



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 331 828**

② Número de solicitud: 200802001

⑤ Int. Cl.:

**H01M 4/90** (2006.01)

**H01M 4/86** (2006.01)

**H01M 8/12** (2006.01)

**B01D 71/02** (2006.01)

**B01D 53/22** (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **27.06.2008**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **15.01.2010**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**15.01.2010**

⑦ Solicitante/s: **Universidad Politécnica de Valencia  
CTT-Edif. 6G - Camino de Vera, s/n  
46022 Valencia, ES  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
(CSIC)**

⑧ Inventor/es: **Serra Alfaro, José Manuel;  
Vert Belenguer, Vicente Bernardo y  
Escolástico Rozalén, Sonia**

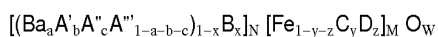
⑨ Agente: **No consta**

④ Título: **Capa catalítica para la activación de oxígeno sobre electrolitos sólidos iónicos a alta temperatura.**

⑤ Resumen:

Capa catalítica para la activación de oxígeno sobre electrolitos sólidos iónicos a alta temperatura.

La presente invención se refiere a una capa porosa catalítica para la activación de oxígeno que puede ser utilizada en pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) y en membranas cerámicas densas de separación de oxígeno de alta temperatura. Esta capa porosa está formada principalmente por un material conductor mixto de electrones y del ión oxígeno y posee una estructura seleccionada entre estructuras del tipo perovskita simple, perovskita doble o estructuras relacionadas con la perovskita, es decir: estructuras del tipo Ruddlesden-Popper, Dion-Jacobson y Aurivillius. La composición de esta fase cristalina tiene la siguiente fórmula general:



ES 2 331 828 A1

## DESCRIPCIÓN

Capa catalítica para la activación de oxígeno sobre electrolitos sólidos iónicos a alta temperatura.

5 **Campo técnico de la invención**

La presente invención pertenece al campo de la catálisis y electrocatálisis aplicado a la producción energética, separación de gases y transformación de productos químicos de base, concretamente, la invención se centra en el campo de las pilas de combustible de alta temperatura y las membranas de separación de oxígeno a alta temperatura.

10

**Estado de la técnica anterior de la invención**

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que permiten obtener energía eléctrica directamente de la energía química contenida en combustibles tales como hidrógeno o hidrocarburos, en contraste con los procesos térmicos de producción de energía a partir de combustibles fósiles. Las pilas de combustible permiten aprovechar con altos grados de eficiencia la energía química del combustible siendo posible alcanzar hasta un 70% de eficiencia, lo que supone una mejora de hasta el 200% respecto a las tecnologías actuales basadas en la combustión. Este mayor aprovechamiento de los recursos energéticos permite consecuentemente reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> por kWh producido, siendo este aspecto cada día de mayor trascendencia socio-económica. En este sentido, el uso de pilas de combustible permite reducir el impacto sobre el medioambiente que ejercen los procesos de generación de energía, pudiéndose eliminar casi por completo las emisiones de SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub> mientras que la reducción en la producción de CO<sub>2</sub> depende del tipo de combustible empleado. Por otra parte, otra gran ventaja de las pilas de combustible es su funcionamiento silencioso (no hay partes móviles), lo que permite la reducción de la contaminación acústica en núcleos urbanos o grupos electrógenos independientes.

25

Entre los distintos conceptos de pilas de combustible, las pilas basadas en óxidos sólidos (SOFC) presentan los menores grados de degradación electroquímica y mecánica, ya que el electrolito es un sólido estable (conductor de iones). Igualmente importante es el hecho de que estas pilas alcanzan las mejores eficiencias, y debido a las condiciones de operación, es posible su integración con microturbinas en sistemas de cogeneración de alto rendimiento. Estas pilas presentan otros aspectos ventajosos frente a otros diseños de pilas, tales como la reducida degradación con el tiempo de operación, el posible uso de distintos combustibles como hidrógeno, etanol o gas natural, y la tolerancia de gases tales como CO o NO<sub>x</sub>. Por las temperaturas de operación (600°C-1000°C), su empleo está restringido a grandes vehículos y a la producción estacionaria de energía, pudiéndose alcanzar potencias típicas que varían entre 5 kW y 10 MW.

30

En los últimos dos años la tecnología necesaria para la producción en serie y funcionamiento durante largos periodos ha alcanzado un grado de madurez significativa. No obstante, el elevado coste de los sistemas de producción de energía hace que su lanzamiento al mercado sea sólo para aplicaciones concretas donde el precio no sea el factor limitante. De este modo, los esfuerzos en la investigación y desarrollo de esta tecnología se han centrado en (a) disminuir los costes de los materiales y procesos de fabricación de estos dispositivos y (b) disminuir la temperatura de funcionamiento, de manera que disminuyan los precios de los materiales de construcción, los costes de mantenimiento y la velocidad de deterioro. Estos objetivos permitirían aumentar la eficiencia de las pilas de combustible, es decir, la densidad de potencia por área de celda (kW/m<sup>2</sup>), lo que permitiría a su vez reducir el precio y tamaño del módulo, o alternativamente abaratar el coste final del kilovatio hora.

40

La principal limitación electroquímica en la eficiencia de las pilas de combustible de óxidos sólidos se encuentra en los fenómenos que acontecen en el cátodo, cuando se utiliza hidrógeno como combustible. De este modo, la potencia total de la pila se puede aumentar notablemente si se mejoran dichos procesos físico-químicos. Los cátodos porosos utilizados presentemente se componen de materiales cerámicos conductores eléctricos y, en algunos casos, también conductores de oxígeno en estado sólido, así los materiales preferidos por su estabilidad y actividad catalítica son óxidos mixtos con estructura tipo perovskita y estructuras derivadas, como La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Fe<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub>-LSFC-, y materiales compuestos por mezclas de partículas de estas perovskitas y partículas del material del cual se compone el electrolito. Los procesos que se producen en el cátodo durante el funcionamiento de la pila electroquímica son (S. B. Adler, Chemical Reviews 104 (2004) 4791-4843): (a) adsorción del O<sub>2</sub> en la superficie de las partículas, (b) disociación del O<sub>2</sub>, (c) reducción (catalítica) del oxígeno atómico con dos electrones para dar O<sup>2-</sup>, (d) transporte del anión O<sup>2-</sup> hacia el electrolito a través de la red cristalina interna de las partículas y (e) salto del anión O<sup>2-</sup> al electrolito sólido. Consecuentemente, los materiales que componen el cátodo deben presentar alta conductividad eléctrica e iónica, buena capacidad de adsorción de oxígeno, actividad catalítica para la disociación y reducción de O<sub>2</sub>, y compatibilidad y buena adhesión con el electrolito. De los distintos métodos para mejorar la actividad global del cátodo es posible destacar: (a) mejora de la conductividad y actividad catalítica mediante el estudio de distintas estructuras cristalinas y la composición elemental del cristal, (b) modificación o activación de la superficie de las partículas del material cristalino (perovskita), y (c) mejora del área específica del cátodo disponible para los procesos electroquímicos, reduciendo tanto resistencias óhmicas como de polarización.

55

60

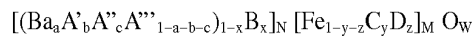
Otra aplicación adicional de gran interés de los materiales catalíticos con propiedades de conducción mixta de oxígeno y electrones es su uso como catalizadores de activación de oxígeno en membranas densas para la separación de oxígeno. Estas membranas permiten la separación de oxígeno del aire a altas temperaturas. Su aplicación en centrales térmicas (proceso de oxicomustión u "oxyfuel"), haría posible realizar la combustión de gas natural (o carbón) con oxígeno puro, obteniéndose como productos únicamente CO<sub>2</sub> y agua. Dada la ausencia de N<sub>2</sub> en los gases de

65

combustión, la separación de CO<sub>2</sub> es muy sencilla, pudiéndose posteriormente licuar y almacenar. Este concepto de central térmica permitiría reducir al mínimo las emisiones de CO<sub>2</sub>, tal y como se estipula en el protocolo de Kyoto. Sin embargo, la capacidad de separación de las membranas actuales no permite alcanzar los niveles requeridos para su implementación industrial (F<sub>O<sub>2</sub></sub> > 10 ml/min). La parte principal de la membrana de oxígeno es una película impermeable a los gases y preferiblemente con un espesor inferior a 50 μm. Esta película está compuesta por un material conductor mixto de electrones e iones oxígeno en estado sólido. Los materiales utilizados corrientemente para dicha aplicación son perovskitas con composiciones tales como La<sub>0.68</sub>Sr<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> ó Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>. Esta película delgada se deposita sobre un soporte poroso, compatible desde el punto de vista químico y mecánico, por ello, se suelen utilizar materiales tales como óxido de cerio dopado o perovskitas basadas en hierro. Al igual que sucede con las pilas de combustible SOFC, el flujo máximo de oxígeno a través de la membrana está limitado por los procesos superficiales (adsorción, disociación y reducción de oxígeno) para espesores inferiores a 50 μm y temperaturas superiores a 600°C. En consecuencia, los electrodos eficientes en la activación del oxígeno en pilas de combustible de alta temperatura pueden ser directamente aplicados a membranas para mejorar los procesos de intercambio de oxígeno sobre una o ambas superficies de la membrana, y así aumentar el flujo de O<sub>2</sub> puro obtenido a través de la membrana.

**Descripción de la invención**

La presente invención se refiere a una capa porosa catalítica para la activación de oxígeno que puede ser utilizada en pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) y en membranas cerámicas densas de separación de oxígeno de alta temperatura. Esta capa porosa está formada principalmente por un material conductor mixto de electrones y del ión oxígeno y posee una estructura seleccionada entre estructuras del tipo perovskita simple, perovskita doble o estructuras relacionadas con la perovskita, es decir: estructuras del tipo Ruddlesden-Popper, Dion-Jacobson y Aurivillius. La composición de esta fase cristalina tiene la siguiente fórmula general:



donde:

A', A'' y A''' son elementos seleccionados entre La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu y Li y cumpliéndose la condición de que A' ≠ A'' ≠ A'''

B es un elemento seleccionado entre Sr, Ca y combinaciones de los mismos,

C es un elemento seleccionado entre Co, Cu, Ni, Mn, Zr, Ti, Cr y combinaciones de los mismos,

D es un elemento seleccionado entre Pd, Ag, Rh, Pt y combinaciones de los mismos,

$$0.05 \leq a \leq 0.75;$$

$$0.05 \leq b \leq 0.75;$$

$$0 \leq c \leq 0.75;$$

y cumpliéndose la condición de que a+b+c ≤ 1

$$0.2 \leq x \leq 0.8;$$

$$0.1 \leq y \leq 1;$$

$$0 \leq z \leq 0.1;$$

y cumpliéndose la condición de que y+z ≤ 1

$$N/M \geq 0.98;$$

$$W \geq 2.5$$

La capa porosa comprende partículas cristalinas con tamaños de partícula que varían entre 0.1 y 3 micras, mientras que la distribución del tamaño de poro es más amplia, comprendiendo desde 0.05 micras hasta 20 micras. El área específica superficial de este recubrimiento catalítico poroso se encuentra en el rango de 0.1 a 80 m<sup>2</sup>/gr.

Además, la capa porosa catalítica tiene un espesor entre 5 y 80 micras, preferentemente entre 10 y 40 micras.

Un aspecto ventajoso de la presente invención es la mejorada actividad catalítica del material cristalino respecto al estado de la técnica. Para el caso de la aplicación como cátodo de pilas de combustible de óxidos sólidos, se han descrito actividades electroquímicas elevadas utilizando materiales como La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (Solicitud de Patente US2007/0148529A1 y US6,794,075) o bien Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> (M. Shao and S.M. Haile, Nature 431 (2004) 170). También se ha descrito el uso de perovskitas dobles del tipo GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> (A. Tarancón *et al.*, Journal of Power

## ES 2 331 828 A1

Sources 174 (2007) 255-263) y materiales perovskíticos de la serie de Ruddlesden-Poper, como es el compuesto  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (F. Mauvy *et al.*, Solid State Ionics 158 (2003) 17-28). Una de las novedades de la presente invención es la combinación simultánea de tres o más metales con radio iónico grande, mayor de 0.09 nm con coordinación 12 en la estructura de la perovskita, que poseen propiedades catalíticas interesantes en la activación de oxígeno a alta temperatura. El efecto de la mezcla de varios metales con coordinación 12 en la perovskita y de la actividad redox de los metales Fe, C y D confiere una favorable actividad para la activación del oxígeno a temperaturas en el rango de 450 a 850°C. Especialmente interesante es la potencial aplicación de la capa catalítica de la presente invención a temperaturas denominadas intermedias entre 450 y 750°C para la operación de pilas de óxidos sólidos, pues permite ampliar el campo de aplicación de este tipo de pilas para la producción de energía eléctrica y calor a partir de hidrógeno e hidrocarburos, y reducir tanto los precios de fabricación y operación como la velocidad de degradación del sistema.

La combinación de metales con propiedades catalíticas interesantes, resulta en una actividad catalítica muy elevada y muy superior a la esperada por la simple combinación lineal de la actividad catalítica presentada por los metales por separado (J.M. Serra *et al.* Journal of the Electrochemical Society 55 (2008), B207 - B214). Por tanto, el objeto de la presente invención es novedoso porque ha requerido de un exhaustivo trabajo experimental, debido a la complejidad de las interacciones multicomponente y los efectos sinérgicos de los distintos metales "catalíticos" con coordinación 12 en la estructura de la perovskita y en el borde de grano durante el proceso catalítico de activación del oxígeno a alta temperatura.

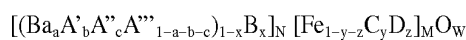
Los metales catalíticos preferidos en la posición de coordinación 12 en la perovskita son: (1) bario, ya que permite reducir la energía de activación del electrodo y mejorar procesos de adsorción y disociación del oxígeno molecular, (2) lantano, dada su capacidad para formar especies superoxo y peroxo, y (3) metales como praseodimio, cerio, samario, europio, gadolinio, terbio, yterbio, que combinan un par redox y un radio iónico adecuado para su acomodo en la estructura perovskítica. Por otro lado, los metales catalíticos preferidos para la posición octaédrica de la perovskita son hierro, cobalto, cobre y paladio.

En otra realización de la presente invención, la capa porosa catalítica comprende el material cristalino multicomponente definido anteriormente de forma general por la fórmula  $[(\text{Ba}_a\text{A}'_b\text{A}''_c\text{A}'''_{1-a-b-c})_{1-x}\text{B}_x]_N [\text{Fe}_{1-y-z}\text{C}_y\text{D}_z]_M\text{O}_W$  y además, un segundo material cristalino, mezclado físicamente, que posee propiedades de conducción iónica predominantemente pura. Este segundo material cristalino es preferentemente un óxido conductor iónico puro. Una selección de estos materiales puede ser, sin estar restringida a los mismos, la siguiente:

- Óxido de cerio o de zirconio con estructura del tipo fluorita y dopado con ytrio, escandio o distintas tierras raras, como por ejemplo gadolinio o samario
- Óxido mixto de galio, magnesio y lantano con estructura del tipo perovskita simple, como por ejemplo  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$
- Cerato, zirconato, titanato o torato de bario o estroncio, con estructura del tipo de perovskita simple, y dopado con ytrio, escandio o distintas tierras raras, como por ejemplo  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_3$  y  $\text{BaTh}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_3$
- Wolframatos de tierras raras, opcionalmente dopados con calcio, como por ejemplo  $\text{La}_{5,94}\text{Ca}_{0,06}\text{WO}_{12}$
- Ortoniobatos y ortotantalatos de tierras raras, opcionalmente dopados con calcio, como por ejemplo  $\text{La}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{NbO}_4$  y  $\text{La}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{TaO}_4$

En otra realización de la presente invención, el material o materiales cristalinos de la capa porosa catalítica para la activación de oxígeno, está impregnado con uno de los siguientes metales Pd, Ag, Rh, Pt y combinaciones de los mismos en un porcentaje menor o igual al 1% en peso.

El material cristalino definido



puede prepararse mediante los siguientes métodos de fabricación: (a) reacción de estado sólido entre los óxidos simples o carbonatos simples de los distintos metales a altas temperaturas (700-1300°C), (b) proceso de acomplejación de los metales en disolución acuosa u orgánica seguida de un secado y opcionalmente una reacción de polimerización, y finalmente calcinados a una temperatura superior a 600°C para eliminar los restos de materia orgánica y permitir la cristalización del óxido mixto en la estructura del tipo perovskita o de su familia (US 3,330,697 y US 6,752,979), (c) síntesis hidrotermal en medio acuoso o con disolventes orgánicos, utilizando hornos de calefacción por convección, radiación, inducción o microondas, (d) deposición física en fase de vapor (PVD) o deposición química en fase de vapor (CVD), (e) molienda reactiva y (f) *spray drying*.

Métodos adecuados para la deposición de la capa porosa catalítica objeto de la presente invención incluyen: serigrafía, electrodeposición, atomizado térmico, electro-atomizado, atomizado por plasma, *spin-coating*, *tape-casting*, *dip-coating*, tamponado, deposición física en fase de vapor (PVD) o deposición química en fase de vapor (CVD).

## ES 2 331 828 A1

Una realización preferida de la presente invención consiste en una capa porosa entre 20 y 40 micras de espesor compuesta de granos con tamaños en el rango de 0.1-0.8 micras y con una composición  $[(Ba_a La_b Pr_c)_{1-x} Sr_x]_N [Fe_{1-y-z} Co_y Pd_z]_M O_W$  con estructura de tipo perovskita simple. Un método preferido para la fabricación de la capa es serigrafía, de manera que la tinta serigráfica del compuesto  $[(Ba_a A'_b A''_c A'''_{1-a-b-c})_{1-x} B_x]_N [Fe_{1-y-z} C_y D_z]_M O_W$  se deposita sobre un electrolito sólido conductor iónico y posteriormente es cocida en aire en el rango de temperaturas de 900 a 1100°C durante un tiempo variable entre 1 y 12 horas, utilizando una rampa de calentamiento de 2 K/min.

Otro objeto de la presente invención es el uso de la capa porosa como cátodo de una pila de combustible de óxidos sólidos cuando se deposita sobre un electrolito sólido conductor iónico puro. El electrolito puede ser un conductor de iones oxígeno o de protones, preferiblemente de iones oxígeno. El electrolito puede estar soportado sobre un sustrato anódico poroso, como por ejemplo un material compuesto del tipo YSZ/NiO, CGO/NiO o LSGM/NiO cuando su espesor es inferior a 25 micras. Asimismo, si el electrolito es grueso (espesor mayor o igual que 100 micras), él mismo puede actuar como soporte de los electrodos: el cátodo descrito anteriormente según la presente invención y el ánodo con composiciones tales como YSZ/Ni, CGO/Ni, cromitas de lantano dopadas, perovskitas dobles basadas en  $Sr_2 Mg_{1-x} Mn_x MoO_{6-x}$ , YSZ/Cu, CGO/Cu, etc. El electrolito puede estar formado por varias capas de distintos materiales con conductividad iónica, ya que es común la utilización de capas protectoras o capas de contacto entre el electrolito y los electrodos (*S. Uhlenbruck et al., Thin Solid Films 515 (2007) 4053-4060*). Los materiales utilizados como electrolitos de la pila de combustible sobre el cual se deposita el cátodo aquí presentado incluyen al menos uno de los siguientes materiales:

- Óxido de cerio o de zirconio con estructura del tipo fluorita y dopado con ytrio, escandio, cobalto o distintas tierras raras, como por ejemplo gadolinio o samario
- Óxido de galio, magnesio y lantano con estructura del tipo perovskita simple, como por ejemplo  $La_{0.8} Sr_{0.2} Ga_{0.8} Mg_{0.2} O_3$
- Cerato, zirconato, titanato o torato de bario o estroncio, con estructura del tipo de perovskita y dopado con ytrio, escandio o distintas tierras raras, como por ejemplo  $BaCe_{0.9} Yb_{0.1} O_3$  y  $BaTh_{0.9} Gd_{0.1} O_3$
- Wolframatos de tierras raras, opcionalmente dopados con calcio, como por ejemplo  $La_{5.94} Ca_{0.06} WO_{12}$
- Ortoniobatos y ortotantalatos de tierras raras, opcionalmente dopados con calcio, como por ejemplo  $La_{0.98} Ca_{0.02} NbO_4$  y  $La_{0.98} Ca_{0.02} TaO_4$

Otra realización preferente de la presente invención es la deposición de la capa catalítica porosa con composición  $[(Ba_a A'_b A''_c A'''_{1-a-b-c})_{1-x} B_x]_N [Fe_{1-y-z} C_y D_z]_M O_W$  sobre un electrolito iónico puro con la configuración y composición descritas anteriormente que esté recubierto por una capa densa y fina (0.1 - 2  $\mu m$ ) de un material con conductividad mixta iónica y electrónica. Preferiblemente, la composición de este recubrimiento denso del electrolito tiene la misma composición del cátodo, es decir,  $[(Ba_a A'_b A''_c A'''_{1-a-b-c})_{1-x} B_x]_N [Fe_{1-y-z} C_y D_z]_M O_W$ .

Una realización preferente incluye la deposición de un cátodo conforme a esta invención sobre un electrolito de YSZ de 10 micras sobre un soporte anódico de YSZ/NiO, y con una capa de protección entre el electrolito de YSZ y el cátodo de óxido de cerio dopado con gadolinio, preferiblemente con un espesor de 0.5 micras y con una densidad mayor del 95%.

Según otra realización particular, la capa porosa objeto de la presente invención puede actuar como recubrimiento catalítico de activación del intercambio de oxígeno en membranas cerámicas densas permeables al ión oxígeno. La temperatura de operación de este tipo de membranas según la presente invención está entre 500 y 950°C. El recubrimiento catalítico puede estar depositado en (a) el lado de la membrana de mayor presión parcial de oxígeno, (b) el lado de la membrana de menor presión parcial de oxígeno, o (c) en ambos lados. La aplicación de la capa catalítica permite aumentar la velocidad de intercambio de oxígeno, lo cual es especialmente relevante cuando el espesor de la capa densa permeable al ión oxígeno se encuentra por debajo de 100 micras. En esta situación, el flujo total de oxígeno se encuentra generalmente limitado por el intercambio de oxígeno, principalmente en el lado de la membrana de menor presión parcial.

El material que constituye la membrana densa sobre la cual se deposita la capa catalítica de activación es un conductor mixto de electrones e iones oxígeno y generalmente es un sólido cristalino, que puede comprender uno de los siguientes materiales o mezclas físicas de ellos (*J. Sunarso et al. Journal of Membrane Science 320 (2008) 13-41*):

- Óxido de cerio con estructura del tipo fluorita y dopado con ytrio, cobalto o distintas tierras raras, como por ejemplo praseodimio o samario.
- Perovskitas simples basadas en hierro y estroncio, y que pueden contener bario, cobalto, zirconio, titanio, níquel, cobre, manganeso, tierras raras, plata, paladio o cromo en su estructura cristalina.
- Perovskitas de la serie de Ruddlesden-Popper basadas en níquel y una tierra rara (US 6,503,296), que pueden estar dopadas con otros metales de transición, como cobalto y hierro.

## ES 2 331 828 A1

La membrana densa permeable al ión oxígeno y catalíticamente activada con la capa porosa descrita en la presente invención encuentra aplicación en (1) la separación de oxígeno a alta temperatura, (2) la activación de hidrocarburos como reactor de membrana, para reacciones tales como oxidación selectiva de metano, deshidrogenación de etano a etileno y de propano a propileno, aromatización de metano y etano, oxidación selectiva de amoníaco, reacción de Andrussow para producir HCN a partir de metano y amoníaco, etc.

### Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra un difractograma de rayos X de los materiales en polvo que componen realizaciones de capas catalíticas. Las capas catalíticas compuestas por los materiales (1), (2) y (3) no son conforme a la presente invención, mientras que las capas catalíticas compuestas por los materiales (4) y (5) son conforme a la presente invención.

La figura 2 muestra el gráfico de Arrhenius para las capas porosas correspondientes a los materiales de (1) a (5), cuando se caracterizaron mediante espectroscopia de impedancia empleando celdas en configuración simétrica. Este diagrama representa el logaritmo neperiano de la resistencia específica ( $\text{Ohmio}\cdot\text{cm}^2$ ) de polarización correspondiente únicamente al electrodo poroso en el eje de abscisas y la inversa de la temperatura en grados Kelvin en el eje de ordenadas. Los cátodos compuestos por los materiales (1), (2) y (3) no son conforme a la presente invención, mientras que las capas catalíticas compuestas por los materiales (4) y (5) son conforme a la presente invención.

La figura 3 muestra los valores de la energía de activación (eV) obtenidos para la variación con la temperatura de la resistencia de polarización específica de las capas porosas correspondientes a los materiales de (1) a (5), cuando se caracterizaron mediante espectroscopia de impedancia.

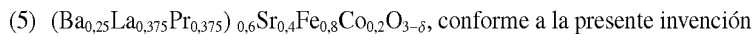
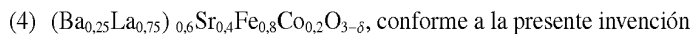
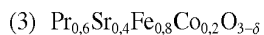
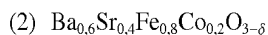
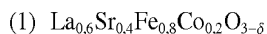
### Ejemplos

Los ejemplos siguientes pretenden ilustrar los aspectos de la invención pero de ningún modo limitar el alcance de ésta.

#### Ejemplo 1

##### *Preparación de capas catalíticas sobre electrolitos sólidos*

Utilizando el método de acomplejación-polimerización se prepararon cinco materiales cristalinos con las siguientes composiciones:



Los materiales se prepararon de la siguiente forma: se disolvieron en agua las cantidades estequiométricas de los nitratos de los distintos metales del compuesto a sintetizar. A continuación se añadió ácido cítrico en una relación molar 2:1 con respecto a los moles totales de cationes, y posteriormente se añadió etilenglicol en una relación molar 4:1 con respecto a los moles totales de cationes. La disolución final se calentó progresivamente hasta  $150^\circ\text{C}$  hasta obtener un gel viscoso y esponjoso. Finalmente, este gel se pirolizó a  $1000^\circ\text{C}$  durante 2 horas, utilizando una rampa de calentamiento de  $2\text{ K/min}$ . La figura 1 muestra los diagramas de difracción de rayos X para las cinco muestras preparadas. Los cinco materiales presentan estructura cristalina del tipo perovskita simple prácticamente sin impurezas. Las variaciones de los ángulos de los picos de difracción entre los distintos materiales son debidos a la variación del tamaño de celda unidad, que está principalmente correlacionada en este caso con el contenido de bario, ya que éste es el catión más voluminoso de todos los cationes acomodados en la posición de coordinación 12 de la perovskita simple.

Los materiales obtenidos fueron molidos en acetona durante 15 horas utilizando un molino de bolas (bolas de óxido de zirconio estabilizado). El tamaño de partícula obtenido se encontraba en el rango de  $0.2 - 0.6$  micras para la mayoría de las partículas. A continuación se prepararon tintas serigráficas utilizando terpineol (47% en peso) como medio y etilcelulosa (3% en peso) como plastificante.

Utilizando las cinco tintas, se depositaron sendas capas porosas sobre electrolitos densos compuestos de óxido de cerio dopado con gadolinio ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ ) con espesor de 800 micras. Las capas porosas depositadas se secaron a  $60^\circ\text{C}$  durante 4 horas y a continuación se cocieron a  $1060^\circ\text{C}$  durante 2 horas.

## Ejemplo 2

*Caracterización electroquímica de capas catalíticas sobre electrolitos sólidos*

5 La caracterización electroquímica se realizó mediante espectroscopia de impedancia empleando celdas en configuración simétrica. Para ello, los electrolitos de  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$  fueron recubiertos por ambas caras con cada una de las cinco tintas serigráficas conforme al procedimiento previo. El estudio se realizó bajo flujo de aire para las temperaturas 450, 500, 550, 600 y 650°C. El rango de frecuencias barrido fue de 0.01 a 1000000 hercios y el contacto eléctrico se realizó utilizando mallas de platino. Este estudio permite evaluar la actividad catalítica de las capas tanto para su aplicación como cátodos de pilas de combustible de óxidos sólidos como para la activación de membranas densas permeables al ión oxígeno.

15 La figura 2 muestra el gráfico de Arrhenius para los cinco electrodos porosos correspondientes a los materiales de (1) a (5). Este diagrama representa el logaritmo neperiano de la resistencia específica ( $\text{Ohmio}\cdot\text{cm}^2$ ) de polarización correspondiente únicamente al electrodo poroso en el eje de abscisas y la inversa de la temperatura en el eje de ordenadas. La resistencia específica correspondiente a las capas de los materiales (1), (2) y (3) son notablemente mayores que la resistencia específica obtenida para las capas correspondientes a los materiales (4) y (5) conforme a la presente invención. Claramente es posible constatar que la combinación de metales Ba-La, o Ba-La-Pr en la posición A de la perovskita es ventajosa y permite reducir significativamente la polarización del electrodo, es decir, aumentar la actividad electrocatalítica respecto a los materiales con un único elemento en la posición de coordinación 12 de la perovskita simple, a parte de estroncio. Esta combinación ventajosa de elementos se hace más evidente para temperaturas más reducidas (450-500°C) para el caso del material (4). Mucho más evidente es la mejora proporcionada por la combinación ternaria Ba-La-Pr del material (5), ya que a 500°C permite reducir en un factor de 50 la resistencia de polarización obtenida para los tres materiales (1), (2) o (3). (Nótese la escala logarítmica de la figura 2)

25 La figura 3 representa la energía de activación en electrón voltios obtenida para los cinco electrodos preparados. En todos los casos el ajuste lineal es bueno (véase también el diagrama de Arrhenius de la figura 2), por lo que parece que el mecanismo limitante en el funcionamiento del cátodo se mantiene constante a lo largo del rango de temperaturas. Las menores energías de activación se obtuvieron para los cátodos que contienen bario, si bien la menor energía de activación se obtuvo con el cátodo con la combinación ternaria Ba-La-Pr. Este aspecto muestra de nuevo que mediante la combinación de dos o preferentemente tres metales catalíticos en la posición A de la perovskita (de coordinación 12) es posible aumentar y potenciar sinérgicamente los efectos catalíticos que se podría observar, aunque en mucho menor grado, por separado. La ventaja adicional de los cátodos, conforme a esta invención, con elevada actividad catalítica y reducida energía de activación, es que la actividad no decae tan rápidamente como lo hace para aquellos cátodos con mayor energía de activación, y por tanto estos cátodos son especialmente idóneos para su aplicación en el rango de temperaturas moderadas (650-500°C).

40

45

50

55

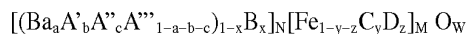
60

65

# ES 2 331 828 A1

## REIVINDICACIONES

1. Una capa porosa catalítica para la activación de oxígeno en pilas de combustible de óxidos sólidos y en membranas cerámicas densas permeables al oxígeno, **caracterizada** porque comprende al menos un material conductor mixto de electrones y del ión oxígeno, con una estructura seleccionada entre estructura del tipo perovskita simple, perovskita doble o estructuras de la familia Ruddlesden-Popper, Dion-Jacobson y Aurivillius y cuya composición tiene la siguiente fórmula general:



donde:

A', A'' y A''' son elementos seleccionados entre La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu y Li

y cumpliéndose la condición de que  $A' \neq A'' \neq A'''$

B es un elemento seleccionado entre Sr, Ca y combinaciones de los mismos,

C es un elemento seleccionado entre Co, Cu, Ni, Mn, Zr, Ti, Cr y combinaciones de los mismos,

D es un elemento seleccionado entre Pd, Ag, Rh, Pt y combinaciones de los mismos,

$$0.05 \leq a \leq 0.75;$$

$$0.05 \leq b \leq 0.75;$$

$$0 \leq c \leq 0.75;$$

y cumpliéndose la condición de que  $a+b+c \leq 1$

$$0.2 \leq x \leq 0.8;$$

$$0.1 \leq y \leq 1;$$

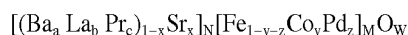
$$0 \leq z \leq 0.1;$$

y cumpliéndose la condición de que  $y+z \leq 1$

$$N/M \geq 0.98;$$

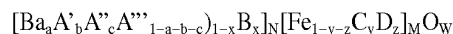
$$W \geq 2.5$$

2. Una capa porosa catalítica según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la composición sigue la siguiente fórmula



3. Una capa porosa catalítica según una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada** porque el material conductor mixto tiene una estructura de perovskita simple.

4. Una capa porosa catalítica según una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada** porque el material cristalino con composición



comprende además, otro material cristalino que es un óxido conductor iónico puro.

5. Una capa porosa catalítica según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el material o materiales cristalinos que la integran está impregnado con al menos uno de los metales seleccionados entre Pd, Ag, Rh, Pt y combinaciones de los mismos en un porcentaje menor o igual al 1% en peso.

6. Una capa porosa catalítica según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el material o materiales cristalinos que la integran tienen un tamaño de partícula que está en el rango de 0.1 y 3 micras.

7. Una capa porosa catalítica según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el material o materiales cristalinos que la integran tienen un área específica superficial que se encuentra en el rango de 0.1 a 80 m<sup>2</sup>/gr.



## ES 2 331 828 A1

8. Una capa porosa catalítica según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque tiene un tamaño de poro entre 0.05 y 20 micras.

5 9. Una capa porosa catalítica según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque tiene un espesor entre 5 y 80 micras.

10 10. Una capa porosa catalítica según la reivindicación 9, **caracterizada** porque tiene un espesor entre 10 y 40 micras.

11. Uso de una capa porosa descrita en las reivindicaciones 1 a 10, para la activación de oxígeno en pilas de combustible de óxidos sólidos y membranas cerámicas densas permeables al oxígeno.

15 12. Uso de una capa porosa según la reivindicación 11, para la activación de oxígeno en pilas de combustible de óxidos sólidos.

13. Uso de una capa porosa según la reivindicación 12, **caracterizado** porque dicha capa se encuentra soportada sobre un electrolito sólido iónico puro.

20 14. Uso de una capa porosa según la reivindicación 13, **caracterizado** porque se encuentra soportado sobre un electrolito sólido conductor puro de iones oxígeno.

15. Uso de una capa porosa según la reivindicación 13, **caracterizado** porque se encuentra soportado sobre un electrolito sólido conductor puro de protones.

25 16. Uso de una capa porosa según la reivindicación 12, **caracterizado** porque se encuentra soportada sobre un electrolito sólido que posee al menos uno de los siguientes materiales cristalinos:

30 - Óxido de cerio o de zirconio con estructura del tipo fluorita y dopado con ytrio, escandio o distintas tierras raras,

- Óxido mixto de galio, magnesio y lantano con estructura del tipo perovskita simple,

35 - Cerato, zirconato, titanato o torato de bario o estroncio, con estructura del tipo de perovskita simple, y dopado con ytrio, escandio o distintas tierras raras,

- Wolframatos de tierras raras, opcionalmente dopados con calcio.

40 17. Uso de una capa porosa según una de las reivindicaciones 11 a 16, **caracterizado** porque la temperatura de operación está entre 450 y 750°C.

18. Uso de una capa porosa según la reivindicación 11, para la activación de oxígeno en membranas cerámicas permeables al oxígeno.

45 19. Uso de una capa porosa según la reivindicación 18, **caracterizado** porque la temperatura de operación está entre 500 y 950°C.

50 20. Uso de una capa porosa según una de las reivindicaciones 18 y 19, como reactor catalítico de membrana en una reacción seleccionada entre oxidación selectiva de metano, deshidrogenación de etano a etileno y de propano a propileno, aromatización de metano y etano, oxidación selectiva de amoníaco, reacción de Andrussov para producir HCN a partir de metano y amoníaco.

55

60

65

Figura 1

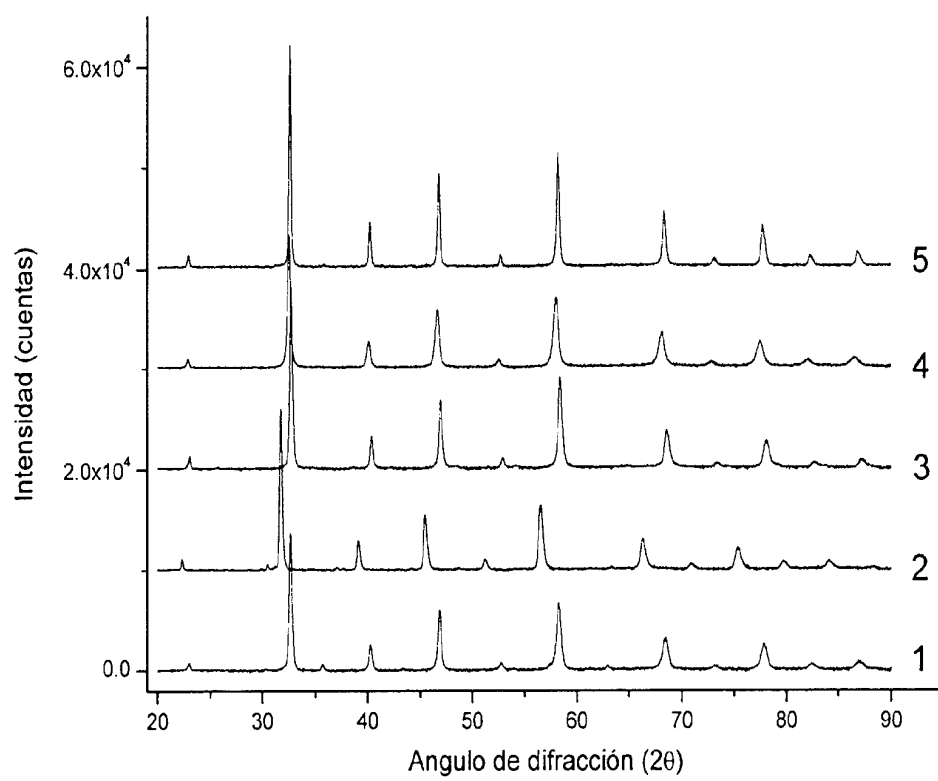


Figura 2

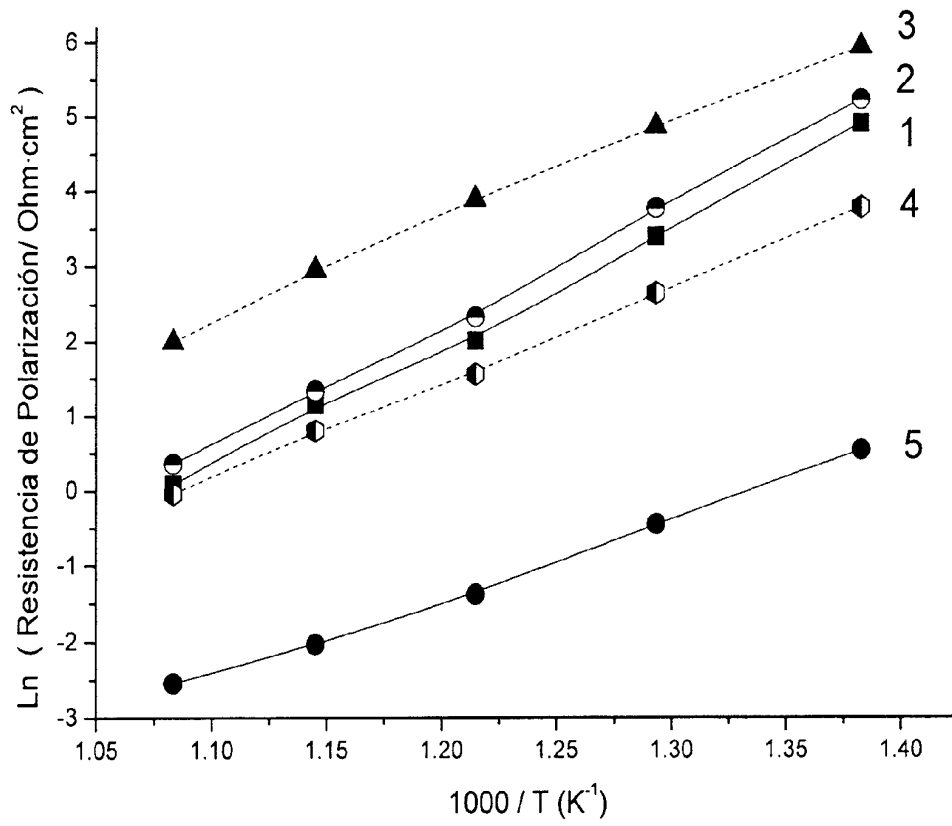
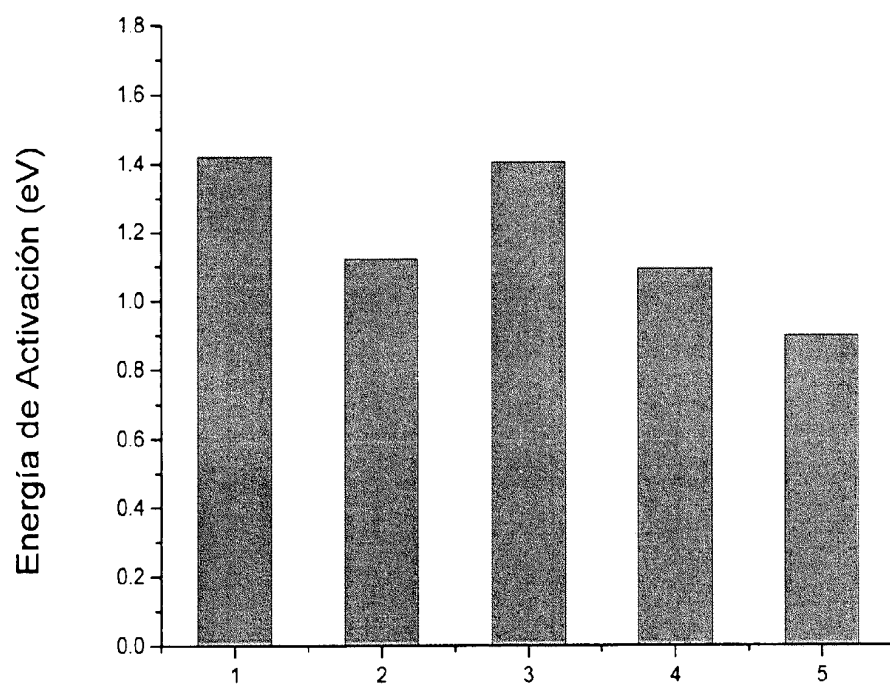


Figura 3





OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 331 828

② Nº de solicitud: 200802001

② Fecha de presentación de la solicitud: 27.06.2008

③ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X		US 2004214070 A1 (SIMMER, S.P. et al.) 28.10.2004, párrafos [0002],[0003],[0018],[0020],[0044]-[0046],[0057]-[0060].	1-20
X		US 2004214069 A1 (SEABAUGH, M.M. et al.) 28.10.2004, párrafos [0002],[0010],[0016]-[0024]; ejemplos.	1-20
X		US 2003155254 A1 (MAZANEC T.J. et al.) 21.08.2003, párrafos 0004-[0006],[0012]-[0019],[0146]-[0149],[0200],[0206],[0210],[0267].	1-20
X		EP 1026123 A2 (PRAXAIR TECHNOLOGY INC) 09.08.2000, párrafos [0002],[0031],[0045],[0046]; tabla I; ejemplos.	1-20
X		US 4562124 A (RUKA R. J. et al.) 31.12.1985, reivindicaciones 1-11.	1-17
X		US 5714091 A (MAZANEC T.J. et al.) 03.02.1998, columna 4, línea 64 - columna 6, línea 4; columna 8, líneas 4-31; columna 10, líneas 12-15,48-59.	1-11, 18-20
X		US 2006145126 A1 (CHARTIER T. et al.) 06.07.2006, párrafos [0001],[0008]-[0021].	1-11, 18-20
X		US 5240480 A (THOROGOOD R. M. et al.) 31.08.1993, columna 2, línea 54 - columna 4, línea 8.	1-11, 18-20

**Categoría de los documentos citados**

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

**Fecha de realización del informe**

30.12.2009

**Examinador**

M. del Carmen Bautista Sanz

Página

1/5

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**H01M 4/90** (2006.01)

**H01M 4/86** (2006.01)

**H01M 8/12** (2006.01)

**B01D 71/02** (2006.01)

**B01D 53/22** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01M, B01D, C01B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XP, NPL, CA

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.12.2009

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones 1-20	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones 1-20	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión:**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

**1. Documentos considerados:**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2004/0214070 A1	28-10-2004
D02	US 2004/0214069 A1	28-10-2004
D03	US 2003/0155254 A1	21-08-2003
D04	EP 1026123 A2	09-08-2000

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es una capa porosa catalítica formada por un conductor mixto de electrones y del ión oxígeno con estructura perovskita utilizada para la activación de oxígeno en pilas de combustible de óxidos sólidos y membranas cerámicas densas permeables al oxígeno.

El documento D01 divulga una lámina con estructura de perovskita de fórmula  $La_{1-x'-x''}A_xA''_{x''}Fe_{1-z'-z''}B'_zB''_{z''}O_3$  donde A y A' se seleccionan entre otros de Ca, Sr, Ba y mezclas, B y B' se seleccionan de cobre, manganeso y cinc y además se cumple que  $0 \leq x' + x'' \leq 1$  y  $0 \leq z' + z'' \leq 1$  (párrafos [0018], [0044]-[0046]). Este material se utiliza como cátodo para pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) y otros dispositivos electroquímicos como son los utilizados para la separación de oxígeno (párrafos [0002] y [0003]). El espesor de la lámina es preferentemente de 3, 5 y 10 micrómetros e incluso de 10 a 50 micrómetros para cátodos soportados (párrafo [0057]). Además de la perovskita puede incluir otro material conductor que se mezcla con él finamente dividido con el fin de obtener un material compuesto. El electrolito sólido sobre el que va soportado el cátodo es circonita estabilizada con itria, material conocido por sus propiedades de conducción de iones oxígeno (párrafos [0058]-[0060]). La utilización de estos materiales permite temperaturas de operación de la pila por debajo de 1000°, en concreto 750°C que dan densidades de potencia de 1W/cm<sup>2</sup> a 0,7V (párrafo [0020]).

El documento D02 divulga el uso de cátodos de estructura perovskita del tipo  $(A_{1-x}A'_x)_{1-z}(B_{1-y}B'_y)O_{3-\delta}$  en el que A, A', B, B' se seleccionan de una serie de elementos químicos entre los que están elementos lantánidos para A, alcalino térreos para A', un metal de transición distinto de Cu, Ni o Zn para B y Mg, Cu, Ni, Zn o combinaciones para la posición B';  $x \leq 0,5$ ,  $y \leq 20$ ,  $z \leq 20$ . Estos materiales se obtienen mediante mezclado y molienda de polvos cerámicos con la estequiometría adecuada y posterior calcinación (párrafos [0016]-[0022]). El material obtenido presenta superficies específicas entre 2,125 m<sup>2</sup>/g y 5,719 m<sup>2</sup>/g (Ver ejemplos). Se utilizan en pilas SOFC, reactores de membrana cerámicos y sistemas de separación de gases electroquímicos (párrafo [0002]). El comportamiento del cátodo en pilas de combustible SOFC de baja temperatura se mejora con la adición al material que constituye el cátodo (perovskita) del material que forma el electrolito conductor de iones oxígeno lo que aumenta el volumen de regiones con puntos triples (aire/electrodo/electrolito) donde la reacción electroquímica tiene lugar (párrafo [0010]). La temperatura de operación de las pilas SOFC con estos cátodos es inferior a 800°C y el electrolito utilizado se selecciona de circonita estabilizada con itria, ceria dopada, circonato de bario, circonita dopada con escandio, etc (párrafo [0024]).

El documento D03 divulga membranas multicomponentes formadas por mezclas multifase de fases conductoras de electrones y fases conductoras de iones y/o por óxidos metálicos mixtos con estructura perovskita y con conductividad mixta iónica y electrónica (párrafos [0012]-[0019]). En el segundo caso (estructura perovskita con conducción mixta) las membranas están constituidas por materiales del tipo  $(A_sA'_t)(B'_uB''_vB''_w)O_x$  donde A representa un lantánido, Y o mezclas, A' representa un alcalino térreo o mezclas, B representa Fe, B' representa Cr o Ti o una mezcla, B'' representa Mn, Co, V, Ni, Cu o mezclas y donde  $s/t = 0,01-100$ ,  $u = 0,01-1$ ,  $v = 0,01-1$ ,  $w = 0-1$ , x es un número que satisface las valencias de A, A', B' y B'' en la fórmula y  $0,9 < (s+t)/(u+v+w) < 1,1$ . Además se pueden añadir componentes adicionales tales como metales u óxidos metálicos lo que permite crear caminos de conducción a través de la membrana (párrafos [0146]-[0148]). Las membranas se utilizan en reactores electroquímicos para oxidación de metano o etano, producción de hidrocarburos insaturados, etc (párrafos [0004]-[0006], [0200], [0206], [0210], [0267]). A modo de ejemplo, en el caso de producción de eteno a partir de etano el intervalo de temperatura adecuado está entre 700 y 950°C (párrafo [0210]).



Hoja adicional

El documento D04 divulga materiales compuestos formados por una primera fase de una perovskita con conducción mixta y de una segunda fase metálica constituida por paladio, plata, rodio o platino entre otros, o sus combinaciones. La adición de esta segunda fase mejora las propiedades mecánicas y catalíticas sin sacrificar las propiedades relativas a la conducción de iones oxígeno (párrafos [0031], [0045] y [0046]). Ejemplos de materiales con conducción mixta se detallan en la tabla I y entre ellos se encuentra los compuestos de fórmula  $A_x A'_x A''_x B_y B'_y B''_y O_z$  ( $x, x', x'', y, y', y''$  con valores entre 0 y 1;  $z$  con valores que cumplan la relación estequiométrica de la fórmula;  $A, A', A''$  seleccionados de los grupos 1, 2, 3 del sistema periódico así como lantánidos;  $B, B', B''$  seleccionados de los metales de transición del bloque d) y los compuestos de fórmula  $(A_s A'_t) (B_u B'_v B''_w) O_x$  donde  $A$  representa un lantánido,  $Y$  o mezclas,  $A'$  representa un alcalino térreo o mezclas,  $B$  representa Fe,  $B'$  representa Cr o Ti o una mezcla,  $B''$  representa Mn, Co, V, Ni, Cu o mezclas y donde  $s/t = 0,01-100$ ,  $u = 0,01-1$ ,  $v = 0,01-1$ ,  $w = 0-1$ ,  $x$  es un número que satisface las valencias de  $A, A', B'$  y  $B''$  en la fórmula y  $0,9 < (s+t)/(u+v+w) < 1,1$ . Estos materiales tienen aplicación en la fabricación de membranas con transporte iónico con superficie porosa catalítica así como en electrodos para pilas de combustibles de óxidos sólidos (párrafo [0002]). Para ello se verificó la velocidad de permeación de oxígeno de estos materiales a 900°C (Ver ejemplos).

En vista a lo divulgado en el estado de la técnica las reivindicaciones 1 a 20 carecen de novedad (Artículo 6 LP).