b) aplicar una tensión a dicha SOFC para oxidar dicho combustible.

También es posible, en algunos casos, usar los nuevos materiales de perovskita doble proporcionados por la presente invención, en cátodos de pila de combustible y, por consiguiente, la presente invención también se extiende a un cátodo de pila de combustible que comprende un cuerpo sustancialmente poroso de una perovskita doble de acuerdo con la presente invención. Esto proporciona la oportunidad de usar el mismo material como cátodo y como ánodo en una SOFC con claras ventajas con respecto a cuestiones de compatibilidad.

En otro aspecto, la invención proporciona un material novedoso adecuado para su uso en un ánodo en una pila de combustible de óxido sólido, en la que el material es de un material de óxido de perovskita doble opcionalmente dopado que tiene la fórmula general I:



en la que Ln se selecciona entre Y, La y un elemento de la serie de los lantánidos, o una combinación de estos, y X representa un segundo elemento opcional que ocupa el sitio A de un óxido de perovskita y se selecciona entre Sr, Ca y Ba, y Z¹ y Z² representan diferentes elementos que ocupan el sitio B de un óxido de perovskita y se seleccionan entre Cr, Mn y Fe, y en la que a tiene un valor de 0,7 a 1.0, b tiene un valor de 0,3 a 0, y cada uno de c y d tiene un valor de 0,25 a 0,75, con la condición de que a + b tenga un valor de 1, y c + d, tenga un valor de no menos de 0,8, y en la que e tiene un valor de 0,8 a 1.

Los materiales de perovskita doble novedosos de la presente invención también pueden usarse en membranas cerámicas conductoras mixtas como una membrana de reactor singás o como una capa protectora en el lado del gas natural de una capa de membrana de reactor singás de otro material (que normalmente comprende una capa densa de óxido de lantano y estroncio-hierro-cobalto) o una composición relacionada. Dichas membranas cerámicas son útiles para la oxidación parcial de gas natural en gas de síntesis, a menudo denominado como singás. El singás puede usarse para hacer diesel líquido y otros combustibles de transporte, así como productos químicos para la industria petrolera, del caucho, del plástico y de los fertilizantes. El hidrógeno también puede separarse del gas y usarse como una fuente de energía o por una refinería para producir gasolina más limpia y de mayor rendimiento. El único enfoque de la tecnología de membrana MIEC (conductora iónica/electrónica mixta) permite la integración de la separación de oxígeno, la reforma de vapor y CO₂, y la oxidación parcial de metano en un único proceso. Al eliminar la necesidad de una planta de producción de oxígeno separada, la tecnología reduce sustancialmente la energía y el coste de capital asociado a la producción de singás convencional. La tecnología de membrana MIEC también puede ayudar a reducir las emisiones NO_x usando óxidos de nitrógeno como una fuente de oxígeno. Además, la energía contenida en la corriente de aire agotada en oxígeno puede recuperarse a través de la generación de energía y vapor.

Por lo tanto, en un aspecto adicional, la presente invención proporciona una membrana conductora iónica/electrónica mixta que comprende una capa de un material de perovskita doble novedoso de acuerdo con la presente invención. Normalmente, dicha capa comprende una capa protectora en al menos un lado de una membrana cerámica conductora iónica/electrónica mixta, y especialmente una adecuada para su uso en un reactor singás. Tal capa protectora tendrá generalmente un espesor de 1 a 200 µm, preferiblemente de 20 a 70 µm. Cuando la membrana consiste básicamente en un material de perovskita doble novedoso de acuerdo con la presente invención, la membrana tendrá generalmente un espesor de 10 a 500 µm, preferiblemente de 20 a 100 µm. Dicha membranas conductoras iónicas/electrónicas mixtas también son adecuadas para su uso en la separación de oxígeno del aire para diversos fines, por ejemplo, para la producción de gas oxígeno (sustancialmente puro), o para su uso directamente en reacciones con otros materiales (por ejemplo, con metano en la producción de singás). Se apreciará que, en dichas aplicaciones de membrana, el material de perovskita debe fabricarse con alta densidad (es decir, baja porosidad, preferiblemente no más del 1 % de porosidad, ventajosamente una porosidad continua nula) para hacerlas sustancialmente impermeables al gas. Dichas membranas pueden autosoportarse o soportarse sobre un soporte poroso de metal o cerámico o de metal/compuesto cerámico.

Características y ventajas preferidas adicionales de la invención aparecerán a partir de los siguientes ejemplos detallados, dados a modo de ilustración, y los dibujos, en los que:

Las figuras 1, 3 y 4 son gráficos que muestran la medición de diversas propiedades eléctricas obtenidas usando ánodos de la invención;

la figura 2 es un dibujo esquemático de las partes principales de una pila electroquímica de la invención en alzado en sección; y
la figura 2A es una vista en planta inferior de la pila de la figura 2; y
la figura 5 es una vista en sección esquemática de una SOFC.

Ejemplo 1 - Preparación del material de perovskita doble

La_2O_3 (4,8873 g), SrCO_3 (1,4763 g), Cr_2O_3 (1,5199 g) y MnO_2 (1,7388 g) en forma de polvo se mezclaron entre sí en un mortero de ágata. Los polvos mezclados se transfirieron a un recipiente de circonio, con adición de algo de acetona o etanol y molieron en un molino de bolas dos veces durante 15 minutos, y se dejaron en reposo durante 10 horas en una extractora de humo para evaporar el componente orgánico.

Después, los polvos secos se sometieron a una serie de ciclos de cocción a alta temperatura y molienda intermedia usando un horno de mufla, como se indica a continuación:

1. 12 horas a 1400 °C
2. 20 min de molienda
3. 12 horas a 1400 °C
4. repetir 2 y 3 una vez

El procedimiento anterior produjo 9 g de una perovskita doble en forma de un polvo que tenía la composición $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ (LSCM). Esta fase muestra una celda unitaria romboédrica, $a = 5,4562$ (3) Å, $\alpha = 60,440$ (9)°.

Ejemplo 2 - Preparación de material de perovskita doble

Se disolvieron La_2O_3 (4,8873 g), SrCO_3 (1,4763 g) y MnCO_3 (2,299 g) en ácido nítrico diluido (40 ml, 4 N) y se calentaron a 80 °C con agitación hasta que se obtuvo una solución. Después, se disolvieron 8,0028 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en la solución. Después, se añadieron 25 ml de etilglicol puro en la solución de nitrato mixta y se agitó a 80 °C durante 2 horas. El gel obtenido se transfirió a un recipiente de porcelana y se calentó sobre una placa caliente hasta la cocción en carbón. El carbón se calentó adicionalmente de 1100 a 1400 °C para obtener el óxido de perovskita que tenía la composición $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$.

Ejemplo 3 - Fabricación del ánodo

El material de perovskita doble del Ejemplo 1 (0,45 g) se mezcló con 0,05 g de carbón (grafito) y 5 ml de etanol. Esta mezcla se molió en un mortero de ágata o en un molino de bolas durante 30 minutos para formar una suspensión. La suspensión se pintó o se serigrafió sobre un disco de circonio estabilizado con Y_2O_3 al 8 % en moles (YSZ) de 2 cm de diámetro con un espesor de 2 mm. Después, el ánodo soportado sobre el electrolito de YSZ se coció desde un calentamiento a temperatura ambiente a 5 °C/min hasta 1100 °C, se mantuvo a 1100 °C durante 4 horas, y después se enfrió a temperatura ambiente a 5 °C/min. El espesor del ánodo obtenido de este modo es de aproximadamente 30-100 µm con un área de 1 cm². Una pequeña cantidad de plasta de oro se usó para revestir parcialmente el ánodo (aprox. 50 % de cobertura) y se coció a 900 °C durante 30 minutos usando una tasa de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min en el intervalo de 300 °C a 900 °C, para asegurar un mejor contacto electrónico con fines de prueba. Se usó pasta de platino (Engelhard Clal 6082) para pintar el lado opuesto del gránulo de YSZ y se coció a 900 °C durante 30 minutos con una tasa de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min por encima de 300 °C para proporcionar un contraelectrodo (o cátodo) y un electrodo de referencia, de aproximadamente 50 µm de espesor.

Ejemplo 4 - Uso del ánodo

El ánodo obtenido en el Ejemplo 3 se montó en una pila de combustible de óxido sólido configurado en forma de una capa de 0,2 mm de espesor de electrolito de YSZ. Se recubrió con $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (LSM) el otro lado de la lámina de YSZ para proporcionar un cátodo. La composición de suspensión usada en la producción del cátodo fue 0,45 g de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, 0,05 g de grafito y 5 ml de etanol. Se usó una pasta de platino de capa fina (véase el Ejemplo 3) para recubrir el LSM y se coció a 900 °C durante 30 minutos con tasas de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min por encima de 300 °C para proporcionar un colector de corriente de cátodo.

La figura 1 muestra el rendimiento de la pila usando el ánodo de óxido de perovskita doble $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ del Ejemplo 3, cuando se suministra con diversos combustibles: H_2 húmedo, H_2 húmedo al 5 % o CH_4 húmedo y puro, a 900 °C. Aunque las tensiones en circuito abierto (OCV) para el H_2 húmedo al 5 % y H_2 húmedo estaban cercanas al valor predicho por la ecuación de Nerst, 0,95 y 1,09 V a 900 °C, la OCV para CH_4 de cilindro húmedo y no humidificado fue de 0,87 y 0,86 V respectivamente, que es ligeramente inferior que para H_2 húmedo al 5 %. Las densidades de potencia máxima fueron mayores para H_2 húmedo que para H_2 al 5 % húmedo, con valores de 0,34 W cm⁻² y 0,17 W cm⁻² respectivamente. La densidad de potencia máxima para metano húmedo fue de aproximadamente 0,1 W cm⁻² a 0,53 V, que es ligeramente inferior que la de H_2 al 5 % húmedo.

Ejemplo 5 - Propiedades del ánodo

Las propiedades del ánodo del Ejemplo 3 se examinaron por medio de una pila de ensayo en configuración de tres electrodos ilustrada esquemáticamente en las figuras 2 y 2A, que muestran un electrolito con forma de disco 1 con un ánodo anular 2 sobre una cara 3 y un cátodo anular 4 y un electrodo de referencia con forma de disco central 5 sobre la cara opuesta 6. El electrolito era un gránulo de ZrO_2 estabilizado con Y_2O_3 al 8 % en moles (YSZ) sinterizado con 2 mm de espesor y 20 mm de diámetro. Un ánodo con un espesor de aproximadamente 50 μm se depositó sobre el electrolito de YSZ usando una suspensión a base de etanol y se coció normalmente de 1000 a 1300 °C. Se usó pasta de Pt (como se ha descrito previamente) para pintar el otro lado del YSZ como contrario o cátodo, y los electrodos de referencia. El sobrepotencial del ánodo con H_2 húmedo se muestra en la figura 3. Se descubrió que la resistencia del ánodo disminuye bajo una polarización que sea más cercana a las condiciones de operación reales que la OCV. La resistencia de polarización es menor de 0,3 Ω/cm^2 a una densidad de corriente de 300 mA/cm^2 . Con una optimización adicional, este rendimiento podría mejorarse fácilmente incluso más. La figura 3 muestra el cambio de potencial y corriente a 925 °C en funcionamiento usando CH_4 húmedo como combustible a una polarización de 0,4 V. No se observó ninguna degradación del rendimiento significativa durante cuatro horas de funcionamiento, aunque se observó una cantidad traza de carbono después del funcionamiento de la pila de combustible en CH_4 húmedo y enfriamiento en la misma atmósfera.

Ejemplo 6 - Preparación y uso del ánodo modificado

En algunas pilas, se aplicó una interfaz de película fina de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_2$ (CGO), preparado por un proceso sol-gel, entre el electrodo de YSZ y el ánodo. La resistencia de polarización del ánodo disminuyó adicionalmente con una capa fina de este tipo (5 μm) de CGO depositado entre el electrolito de YSZ y el ánodo de LSCM como se muestra en la figura 4. Las resistencias de polarización en H_2 al 5 % húmedo y H_2 húmedo fueron aproximadamente 0,62 $\Omega \text{ cm}^{-2}$ y 0,25 $\Omega \text{ cm}^{-2}$, respectivamente. La polarización del ánodo en H_2 húmedo a 925 °C es comparable con la del ánodo cermet de Ni-YSZ convencional a 1000 °C.

Ejemplo 7 - Preparación y uso de la capa funcional

Otra posible aplicación del material de perovskita novedoso del Ejemplo 1, implica el uso de este material como una capa funcional fina, aproximadamente 20-50 micrómetros de espesor, que es electroquímicamente activa, en la parte superior de un soporte conductor, tal como un cermet de níquel y circonio o sobre un soporte de colector de corriente de acero poroso, y en cualquier caso, por debajo de un electrolito de YSZ denso (<2 % de porosidad).

En una aplicación práctica, se usa un material de LSCM de perovskita doble de acuerdo con el Ejemplo 1 en una estructura de ánodo multicapa compuesta con una capa de colector de corriente de níquel puro, una capa funcional externa de LSCM, y una serie de capas intermedias de cermet de Ni-LSCM graduadas progresivamente, como se indica a continuación:

Capa	Espesor	% de Composición		
		Níquel	/	LSCM
Colector de corriente	500 μm	100	/	0
Intermedio	10 μm	80	/	20
Intermedio	10 μm	50	/	50
Intermedio	10 μm	20	/	80
Funcional	30 μm	0	/	100

Ejemplo 8 - Preparación y uso del interconector

Mezclar las proporciones estequiométricas (como en el Ejemplo 1) de La_2O_3 , SrCO_3 , Cr_2O_3 y Mn_2O_3 juntos, añadir algo de acetona, moler en molino de bolas en un recipiente de circonio con bolas de circonio durante 30 minutos. Hervir a 1200 °C durante 20 horas dos veces con molino de bolas con acetona durante 30 minutos después de cada cocción, después prensar en seco hasta gránulos de 30 mm de diámetro, y finalmente hervir a 1500 °C durante 36 horas. Esto proporciona un gránulo con una densidad relativa de aproximadamente el 94 % (es decir, un 6 % de porosidad). Normalmente, el cromito de lantano y estroncio requerirá tratamiento térmico a 1600 °C para conseguir una densificación similar.

La figura 5 muestra esquemáticamente un generador de SOFC 7 de la invención para generar electricidad a partir de gas de combustión. El generador 7 comprende un elemento de SOFC tubular 8 montado en una cámara 9 y que tiene un ánodo tubular externo 10 y un cátodo tubular interno 11 con un electrolito 12 entre los mismos, siendo el ánodo, el cátodo y el electrolito de los mismos materiales que los del ejemplo ilustrado en la figura 2. Se proporciona un tubo de entrada de aire 13 para introducir el aire pretratado 14 en el interior 15 del elemento de SOFC 8, y una tubería de suministro de gas de combustión 16 proporcionada para suministrar gas de combustión precalentado 17 en la cámara 9 alrededor del ánodo 10. Las conexiones eléctricas 18 se conectan al cátodo 11 y el ánodo 10 para la conexión del generador 7 a una carga eléctrica en uso del generador. Los gases de escape 19 que comprenden el aire gastado, el combustible no usado y los productos de oxidación, se purgan de la cámara 9 por una tubería de

escape 20, aunque generalmente se prefiere que el aire gastado 21 se escape por separado del gas de combustión no usado, a través de un conducto de escape separado 22.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un material en un ánodo para su uso en una pila de combustible de óxido sólido, en donde el material es de un material de óxido de perovskita doble opcionalmente dopado que tiene la fórmula general I:



en la que Ln se selecciona entre Y, La y un elemento de la serie de los lantánidos, o una combinación de estos, y X también representa un elemento que ocupa el sitio A de un óxido de perovskita y se selecciona entre Sr, Ca y Ba, y Z^1 y Z^2 representan diferentes elementos que ocupan el sitio B de un óxido de perovskita y se seleccionan entre Cr, Mn, Mg y Fe, y en la que a tiene un valor de 0 a 1, preferiblemente, de 0,7 a 1,0, b tiene un valor de 1 a 0, preferiblemente de 0,3 a 0, y cada uno de c y d tiene un valor de 0,25 a 0,75, con la condición de que a + b tenga un valor de 1, y c + d, tenga un valor de 1, y en la que e tiene un valor de 0,8 a 1, en la que f tiene un valor de 0,8 a 1, y g tiene un valor de 2,5 a 3,2.

2. Uso de un material como se ha reivindicado en la reivindicación 1, en donde Z^1 y Z^2 representan Cr y Mn, respectivamente.

3. Uso de un material como se ha reivindicado en la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en donde X representa Sr.

4. Uso de un material como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde se proporciona un dopante del sitio B seleccionado entre V, Fe, Cu, Co, Ru, Ni, Pd, Ce, Ti, Nb, Mo y Mg.

5. Uso de un material como se ha reivindicado en la reivindicación 4, en donde el dopante está presente a un nivel de no más del 20 %.

6. Uso de un material como se ha reivindicado en la reivindicación 5, en donde el dopante está presente a un nivel del 5 al 20 %.

7. Uso de un material como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde en la fórmula general I, cada uno de c y d tiene un valor de al menos 0,4.

8. Uso de un material como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde al menos el 30 % de los sitios B están ocupados por un tercer elemento Z^3 .

9. Uso de un material como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde, en la fórmula general I, a tiene un valor de 0,7 a 0,9.

10. Uso de un material como se ha reivindicado en la reivindicación 9, en donde, en la fórmula general I, a tiene un valor de 0,72 a 0,85.

11. Uso de un material como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dicho material de óxido de perovskita doble tiene una porosidad de al menos el 20 %.

12. Uso de un material como se ha reivindicado en la reivindicación 11, en el que dicho material de óxido de perovskita doble tiene una porosidad del 40 al 50 %.

13. Una SOFC que tiene un ánodo o una capa funcional de un ánodo que comprende un material que tiene la fórmula general (I) como se ha definido anteriormente en el presente documento en la reivindicación 1.

14. Un ánodo para su uso en una SOFC, comprendiendo dicho ánodo un material que tiene la fórmula general (I) como se ha definido anteriormente en el presente documento en la reivindicación 1.

15. Una membrana conductora iónica/electrónica mixta que comprende una capa de un material de óxido de perovskita doble opcionalmente dopado que tiene la fórmula general (I) como se ha definido anteriormente en el presente documento en la reivindicación 1.

16. Una membrana como se ha reivindicado en la reivindicación 15, en donde dicha capa de material de perovskita doble comprende una capa protectora en al menos un lado de una membrana cerámica conductora iónica/electrónica mixta.

17. Una membrana conductora iónica/electrónica mixta adecuada para su uso en un reactor singás, cuya membrana comprende una capa de un material de perovskita doble de acuerdo con la reivindicación 15.

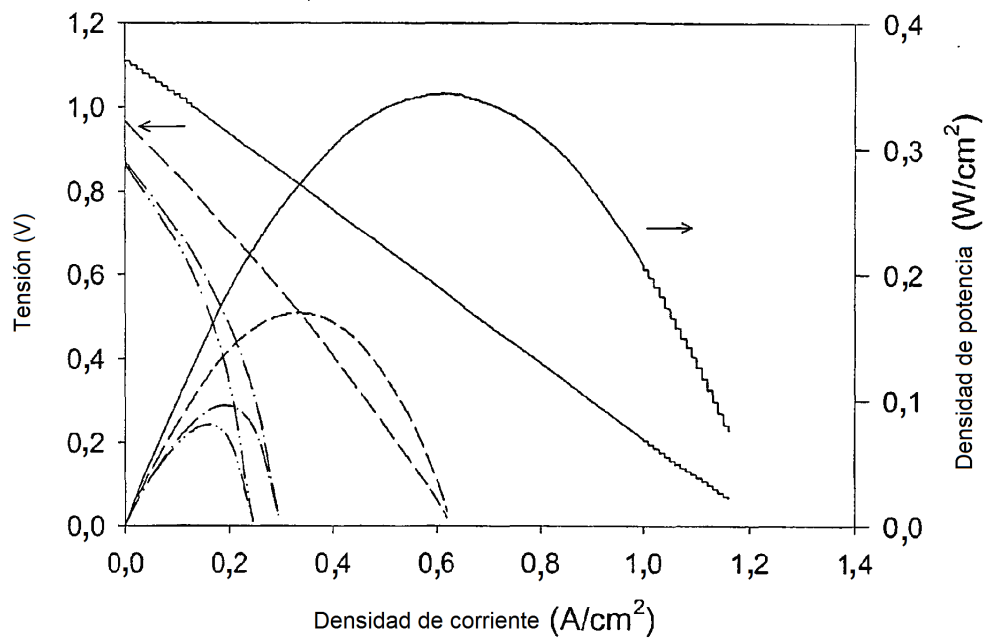
18. Un reactor singás que tiene una membrana de reactor conductora iónica/electrónica mixta, membrana que comprende una capa de un material de perovskita doble de acuerdo con la reivindicación 15.

5 19. Una membrana conductora iónica/electrónica mixta adecuada para su uso en un separador de oxígeno, membrana que comprende una capa de un material de perovskita doble de acuerdo con la reivindicación 15.

20. Un método para oxidar un combustible en una SOFC, que comprende las etapas de:

- 10 a) proporcionar una SOFC que tenga un ánodo como se ha reivindicado en la reivindicación 14; y
b) aplicar una tensión a dicha SOFC para oxidar dicho combustible.

15 21. Un método como se ha reivindicado en la reivindicación 20, en el que se usa un combustible seleccionado entre hidrógeno; un compuesto de combustible de hidrocarburo; un compuesto de combustible a base de hidrocarburo; un compuesto de combustible de hidruro no hidrocarburo, o dicho combustible después de al menos una reforma parcial del mismo.



Densidades de potencia y relaciones de densidad de corriente-tensión para una SOFC usando el ánodo de LSCM. La pila tenía un electrolito de 0,2 mm, y se muestran los datos para los siguientes combustibles, H₂ húmedo; guión H₂ al 5 %, húmedo; guión-punto CH₄ húmedo y guión-punto-punto CH₄, a 1173 K

Fig. 1

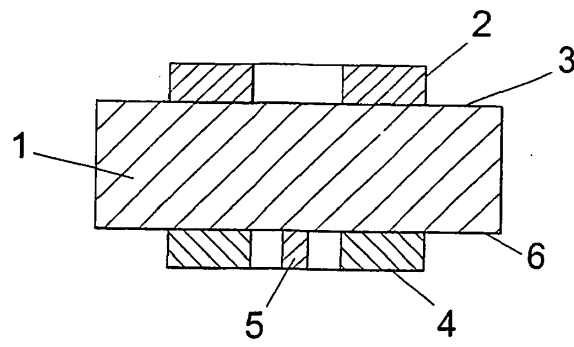


Fig. 2

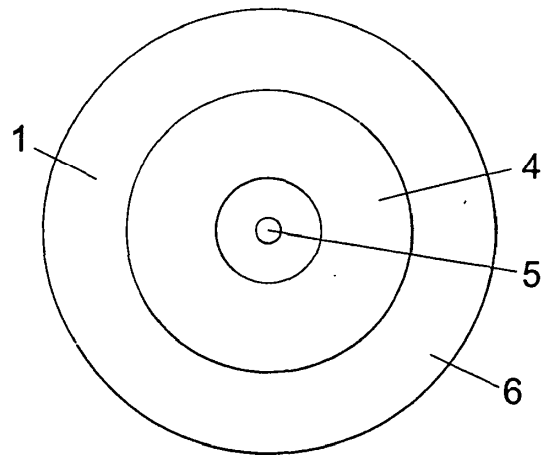
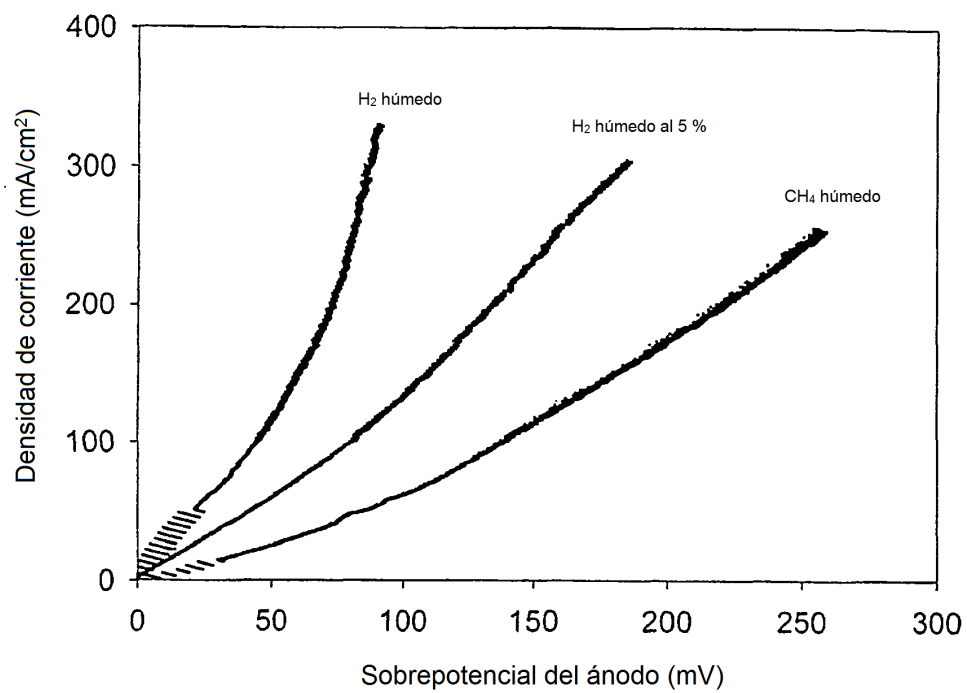
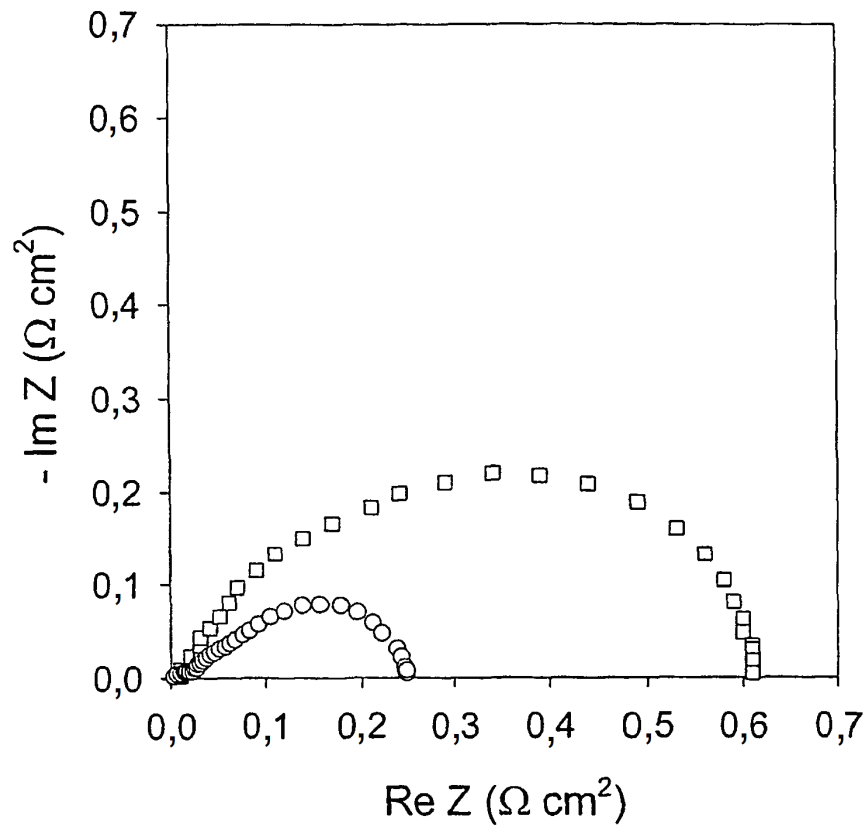


Fig. 2A



El sobrepotencial del ánodo a 925 °C con diferentes combustibles usando únicamente $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ como ánodo

Fig. 3



Comparación de los espectros de impedancia del electrodo para los ánodos de LSCM/CGO. Los espectros se midieron a 925 °C en H al 4,9 % + H 2,3 % O + Ar 92,8 % (Y) y H 97 % + H al 3 % O (O). Configuración de tres electrodos con LSCM/CGO como electrodo de trabajo y Pt como contraelectrodo y electrodo de referencia.

Fig. 4

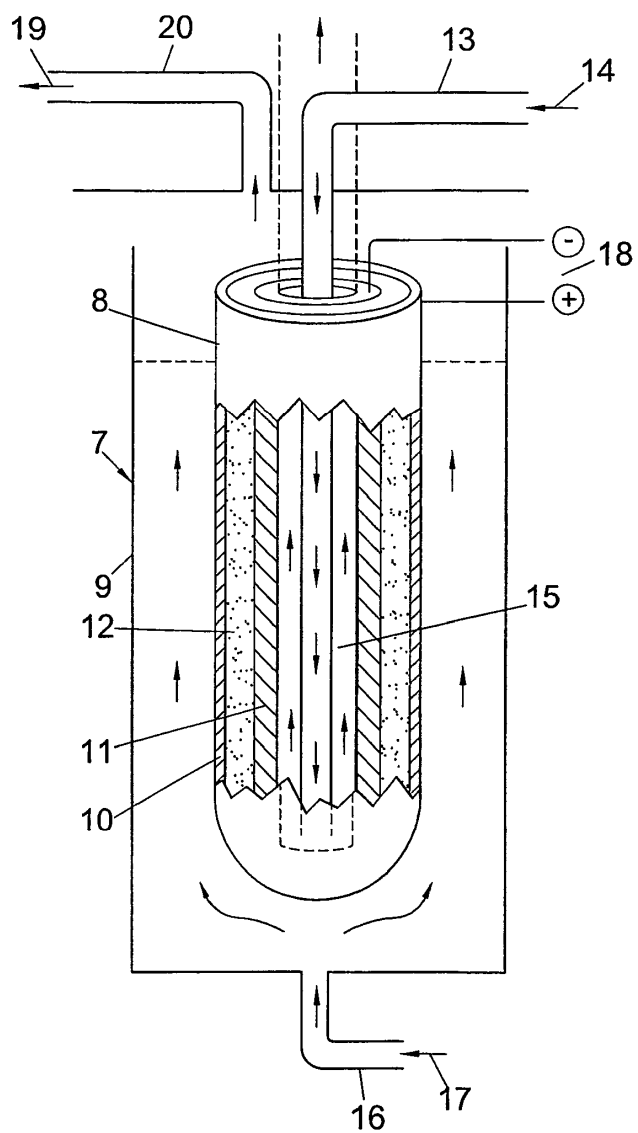


Fig. 5