



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 338 011**

(51) Int. Cl.:
H01M 4/86 (2006.01)
H01M 8/12 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **04805814 .3**
(96) Fecha de presentación : **05.11.2004**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1714338**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **25.10.2006**

(54) Título: **Ánodo de pila de óxido sólido a base de un material cermet específico y pila de óxido sólido que lo contiene.**

(30) Prioridad: **07.11.2003 FR 03 50807**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.05.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.05.2010

(73) Titular/es: **Electricité de France**
22-30 avenue de Wagram
75382 París, FR

(72) Inventor/es: **Stevens, Philippe;**
Joubert, Olivier;
Piffard, Yves;
Brohan, Luc y
Caldes-Rouillon, Maria-Teresa

(74) Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 338 011 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

Ánodo de pila de óxido sólido a base de un material cermet específico y pila de óxido sólido que lo contiene.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un ánodo de pila de combustible de tipo de óxido sólido, estando dicho ánodo basado en un material compuesto que comprende una asociación particular entre un óxido cerámico y un metal.

10 El campo general de la invención es por lo tanto el de las pilas de óxido sólido (o pila SOFC) y de los materiales de ánodo utilizados en estas pilas.

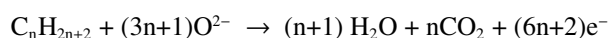
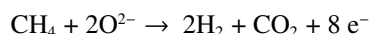
Estado de la técnica anterior

15 Una pila de óxido sólido (o pila SOFC) es un generador eléctrico que funciona bajo el siguiente principio: el oxígeno se reduce en el cátodo en iones O^{2-} , que se difunden a alta temperatura (es decir, una temperatura que puede variar entre 700°C y 1.000°C) a través de un electrolito cerámico conductor de iones O^{2-} y aislante electrónico en dirección al ánodo donde reacciona con el combustible para oxidarlo, formando agua y eventualmente dióxido de carbono en el caso de una reacción con un hidrocarburo. Esta oxidación produce también electrones, que van a circular por el circuito externo hacia el cátodo.

La reacción en el cátodo es la siguiente:



Las reacciones considerables en el ánodo son las siguientes:



donde n es el número de átomos de carbono del hidrocarburo.

40 Para soportar tales temperaturas, los electrodos (cátodo y ánodo) de este tipo de pila están constituidos por materiales cerámicos porosos separados por un electrolito denso, por ejemplo de zirconio estabilizado por óxido de itrio (simbolizado por la abreviatura YSZ).

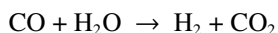
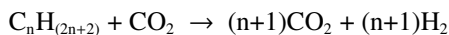
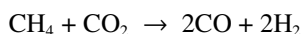
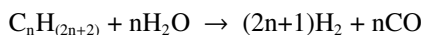
45 El cátodo está generalmente basado en un manganito de lantano dopado mientras que el ánodo está clásicamente constituido a base de un cermet (a saber un compuesto de cerámica-metal). Actualmente, el cermet utilizado para constituir el ánodo es un cermet que comprende níquel dispersado en una matriz de cerámica YSZ. El documento DE10026941 describe un ánodo a base de un cermet que comprende un elemento metálico conductor electrónico dispersado en una matriz de óxido cerámico que corresponde a la fórmula $A_1B_mX_n^7X_o^8X_p^9X_q^{10}X_r^{11}X_s^{12}O_t$ en la cual A, B = elemento elegido en los grupos principales 1,2 y/o S y/o en los grupos secundarios 4, 5, 6, 7, 8 de la tabla periódica de elementos.

55 Las pilas SOFC son alimentadas generalmente por gas natural, que comprende principalmente hidrocarburos (tales como metano) y trazas de sulfuro. Para poderse utilizar, este gas natural debe preferiblemente convertirse en parte en H_2 , el cual constituye un mejor combustible para la pila que los hidrocarburos. Por lo tanto, el gas natural debe experimentar una etapa de reformado, que consiste en transformar dicho gas en una fracción mayoritaria de hidrógeno y en una fracción minoritaria de monóxido de carbono.

60 Esta etapa de reformado se puede hacer *in situ*, es decir directamente sobre el ánodo. En efecto, debido a las altas temperaturas y al contacto con el vapor de agua (producto de la reacción electroquímica con el ánodo) durante el funcionamiento de las pilas SOFC, el gas experimenta, en el compartimento anódico, una etapa de reformado que lo transforma en hidrógeno y en monóxido de carbono, los cuales reaccionan con el ánodo para producir agua y dióxido de carbono.

65

Dichas reacciones de reformado son las siguientes:



donde n es el número de átomos de carbono del hidrocarburo.

Estudios anteriores han puesto de manifiesto que los cermetes del tipo definido anteriormente (es decir, una asociación de Ni con YSZ) presentaban una sensibilidad al gas natural no tratado muy importante, la cual se traducía durante el reformado *in situ* por el consiguiente depósito de carbono que podía ser el origen de los agrietamientos en el interior de este cermet.

Además, se ha mostrado que estos cermetes son muy sensibles al azufre, que puede encontrarse presente en el gas natural, dicho azufre envenena el ánodo incluso a concentraciones muy bajas (por ejemplo, del orden de algunas decenas de ppm).

Para paliar estos inconvenientes, la solución puede consistir en utilizar como combustible gas natural muy fuertemente humidificado (relación agua/carbono del orden de 2) o habiendo experimentado una etapa de reformado previo (es decir, una etapa de reformado que se sitúa en el exterior del compartimento anódico, tras la cual el gas compuesto mayoritariamente de hidrógeno se inyecta en dicho compartimento). Sin embargo, este tratamiento previo del gas natural genera un consumo suplementario de energía, respecto del gas en el que el gas natural se reforma *in situ* utilizando calor interno de la pila. Este consumo suplementario de energía ocasiona de este modo una bajada global del rendimiento.

También puede ser oportuno utilizar un compartimento de desulfurización corriente arriba del dispositivo de pila, lo cual contribuye a hacer que el dispositivo sea más complejo y pesado en su mantenimiento.

Existe por lo tanto una verdadera necesidad de un nuevo tipo de ánodo basado en un material que no sea sensible a los compuestos azufrados y con el cual se pueda utilizar gas natural no tratado, sin que ningún depósito de carbono vaya a disminuir la duración de uso de dicho material.

Exposición de la invención

El objetivo de la invención es por lo tanto proponer un ánodo de pila de óxido sólido, que esté basado en un material que responde a la necesidad anteriormente mencionada.

Este objetivo es alcanzado por un ánodo de pila de óxido sólido basado en un material compuesto que comprende una matriz de óxido cerámico que comprende bario, titanio e indio, en la cual se dispersa un elemento metálico conductor electrónico.

Dicho de otro modo, el ánodo de la invención está constituido basado en un cermet, es decir, un material compuesto de cerámica y metal, en el cual la cerámica es un óxido cerámico que comprende bario, titanio e indio.

Los autores han puesto de manifiesto que dicho material para constituir un ánodo de pila SOFC no es propenso, durante una exposición en funcionamiento con gas natural no tratado, a los depósitos de carbono y al envenenamiento con azufre tales como los materiales clásicamente usados para constituir los ánodos de pila SOFC. El material constitutivo del ánodo objeto de la invención permite de este modo:

- utilizar gas natural no tratado (es decir, gas que no ha experimentado ningún tratamiento específico tal como una desulfurización, un prereformado, una humidificación);
- liberarse de la etapa de prereformado, en cuya ausencia los ánodos de la técnica anterior se degradaban a lo largo del tiempo debido a depósitos de carbono;
- realizar la etapa de reformado y de oxidación electroquímica directa en el interior del compartimento anódico sin riesgo de depósitos de carbono;
- liberarse de la presencia de un desulfurizador y de la etapa de humidificación.

ES 2 338 011 T3

Como se ha mencionado anteriormente, el ánodo según la invención comprende un elemento metálico conductor electrónico dispersado en una matriz de óxido cerámico que comprende bario, titanio e indio.

Por elemento metálico conductor electrónico, se entiende un metal con grado de oxidación 0 apto para garantizar la conducción de electrones.

Preferiblemente, el elemento metálico conductor electrónico es un elemento perteneciente al grupo de los metales de transición.

Se precisa que por metal de transición, se entiende un metal que tiene una subcapa d no completamente llena en el estado de átomo neutro o en uno de sus estados de oxidación habituales. Estos elementos se reparten en tres series de transición:

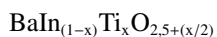
- la primera serie de transición va del escandio a zinc;
- la segunda serie de transición va del itrio al cadmio;
- la tercera serie de transición va del hafnio al mercurio.

En particular, tales elementos se pueden elegir entre Ru, W, Rh, Ir, Ni, Cu, Pt, Fe, Mo, Pd con preferiblemente Ni.

Además de su capacidad para garantizar la conducción de electrones, los elementos metálicos anteriormente mencionados constituyen catalizadores de reformado y de oxidación electroquímica directa, es decir, especies que van a catalizar la reacción de oxidación electroquímica del combustible en agua y dióxido de carbono y también de transformación del gas natural mayoritariamente en hidrógeno.

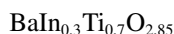
Los elementos metálicos anteriormente mencionados se incorporan en forma de inclusiones en un óxido cerámico que comprende bario, titanio e indio.

Cerámicas según la definición del párrafo anterior y particularmente ventajosas son cerámicas que responden a la siguiente fórmula



donde $0,6 \leq x < 1$.

Una cerámica según la presente y según la fórmula dada anteriormente puede ser aquella para la cual x es igual a 0,7, en cuyo caso la cerámica responde a la fórmula:



Se entiende que la proporción de elemento metálico conductor electrónico debe ser suficiente para garantizar una percolación electrónica manteniendo a la vez la percolación iónica en el electrodo (es decir, para que el electrodo sea conductor de electrones y de iones).

Preferiblemente, el elemento conductor electrónico está presente con un contenido que varía entre el 15 y el 55% del peso del cermet acabado.

El ánodo de la invención se puede preparar por cualquier procedimiento de preparación de cermet conocido por el experto en la técnica.

En particular, se puede preparar por un procedimiento que comprende sucesivamente las siguientes etapas:

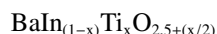
- a) una etapa de mezcla íntima de un polvo de un óxido del elemento metálico conductor electrónico y de un polvo del óxido cerámico tal como se ha definido anteriormente;
- b) una etapa de compactado de la mezcla obtenida tras la etapa a);
- c) una etapa de calentamiento en aire a una temperatura que varía entre 700°C y 1.400°C.
- d) una etapa de calentamiento en atmósfera reductora a una temperatura que varía entre 500°C y 1.000°C.

ES 2 338 011 T3

De este modo, la primera etapa (etapa a)) consiste en mezclar íntimamente un polvo de un óxido del elemento metálico conductor electrónico y de un polvo del óxido cerámico tal como se ha definido anteriormente, para obtener tras esta etapa el polvo de óxido de elemento metálico conductor electrónico uniformemente repartido en la mezcla. Esta etapa de mezcla se puede llevar a cabo bien manualmente mezclando dichos polvos en un mortero, o bien mecánicamente con la ayuda de, por ejemplo, un mezclador, tal como un mezclador de bolas.

Se precisa que el polvo de óxido de elemento conductor electrónico puede ser un polvo de RuO, WO₃, Rh₂O₃, IrO₂, NiO, CuO, PtO₂, Fe₂O₃, MoO₃, PdO con preferiblemente NiO.

Se precisa que el polvo de óxido cerámico responde a la siguiente fórmula:



donde $0,6 \leq x < 1$.

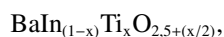
Preferiblemente, el polvo de óxido de elemento conductor de la electricidad se encuentra presente en un contenido del 20 al 60% en peso del peso de la mezcla.

Una vez obtenida la mezcla, ésta se compacta, es decir que la mezcla de polvos se prensa para conseguir una forma de por ejemplo pastillas o de barras. Esta etapa de compactado se efectúa ventajosamente con la ayuda de una prensa uniaxial con una presión que varía entre 4 y 6 kbares.

El polvo compactado obtenido se somete entonces a una etapa de calentamiento con aire a una temperatura que varía entre 700 y 1.400°C, preferiblemente durante un periodo de tiempo de 12 a 72 horas, para de este modo obtener una consolidación del mismo y a continuación se somete a una etapa de calentamiento en atmósfera reductora a una temperatura de entre 500 y 1.000°C, preferiblemente durante un periodo de tiempo que varía entre 5 y 48 horas, para de este modo obtener una reducción del óxido de elemento metálico conductor electrónico en el elemento metálico conductor electrónico. Se precisa que la atmósfera reductora sea preferiblemente una atmósfera de hidrógeno o también de gas natural.

Tras esta etapa, el producto obtenido es un ánodo constituido por un cermet que comprende una matriz de óxido cerámico que comprende bario, titanio e indio en la cual se dispersa un elemento metálico conductor electrónico.

Por lo que respecta al óxido cerámico que puede responder a la fórmula



se puede preparar previamente por un procedimiento sol-gel o por vía cerámica clásica.

La preparación de un óxido cerámico de fórmula $\text{BaIn}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_{2,5+(x/2)}$ por vía cerámica clásica se efectúa ventajosamente con la ayuda de carbonato de bario BaCO₃, óxido de titanio TiO₂ y óxido de indio In₂O₃ en forma de polvos, siendo dichos polvos pesados en las cantidades requeridas para obtener la composición deseada. Los reactivos anteriormente mencionados, mezclados de forma íntima por lo general con acetona, se colocan en un crisol de platino y se someten a un calentamiento en aire a una temperatura del orden de 1.200°C durante un periodo de tiempo que durar hasta 24 horas. El producto obtenido se tritura a continuación con la ayuda de un mortero y se compacta en forma de pastillas con la ayuda de una prensa uniaxial con una presión que puede ir hasta 5 kbares. Las pastillas pueden a continuación ser sometidas a un recocido en aire a una temperatura del orden de 1.350°C durante 24 horas seguido de un enfriamiento natural en el interior del horno.

La preparación de un óxido cerámico de fórmula $\text{BaIn}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_{2,5+(x/2)}$ por vía sol-gel se efectúa ventajosamente con la ayuda de precursores de Ba, In y Ti, tales como carbonato de bario BaCO₃, acetato de indio In(CH₃COO)₃ y oxo-bis-acetilacetato de titanio TiO(CH₃COCHCOCH₃)₂ en forma de polvos, siendo depositados dichos precursores en las cantidades requeridas para la obtención de la composición deseada. Los precursores se disuelven generalmente en agua destilada. A continuación se mezcla con la solución resultante un ácido, tal como ácido cítrico, en una proporción tal que el número de moles de ácido cítrico sea igual al producto de las cargas de los iones metálicos por su coeficiente estequiométrico. Se obtiene un gel después de haber llevado la solución anteriormente deseada, eventualmente adicionada con un bajo volumen de ácido acrílico y algunas centenas de miligramos de N, N'-metileno bis-acrilamida. El gel se somete a continuación a una descomposición parcial, por ejemplo, con la ayuda de un horno de microondas durante 80 minutos a 500 W. El polvo obtenido tras esta descomposición se tritura en un mortero y se somete a un tratamiento térmico, que comprende un calentamiento a 750°C durante 6 horas y un recocido a 1.200°C durante 24 horas.

La invención tiene también por objeto una pila de óxido sólido (o pila SOFC) que comprende un ánodo tal como se ha descrito anteriormente.

Dicha pila comprende clásicamente al menos una célula que comprende:

- un cátodo;
- un ánodo tal como se ha definido anteriormente;
- una membrana conductora de iones O^{2-} dispuesta entre dicho cátodo y dicho ánodo.

Se entiende que dicha pila comprende medios de alimentación del ánodo con gas natural y medios de alimentación del cátodo con oxígeno o aire.

Una pila de óxido sólido que comprende un ánodo según la invención presenta las siguientes ventajas:

- puesto que en el ánodo se puede llevar a cabo un reformado interno o una oxidación electroquímica directa natural sin adición de agua, y esto sin ser degradado por un depósito de carbono, la pila que lo contiene está ventajosamente desprovista de un dispositivo de prereformado y por lo tanto es de diseño más sencillo y menos voluminosa que las pilas de la técnica anterior que comprenden tal dispositivo;
- puesto que el ánodo de la invención está basado en un material poco sensible al azufre generalmente contenido en el gas natural, la pila que lo contiene esta de este modo ventajosamente desprovista de un dispositivo de desulfurización, lo que hace que esta pila sea de diseño más sencillo y menos voluminosa que las pilas de la técnica anterior.

La invención se va a describir ahora en referencia al siguiente ejemplo y a las figuras anexas.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 representa un clisé obtenido por un microscopio electrónico de barrido de un cermet $BaIn_{(1-x)}Ti_xO_{2,5+(x/2)}$ (con $x = 0,7$) después de haber sido sometido durante 12 horas a un flujo de gas natural a $700^{\circ}C$.

La figura 2 representa un espectro tras un análisis realizado por dispersión de energía de los fotones X del cermet representado en la figura 1.

La figura 3 representa un diagrama de difracción de rayos X sobre polvo ($\lambda_{Cu_{K\alpha}} = 1,5406 \text{ \AA}$) obtenido para el cermet $Ni-BaIn_{0,3}Ti_{0,7}O_{2,85}$ después de 12 horas en flujo de gas natural a $700^{\circ}C$ (gráfica a) y para el compuesto $BaIn_{0,3}Ti_{0,7}O_{2,85}$ sin tratamiento (gráfica b).

La figura 4 representa un clisé obtenido por un microscopio electrónico de barrido de un cermet Ni-YSZ después de haber sido sometido durante 12 horas a un flujo de gas natural a $700^{\circ}C$.

La figura 5 representa un espectro tras un análisis realizado por dispersión de energía de los fotones X del cermet representado en la figura 4.

Exposición detallada de realizaciones particulares

Ejemplo

Este ejemplo ilustra la preparación de un cermet, utilizado como material de ánodo según la invención. Esta etapa de preparación comprende en un primer momento una etapa de preparación de un óxido cerámico de fórmula $BaIn_{0,3}Ti_{0,7}O_{2,85}$.

a) Preparación del óxido cerámico de fórmula $BaIn_{0,3}Ti_{0,7}O_{2,85}$

Se introducen 6,692 g de carbonato de bario $BaCO_3$, 1,896 g de óxido de titanio TiO_2 y 1,412 g de óxido de indio In_2O_3 en un mortero y se mezclan con acetona para de este modo obtener una mezcla homogénea de polvos. La mezcla así obtenida se dispone en un crisol de platino y se somete a un calentamiento en aire a $1.200^{\circ}C$ durante 24 horas. A continuación el producto obtenido se tritura con la ayuda de un mortero y se compacta en forma de pastillas con la ayuda de una prensa uniaxial a 5 kbares. Las pastillas obtenidas se disponen a continuación en un horno al aire a $1.350^{\circ}C$ durante 24 horas.

b) Preparación del cermet $Ni-BaIn_{0,3}Ti_{0,7}O_{2,85}$

Se introducen 60 mg de NiO y 140 mg de $BaIn_{0,3}Ti_{0,7}O_{2,85}$ anteriormente preparado en un mortero y se mezclan íntimamente para de este modo obtener una mezcla de polvos homogénea. La mezcla así obtenida se somete a un compactado en forma de pastilla con la ayuda de una prensa uniaxial a 5 kbares. La pastilla obtenida se dispone a

ES 2 338 011 T3

continuación en un horno al aire a 1.000°C durante 12 horas y a continuación en hidrógeno a 750°C durante 12 horas (para permitir la reducción de NiO en Ni).

c) *Estudio del comportamiento del material respecto de un flujo de gas natural con calentamiento*

El cermet realizado anteriormente se somete a un flujo de gas natural a 700°C durante 12 horas.

Tras este tratamiento, se toma un clisé del cermet con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido (figura 1). Este clisé no muestra ninguna fractura de la superficie del cermet, y por consiguiente ninguna alteración del material como consecuencia de este tratamiento. Esto se confirma especialmente mediante la figura 2, que indica una presencia infinitesimal de carbono (menos del 1% molar). La figura 3 confirma esta observación representando un diagrama de difracción de los rayos X que representa:

- una gráfica a para el cermet $\text{Ni-BaIn}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_{2,85}$ después de 12 horas en flujo de gas natural a 700°C;
- una gráfica b para el compuesto $\text{BaIn}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_{2,85}$ sin tratamiento (gráfica b).

La única diferencia entre estas dos gráficas reside en la presencia de un pico que corresponde al del Ni metálico para la gráfica a, lo cual muestra que el cermet como consecuencia del calentamiento en atmósfera de gas natural no ha experimentado ninguna degradación, los otros picos se superponen por completo.

A título comparativo, el cermet Ni-YSZ utilizado clásicamente para constituir ánodos se ha sometido al mismo tratamiento, es decir a un flujo de gas natural a 700°C durante 12 horas.

La figura 4 ilustra un clisé de este cermet tomado con microscopio electrónico de barrido.

Este clisé muestra la presencia de fracturas en la superficie de este cermet, debidas a un depósito de carbono (puntos negros en el clisé), dicho depósito de carbono se confirma mediante la figura 5, que ilustra la presencia de carbono en gran cantidad (casi el 50% molar).

REIVINDICACIONES

5 1. Ánodo de pila de óxido sólido basado en un material compuesto que comprende una matriz de óxido cerámico que comprende bario, titanio e indio, matriz en la cual está dispersado un elemento metálico conductor electrónico.

2. Ánodo según la reivindicación 1, en el que el elemento metálico conductor electrónico es un elemento perteneciente al grupo de los metales de transición.

10 3. Ánodo según la reivindicación 2, en el que el elemento metálico se elige de Ru, W, Rh, Ir, Ni, Cu, Pt, Fe, Mo y Pd.

4. Ánodo según la reivindicación 2 ó 3, en el que el elemento metálico es níquel.

15 5. Ánodo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el óxido cerámico responde a la siguiente fórmula



donde $0,6 \leq x < 1$.

25 6. Ánodo según la reivindicación 5, en el que x es igual a 0,7.

7. Pila de combustible de óxido sólido que comprende un ánodo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

30

35

40

45

50

55

60

65

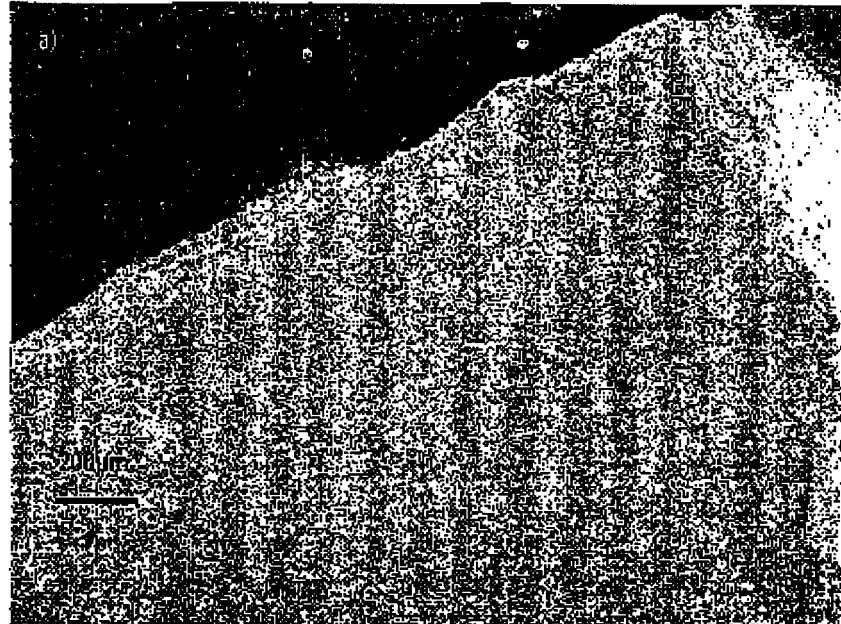


FIG.1

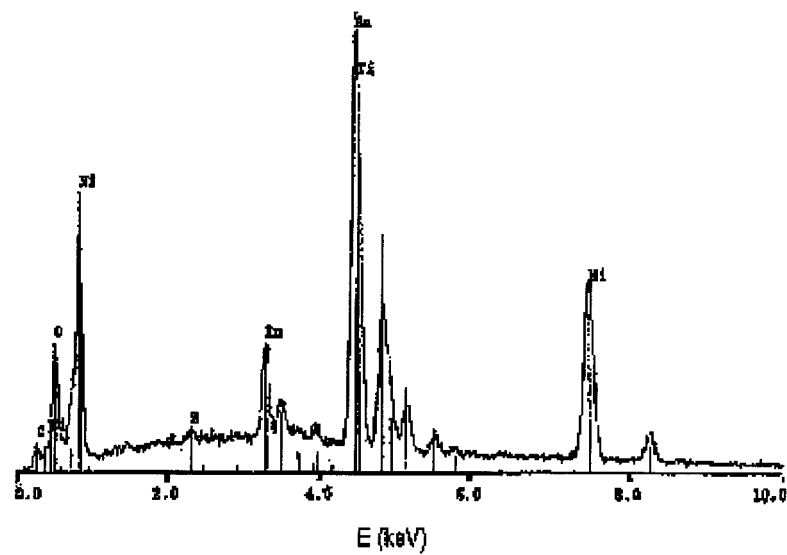


FIG.2

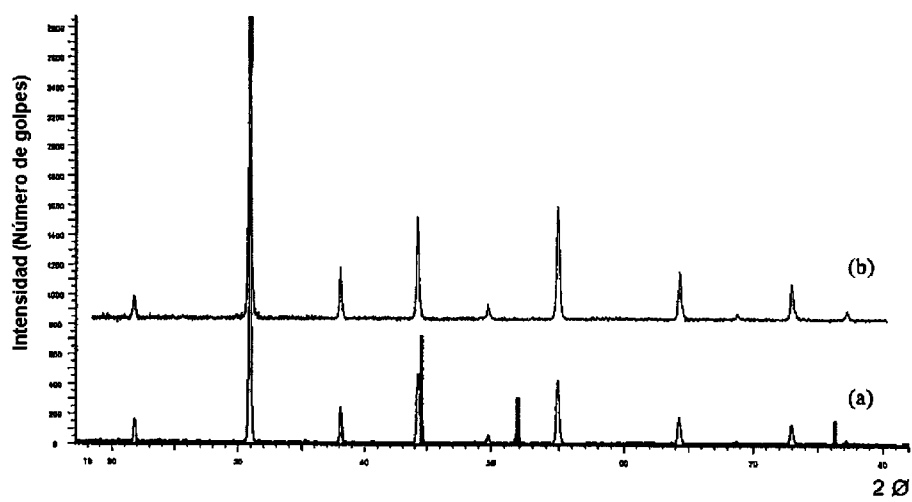


FIG. 3



FIG. 4

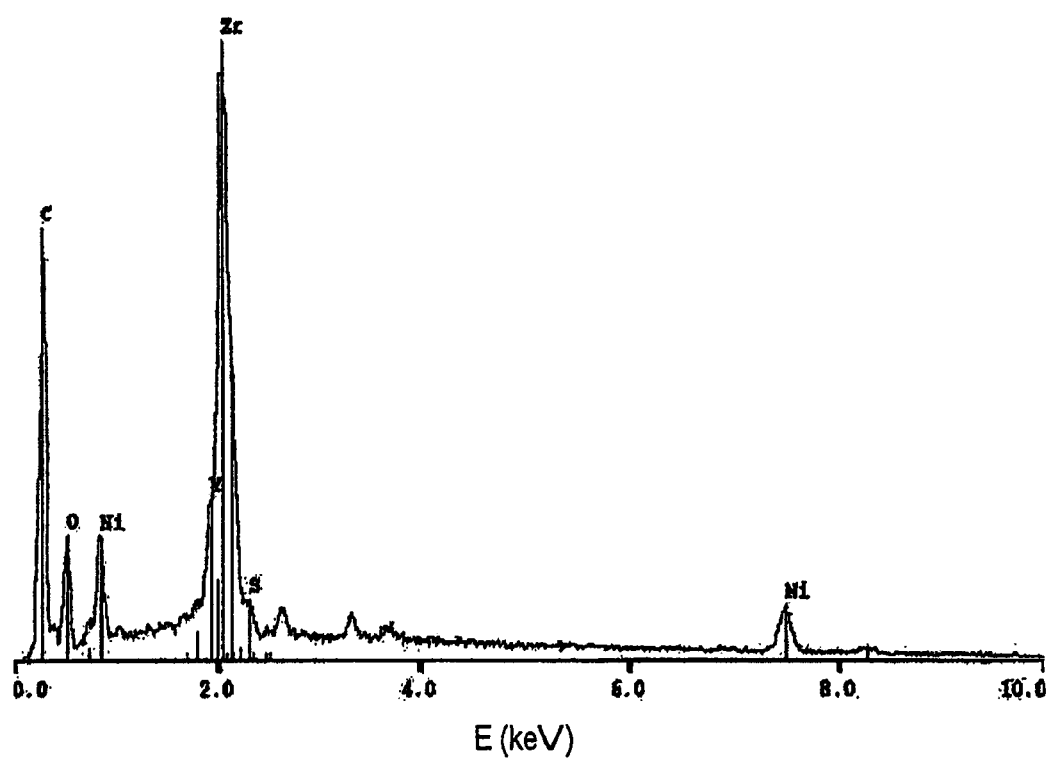


FIG. 5