

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 923 973**

21 Número de solicitud: 202230628

51 Int. Cl.:

**H01J 1/13** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

**08.07.2022**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**03.10.2022**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

**02.10.2023**

Fecha de concesión:

**20.10.2023**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**27.10.2023**

73 Titular/es:

**ADVANCED THERMAL DEVICES S.L. (100.0%)  
C/ Villaconejos, 4  
28925 Alcorcón (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**PLAZA FERNANDEZ, José Fabián;  
POST, Angel y  
TOLEDO SERRANO, Javier**

74 Agente/Representante:

**CASTELLET I TORNE, Mari Angels**

54 Título: **Procedimientos de mejora del material sintetizado C12A7:e- "electride", arquitecturas de cátodos para emisión de electrones que aprovechan las características del material C12A7:e "electride" y utilización de sustratos especiales y procedimientos para la deposición del material C12A7:e- "electride" en dichos sustratos**

57 Resumen:

Procedimientos de mejora del material sintetizado C12A7:e- "Electride", arquitecturas de cátodos para emisión de electrones que aprovechan las características del material C12A7:e "Electride" y utilización de sustratos especiales y procedimientos para la deposición del material C12A7:e- "Electride" en dichos sustratos.

La presente invención consiste en el diseño de diversos cátodos en los que a emisión o cesión de electrones es su función principal, basados en el material C12A7:e "electride", con tratamientos originales de mejora de dicho material una vez sintetizado y los procedimientos para el empleo del mismo en distintos diseños, sea de forma directa con formas sólidas especialmente diseñadas para cada caso, como discos y cilindros huecos, o sea depositando el material en sustratos o soportes especialmente indicados para cada caso. La forma de excitación eléctrica y/o térmica empleada, en especial, la forma excitación eléctrica o polarización, está basada en la invención previa con número de solicitud P202130778 de la que es titular el propio solicitante. Lo anterior da lugar a nuevos diseños de propulsores y neutralizadores para aplicaciones especiales y nuevos electrolizadores y pilas de combustible tanto de baja como de alta temperatura.

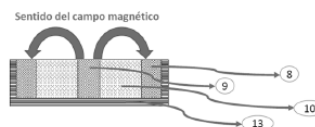


Figura 1.2

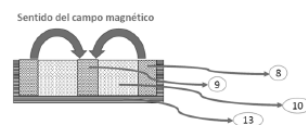


Figura 1.1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 923 973 B2

## DESCRIPCIÓN

5 Procedimientos de mejora del material sintetizado C12A7:e- “electride”, arquitecturas de cátodos para emisión de electrones que aprovechan las características del material C12A7:e “electride” y utilización de sustratos especiales y procedimientos para la deposición del material C12A7:e- “electride” en dichos sustratos

## 10 SECTOR DE LA TÉCNICA

15 La presente invención se refiere a diversas arquitecturas y configuraciones utilizadas para diseñar cátodos basados en la utilización del material C12A7:e- (“electride”) como electrodo emisor de electrones cuando se produce una interacción del electrodo con iones tanto en medios líquidos como gaseosos (plasmas) o como electrodo que cede electrones a otros materiales cuando el contacto no estrictamente óhmico sino como una unión metal-semiconductor o por salto directo de electrones desde el electrodo a iones en un medio fluido. Es decir, el campo de aplicación incluye los dispositivos donde el cátodo interacciona con iones (positivos) cediendo electrones.

20 Asimismo, se refiere al empleo de las técnicas de acoplamiento de carga entre el cátodo y un electrodo físico auxiliar, (el “keeper”) o que está formado por los propios iones que se describen y reivindican en la solicitud previa P202130778 de fecha 10 de agosto de 2021 de la que es titular el propio solicitante.

25 Los campos de aplicación serán los susceptibles de utilizar dicha interacción electrodo-metal o electrodo-iones o electrodo-vacío como emisor propiamente dicho de electrones, como son el campo aeroespacial: cátodos emisores de electrones, tanto en vacío como con plasma, para neutralizadores (emisión de electrones para neutralizar el haz de iones responsable del impulso) como para provocar la ionización del gas propelente de los propulsores. Sistemas, en general, que impliquen la interacción del electrodo, realizado con el material C12A7:e-, con iones tanto en estado gaseoso (plasma) o estado líquido o como combinación de ambos líquido-gas como es el caso de la electrólisis del agua para generación de hidrógeno, la pila de combustible para la generación de electricidad a partir del hidrógeno, tanto de baja temperatura (tipo PEM) como de alta temperatura (SOEC y

5 SOFC). La invención se enfoca en el aprovechamiento máximo de las propiedades del material C12A7:e- “electride” como cátodo y en su funcionamiento estable bajo distintas condiciones, mediante técnicas específicas de polarización pulsada, disposición de electrodos auxiliares, selección de los materiales adecuados, formas de deposición del material en los substratos o soportes y modos de operación para conseguir un funcionamiento estable y controlado.

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Es importante destacar la solicitud número 202130778 de fecha 18.08.2021 en la que se identifica el origen de los principales problemas de estabilidad del material C12A7:e-electride y se establecen y explican los mecanismos para evitarlos. Entre ellos, el mecanismo más relevante es el uso de la polarización o excitación pulsada, siempre  
15 negativa, consistente en una señal cuadrada con distintas relaciones cíclicas (“duty cycle”) y distintas frecuencias según la aplicación. La señal siempre será negativa respecto a masa o referencia de potencial cero. En la presente invención se hará uso de esa invención original haciéndola extensiva a los casos donde es la temperatura la energía de excitación del cátodo, es decir, el calentador recibe una señal pulsada, con lo que la radiación térmica  
20 siempre será pulsada.

Por otra parte, se introduce un procedimiento de mejora de las características del material una vez sintetizado, que llamaremos “Reducción Forzada” descrita en la presente invención, consistente en combinar los procedimientos tradicionales basados en temperatura y la  
25 utilización de elementos reductores (como Ti, C, Gd, Sm, Ca, V y gases como el hidrógeno) añadiendo señales eléctricas (tanto continuas como pulsadas) siempre negativas respecto al potencial cero de referencia (masa) que fuercen la reducción (cesión de iones negativos y/o electrones). No se ha detectado precedentes de reducción forzada aplicada al material C12A7:e- “electride” para la mejora del material.

30 No se han encontrado diseños de cátodos para su uso como emisor de electrones en la industrial aeroespacial (neutralizadores y propulsores) con las características especiales planteadas para el uso del material C12A7:e- “electride”.

35 Es un hecho contrastado, hasta la fecha de presentación de la presente invención, que no

se ha planteado el uso del material C12A7:e- “electride” como catalizador en los cátodos de electrolizadores y pilas de combustible PEM de baja temperatura, ni de alta temperatura SOEC y SOFC, respectivamente. Es lógico que esto sea así dado que sin las técnicas detalladas en la presente invención (u otras equivalentes que se desconocen), tanto a nivel  
5 de mejora después de síntesis (reducción forzada), técnicas de deposición en electrodos de electrolizadores y pilas de combustible y técnicas de tratamiento posterior a la deposición, sería muy difícil conseguir que el material, además de funcionar, no se degradase inmediatamente.

10 Se reproduce parte de la búsqueda realizada anteriormente, con resultados negativos en las aplicaciones planteadas en la presente invención.

El análisis del estado del arte de las invenciones se ha realizado sobre un total de más de 800 patentes diferentes. Se han recopilado para el análisis todas aquellas patentes en que  
15 se menciona la utilización de material C12A7 (297 resultados) o mayenita (257 resultados), resultando algunas de ellas muy similares pero con distinta identificación.

Adicionalmente a esos criterios de búsqueda, se ha extendido el estudio a todas aquellas patentes en que se menciona el uso de compuestos tipo electride con el objeto de recoger  
20 aquellas invenciones que pudieran estar relacionadas haciendo referencia al empleo de este tipo de compuestos de modo genérico. Esta búsqueda adicional dio lugar a 338 resultados.

Eliminando los resultados que aparecen duplicados en las diferentes búsquedas nos queda como resultado global un conjunto de 848 patentes diferentes, que abarcan desde junio de  
25 1903 (US916575A) hasta diciembre de 2020 (CN112592085A)

Las primeras 31 patentes, anteriores al descubrimiento de la Mayenita en 1964 en Mayen (Alemania) han sido analizadas por hacer mención al empleo de compuestos del tipo “electride” en su invención. Algunas de ellas se refieren a componentes de válvulas y tubos  
30 de vacío u otro tipo de aparatos y dispositivos de descarga (US1479778A, CA310089A, US2351305A, CA495721A, US2735037A), pero en ninguna de todas ellas se han encontrado reivindicaciones sobre la utilización de los mecanismos y técnicas de acoplamiento capacitivo para favorecer la emisión termiónica, ni sobre las arquitecturas y elementos componentes de los diseños de cátodos que se describen en las reivindicaciones

de la presente invención.

Desde su descubrimiento en 1964 el mineral mayenita y su material cerámico sintetizado C12A7 fueron masivamente utilizados en la industria del cemento, pero no fue hasta principios de los años 2000 con las primeras investigaciones en Japón y especialmente con las del equipo del profesor Hideo Hosono cuando se consiguió transformar la cerámica C12A7 en el compuesto “electride” C12A7:e<sup>-</sup> mediante la sustitución de iones oxígeno por electrones.

La aparición de la primera patente relativa a un compuesto “electride” derivado de la cerámica C12A7 tiene lugar en 2001 en Japón (JP2001321251A) y fue posteriormente extendida y publicada como EP1445237A1; EP1445237A4; EP1445237B1; JP2003128415A; JP3560580B2; US2005053546A1; US7235225B2; y finalmente publicada como WO03033406A1 con fecha 2003-04-24. En ella no se hablaba aún de la sustitución de los iones oxígeno por electrones, sino por iones OH<sup>-</sup>, aunque ya se indicaba que podría tener ámbitos de aplicación como catalizador, como agente antibacteriano, como material conductor de iones, o como electrodo para pilas de combustible sólidas. Sin embargo, no se describe ningún aparato ni dispositivo en concreto, ni el modo de funcionamiento de este nuevo compuesto para ninguna de esas aplicaciones.

De las 248 patentes resultantes de la búsqueda que aparecen desde 1964 hasta la mencionada JP2001321251A de fecha 2001-10-18, hay 51 de ellas que son relativas al C12A7 o mayenita como componente de cementos, algunas pocas lo son al material como catalizador en general (DE10136478A1; EP1114675A2; EP1114676A2; ) y catalizador regenerable (EP1353748A2; EP1353748B1), y otras pocas como componente en la síntesis y fabricación de otro tipo de materiales y compuestos distintos del “electride” (CN1202275C; CN1386144A; JP2001157837A; KR100333669B1; JP3699756B2).

Pero la gran mayoría de esas 248 patentes se refieren a “electrides” en sentido general, bien depositados o directamente usados como electrodos para diferentes aplicaciones, de las cuales solo 41 son posteriores a 1993 (US6350994B1; CN1395106A; CN1268230C; CN1438840A; CN1327859A; US2001045565A1; US7339317B2; ITSV20000019A1; CN1316782A; US2001017679A1; JP2001144107A; WO0079546A1; WO0079546A1; CN1139115C; JPH11283441A; JPH11281476A; JPH11281476A; US5981866A;

JPH11209033A; JP4011692B2; JPH11102661A; US5874039A; JPH1136099A; BG101700A; US6361822B1; US5994638A; JPH10178141A; BG103488A; EP0843410A2; US6103298A; CA2287006A1; JPH09134686A; JPH09167618A; JPH09180704A; JP3512295B2; JPH09122246A; JPH08207290A; US5618451A; JP2001315593A; JPH087658A; CA2183074A1). Ninguna de las patentes referidas a “electrídides” publicadas entre 1964 y 2001 menciona el uso de mecanismos específicos de polarización del cátodo y mucho menos de algún mecanismo de acoplamiento capacitivo para la emisión termiónica de electrones. Tampoco describen ni reivindican en ellas diseños que contengan los elementos que se recogen como reivindicaciones en la presente invención.

10

A partir de la primera patente japonesa sobre la transformación de la cerámica C12A7 en “electrídide” (JP2001321251A) de fecha 2001-10-18 y hasta finales de 2020 nos encontramos con otras 568 patentes, de las cuales, por el hecho de que el material cerámico C12A7 haya sido empleado masivamente como componente de cementos, resulta que un alto porcentaje de las patentes se refieran a este uso del material C12A7 o mayenita, y no solamente en las patentes de mayor antigüedad comenzando con la patente de Lafarge Cements (US3705815A) en 1970, sino también en patentes muy recientes, en especial por parte de empresas, centros de investigación y Universidades de países asiáticos como Korea o China. Así, por ejemplo, 20 de las 27 patentes analizadas del año 2020 se refieren a este tipo de compuestos de cementos, mientras que 5 recogen invenciones relativas al uso del material “electrídide” C12A7, o sus compuestos con Ru (Rutenio) y otros metales, en aplicaciones como catalizador. Tan solo 2 patentes del año 2020 que mencionan el material C12A7 (CN111774276A y CN112201555A) describen invenciones de dispositivos de emisión termiónica.

25

Por otra parte, de esas 568 patentes posteriores a la JP2001321251A hay también una gran cantidad de ellas que se refieren exclusivamente a los métodos y procesos de síntesis de la cerámica y de su transformación en “electrídide” C12A7:e<sup>-</sup>, sin entrar en descripción de dispositivos ni aparatos para ninguna aplicación concreta (por ejemplo CN109208079A).

30

Enfocándonos en el resto de las patentes, una vez excluidas las referidas a la fabricación de cementos y sus aplicaciones, y las referidas a procesos de síntesis y de crecimiento de capas delgadas del “electrídide”, el resto las podemos agrupar en tres grandes apartados:

Dispositivos y aparatos de uso residencial o industrial del tipo de lámparas de descarga, hornos microondas, células solares fotovoltaicas, dispositivos de imagen y emisión lumínica, descontaminación de aguas y suelos, extracción de litio, etc

- 5 Este primer grupo engloba una serie de invenciones relativas a dispositivos y aparatos para diferentes aplicaciones y usos:

En lámparas de descarga (JP2014006961A; JP2013104898A; JP2013045528A; TW201232599A; WO2011024821A1; WO2010074092A1; EP2302662A1; JPH11102661A)

- 10 En hornos microondas (JP2015216006A)

En células fotovoltaicas (JP2020072085A; KR101920127B1; JP2010016104A)

Para imagen y emisión lumínica (CN109880615A; US2015137103A1; JP2010016104A; EP1887605A2)

15

Como catalizador en diversos procesos incluyendo descontaminación de aguas, de suelos, y del aire (US2020282162A1; JP2020138902A; CN109485454A; CN109433199A; CN108855121A ; CN108892982A; CN109876866A)

- 20 Para extracción de litio (CN109019643A)

Ninguna de las patentes anteriores es comparable, ni en las arquitecturas utilizadas ni en las formas de polarización del “electride” ni en las propias aplicaciones.

- 25 Dispositivos y aparatos para propulsión eléctrica.

El segundo grupo es un conjunto de aplicaciones basadas en la alta capacidad ionizadora del “electride” y su empleo en sistemas de propulsión eléctrica tanto en propulsión como en neutralización, y es donde podemos encontrar algunas invenciones y reivindicaciones que utilizan la expresión pulsadas para algún tipo de operaciones (US2021100089A; US10269526B2).

30

Tampoco en estas patentes hay ninguna reivindicación que entre en conflicto con las reivindicaciones de la presente patente. No hacen ninguna referencia a la capa dieléctrica ni

a la necesidad de aplicar técnicas de acoplamiento de carga para realizar la extracción  
termiónica de electrones a través de esa fina capa no conductora. Tampoco indican el  
mecanismo de polarización del cátodo, su amplitud, su signo respecto al “keeper”, ni su  
frecuencia. En la presente invención el llamado “keeper” se utiliza como referencia del  
5 acoplamiento de carga y no como electrodo con la misma función realizada por las rejillas de  
los tubos de vacío para la extracción de carga o modulación de la emisión. De hecho, la  
corriente a través de dicho electrodo en la presente invención no llega al 2% (normalmente  
menor que el 1%) de la corriente total de emisión aunque el ánodo esté a cero voltios  
(masa) o incluso a potencial negativo respecto a dicha rejilla o “keeper”, aspecto muy difícil  
10 de conseguir utilizando cualquier configuración habitual como rejilla o “keeper” como en las  
patentes analizadas, donde la corriente de “keeper” llegar a ser, incluso, mayor que la propia  
corriente de ánodo aún estando el ánodo polarizado positivamente. Esta es una de las  
características distintivas de la presente invención dado que, en todos los estudios,  
artículos, patentes y referencias, la corriente de “keeper” es comparable o superior a la  
15 corriente de ánodo, necesitando, además, una polarización positiva del ánodo. En la  
presente invención, la corriente de “keeper” es menor al 3% de la corriente de ánodo,  
llegando incluso al ser del orden de 1%, pudiendo dicho ánodo polarizarse a cero o incluso  
negativo respecto a masa. La corriente perdida en el “keeper” no es útil para la aplicación  
final dado que son electrones que no llegan al ánodo por lo que las pérdidas serán menores  
20 del 3%. Es decir, prácticamente toda la corriente en el cátodo, suministrada por el circuito  
exterior, se convierte en haz de electrones libres que llega al ánodo.

Por último, es importante destacar que el sistema basado en técnicas de acoplamiento de  
carga entre el “keeper” y el cátodo recogidas en la presente invención no tiene nada que ver  
25 con plasmas pulsados o ciertos regímenes pulsados en neutralizadores o propulsores  
iónicos. En todos esos casos el régimen pulsado se refiere al plasma o emisión en sí misma,  
normalmente de baja frecuencia. En la presente invención el régimen pulsado es intrínseco  
al cátodo y no tiene por qué trasladarse al plasma con el diseño adecuado, es decir, la  
corriente de ánodo puede ser prácticamente DC (“quasi-DC”) con pequeños rizados. Dicho  
30 de otra manera, los pulsos pueden no trasladarse al plasma si el tiempo de extinción del  
plasma es superior al tiempo de inactividad de la señal de excitación (tiempo de pulso a cero  
voltios).

Electrolizadores y pilas de combustible.

Aunque la sustitución de metales nobles (Pt, Pd, Ir, Ru) por otros más abundantes y baratos es objeto de una intensa investigación a nivel internacionales, hasta ahora no se ha detectado ningún dispositivo cuyo cátodo esté basado en el empleo del material C12A7:e-  
5 “electride” como catalizador, ni su planteamiento para la sustitución del grupo de metales nobles. Se incluyen tanto los electrolizadores y pilas de combustible de baja temperatura (tipo PEM/AEM) como de alta temperatura (SOEC y SOFC respectivamente), por lo que la presente invención pretende ser la primera de forma clara en este campo. En especial, los electrolizadores (SOEC) y pilas de combustible (SOFC) de óxidos sólidos de alta  
10 temperatura son aplicaciones especialmente indicadas para la utilización del material C12A7:e dado que es una cerámica que opera hasta 1000°C de temperatura, siendo ésta la primera vez que se plantea su utilización en dichos dispositivos. Posiblemente, este hecho no ha ocurrido hasta ahora debido a la degradación del material en las condiciones habituales de utilización en electrolizadores y pilas de combustible. Las técnicas de  
15 polarización introducidas, pulsos negativos o señal continua negativa además de las técnicas de deposición del material en los substratos que forman los cátodos, y, sobre todo, las técnicas de mejora después de la deposición basadas en “reducción forzada”, sean los factores diferenciales que permitan su utilización cuando antes no era posible.

20

## **EXPLICACIÓN DE LA INVENCION**

La presente invención incorpora una serie de novedades en distintas fases de la construcción de los dispositivos finales, agrupados en los siguientes conceptos:

25

1.- Procedimientos de mejora del material sintetizado C12A7:e- “electride”, aplicados a las muestras finales sólidas de distintas formas (como discos o cilindros huecos) o a las deposiciones realizadas sobre substratos o soportes según el tipo de aplicación.

30

2.- Diseño de distintas arquitecturas de cátodos para emisión de electrones que aprovechan las características del material C12A7:e “electride”, los procedimientos de mejora del material (reducción forzada) y los procedimientos de polarización pulsada para la estabilización de la emisión definidos en la solicitud de invención previa P 202130778 de fecha 10 de agosto de 2021.

35

3.- Utilización de sustratos especiales y procedimientos para la deposición del material C12A7:e- "electride" en dichos sustratos.

5 La utilización de sustratos y soportes específicos para depositar el material en lugar de utilizarse de forma sólida tiene ventajas muy significativas en cuanto a resistencia a fracturas y roturas en condiciones de estrés mecánico y térmico, superando los inconvenientes de un material de naturaleza cerámica cuando se utiliza en piezas sólidas, especialmente en el ámbito aeroespacial (neutralizadores y propulsores). Además es necesario cuando se utiliza como cátodo de electrolizadores y ánodo en pilas de combustible dado que los cátodos (o 10 ánodos en las pilas de combustible) suelen fabricarse precisamente de fibras de carbono-grafito que contienen el catalizador, realizan la conexión eléctrica y permiten el intercambio de gases (conocidas como GDL o Gas Diffusion Layer).

Respecto al proceso de mejora del material C12A7:e- "electride", el mismo está basado en 15 aplicar una "reducción forzada" (sustitución de iones oxígeno por electrones) mediante la polarización negativa del material a reducir (sustitución de iones oxígeno por electrones), en régimen DC o pulsado, respecto al masa o referencia de cero voltaje. El procedimiento de mejora se puede realizar sobre el material base recién sintetizado, el material molido, el material depositado en un sustrato incluyendo dicho sustrato o a un conjunto completo 20 que incluya el material, el sustrato y a otros elementos constitutivos del cátodo.

De acuerdo con otra de las características de la invención, se ha previsto la bajada de la temperatura y/o tiempo de proceso respecto al proceso de reducción convencional (sustitución de iones oxígeno por electrones), lo que permite reducir e integrar en el mismo 25 proceso no solo el material sino el sustrato o un conjunto mayor que pueda ser sensible a la temperatura. La reducción y proceso conjunto material-sustrato mejora la conductividad del material con el sustrato cuando es conductor, aspecto clave para altos rendimientos. La reducción forzada permite bajar la temperatura de reducción desde el rango de 950°C a 1250°C hasta el rango 650°C a 950°C y sobre todo, reducir el tiempo de proceso.

30 En cuanto a los sustratos se refiere, la invención prevé la utilización de sustratos en los que se deposita el material con diversas técnicas, especialmente el modo "spray" o nebulizado (con o sin asistencia de alta tensión), así como el procedimiento y fórmula para obtener la disolución a nebulizar formada por la base de material C12A7:e- "electride" y un

disolvente no acuoso, incluyendo aditivos reductores tal como se describe en la presente invención. El tratamiento posterior al conjunto material y sustrato incluye reducción forzada y la bajada de temperatura y tiempo de proceso anteriormente descritos.

- 5 De forma más concreta se utilizarán sustratos del tipo fibra de carbono, activada o con aditivos de grafito y nano tubos de carbono a los que se deposita el material según el proceso anteriormente descrito.

10 A partir de esta estructuración, la invención permite desarrollar diferentes aplicaciones prácticas, entre las que caben destacar las siguientes:

- Construcción de cátodos especialmente indicados para el sector aeroespacial cumpliendo los requerimientos de estrés térmico y mecánico al que están sometidos, evitando los inconvenientes de la naturaleza cerámica del material si se emplea como sólido (discos, cilindros huecos, etc). Las cerámicas fracturan en condiciones de estrés térmico y mecánico, especialmente el material C12A7:e- “electride” debido a su falta de homogeneidad en las propiedades conductoras eléctricas y térmicas lo que ocasiona tensiones internas que terminan por fracturar el material. Dado que el cátodo puede ser un sustrato de fibra de carbono con el material depositado y tratado posteriormente (reducción forzada), no hay posibilidades de fracturas en condiciones de estrés térmico o mecánico extremas, por las propias características de la fibra de carbono, pero se mantienen las propiedades de emisión del material original siguiendo los procedimientos indicados.
- Construcción de cátodos para electrolizadores y ánodos para pilas de combustible, tanto de baja temperatura (tipo PEM o AEM alcalinos) como de alta temperatura (SOEC y SOFC respectivamente), donde la GDL (Gas Diffusion Layer) que forma el cátodo, normalmente a base de carbono (fibra de carbono, papel de grafito y similares) contiene material C12A7:e- “electride” depositado y tratado según se ha descrito anteriormente, actúa como catalizador en dichos dispositivos.
- Construcción de cátodos para sistemas de depuración de agua basados en electrólisis.

Opcionalmente, la invención prevé la posible sustitución de metales nobles (Pt, Pd, Ir, Ru) en cátodos empleados en electrolizadores y pilas de combustible, tanto de baja temperatura (tipo PEM o AEM alcalinos) como de alta temperatura (SOEC y SOFC respectivamente) y en sistemas de depuración de agua basados en electrólisis.

5

De acuerdo con otra de las características de la invención, se ha podido comprobar la idoneidad de utilizar una señal pulsada en lugar de corriente continua (DC), siempre con polaridad negativa, para evitar inestabilidades y conseguir un funcionamiento estable y sin degradaciones de material, así como la conveniencia de utilizar un electrodo auxiliar (“keeper”) para facilitar el acoplamiento de carga, se reivindica la posibilidad de diseño de distintos cátodos para la emisión de electrones aptos para el entorno aeroespacial utilizando tanto el material sólido como depositado y tratado en fibra de carbono, lo que permite cumplir los requerimientos de estrés térmico y mecánico, añadiendo un grado de libertad más al propio diseño.

10

15

En caso de aplicación en propulsores y neutralizadores espaciales, la invención prevé igualmente la utilización de una cámara de ionización con una sección de entrada y de salida mucho más pequeña que la sección de la propia cámara para producir una sobrepresión por efecto Venturi. Dicha sobrepresión permite el funcionamiento del plasma con bajos regímenes de alimentación de gas e incluso bajar el potencial de cátodo necesario para el mantenimiento del plasma. Las paredes de la cámara deben ser aislantes eléctricamente o estar recubiertas de material aislante para evitar la neutralización (y por tanto pérdida) de electrones e iones.

20

25

A partir de estas dos características, es posible desarrollar los siguientes tipos de cátodos:

- cátodo con emisor plano y campo magnético para funcionamiento en plasma sin calefactor en variante de entrada de gas lateral.

30

- cátodo con emisor plano y campo magnético para funcionamiento en plasma sin calefactor en variante de entrada de gas inferior-central.
- cátodo con emisor cilíndrico y campo magnético para funcionamiento en plasma sin calefactor en variante de entrada de gas inferior-central y con electrodo auxiliar

“keeper” lateral.

- 5 • cátodo con emisor cilíndrico y campo magnético para funcionamiento en plasma sin calefactor en variante de entrada de gas lateral y con electrodo auxiliar “keeper” lateral.
- cátodo de emisor cilíndrico sin campo magnético para funcionamiento en plasma en variante de entrada de gas lateral y con electrodo auxiliar “keeper” lateral.
- 10 • cátodo con emisor cilíndrico hueco sin campo magnético para funcionamiento en plasma en variante de entrada de gas central y con electrodo auxiliar “keeper” superior.
- cátodo con emisor cilíndrico hueco sin campo magnético para funcionamiento en plasma en variante de entrada de gas central y con electrodo auxiliar “keeper” lateral.
- 15 • cátodo con emisor cilíndrico hueco sin campo magnético para funcionamiento en plasma en variante de entrada de gas por orificios inferiores en la base de sujeción del emisor y con electrodo auxiliar “keeper” lateral.
- 20 • cátodo con emisor cilíndrico hueco sin campo magnético para funcionamiento en plasma en variante de entrada de gas central y con doble electrodo auxiliar “keeper” (central y lateral).
- 25 • cátodo de emisor cilíndrico hueco sin campo magnético para funcionamiento en vacío y con doble electrodo auxiliar “keeper” (central y lateral).
- cátodo basado en depositar el material C12A7:e- “electride” sobre un filamento de W, Ta, Mo, utilizando señales pulsadas tanto para calefactar el filamento como para establecer su potencial respecto a la referencia de masa (cero potencial) que siempre será negativo. Incorporación de una rejilla polarizada formando parte del cátodo para el control de la intensidad del haz de electrones emitido.
- 30

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

5 Para complementar la descripción que seguidamente se va a realizar y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características del invento, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica del mismo, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de planos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

10 En las Figuras 1.1 y 1.2 se muestra la estructura del encapsulamiento de los imanes de los cátodos de los tipos 1 y 2.

La Figura 2 representa el esquema del cátodo tipo 1 con emisor plano y campo magnético para funcionamiento en plasma sin calefactor, en su variante de entrada de gas lateral.

15 En la Figura 3 se representa el esquema del cátodo tipo 2 con emisor plano y campo magnético para funcionamiento con plasma sin calefactor, en su variante de entrada de gas central.

20 La Figura 4 muestra la estructura del encapsulamiento de los imanes de los cátodos tipo 3 y 4.

25 En la Figura 5 se ilustra la arquitectura y componentes del diseño del cátodo tipo 3 con emisor cilíndrico y campo magnético para funcionamiento en plasma sin calefactor en variante de entrada de gas inferior.

La Figura 6 muestra la arquitectura y componentes del diseño del cátodo tipo 4 con emisor cilíndrico y campo magnético para funcionamiento en plasma sin calefactor en variante de entrada de gas lateral.

30 En la Figura 7 se muestra la configuración de un cátodo tipo 5 de emisor cilíndrico sin campo magnético para funcionamiento en plasma en variante de entrada de gas lateral y con electrodo auxiliar "keeper" lateral.

En la Figura 8 se muestra la primera de las configuraciones de electrodo emisor cilíndrico hueco, en concreto el tipo de cátodo tipo 6 con emisor cilíndrico hueco sin campo magnético para funcionamiento en plasma en variante de entrada de gas central y con electrodo auxiliar “keeper” superior.

5

En la Figura 9.1 se ilustra el cátodo tipo 7 de emisor cilíndrico hueco sin campo magnético para funcionamiento en plasma en variante de entrada de gas central y con electrodo auxiliar “keeper” lateral.

10 La Figura 9.2 ilustra un dispositivo similar al anterior con la variante de la salida de gas, que en este caso tiene lugar a través de unos orificios situados en la base de sujeción del emisor, en lugar de a través del orificio superior central del emisor.

15 En la Figura 10 se representa el esquema de la configuración de un cátodo tipo 8 de emisor cilíndrico hueco sin campo magnético para funcionamiento en plasma en variante de entrada de gas lateral y con doble electrodo auxiliar “keeper” (central y lateral).

20 En la Figura 11 se muestra el esquema de un cátodo tipo 9 de emisor cilíndrico hueco sin campo magnético para funcionamiento en vacío y con doble electrodo auxiliar “keeper” (central y lateral).

En la Figura 12 se representa el esquema de un dispositivo intensificador de corriente para ser acoplado encima de cualquier dispositivo generador de electrones.

25 En la Figura 13.1 se representa el esquema de un cátodo basado en un filamento recubierto con material C12A7:e- electrídico con las técnicas descritas, especial mediante spray o nebulizador.

30 En la Figura 13.2 se representa el cátodo anterior integrado con una rejilla de control para modular el haz de electrones emitido mediante una fuente de corriente continua variable (42).

En la Figura 14.a se detalla la estructura de un electrolizador PEM con el cátodo basado en C12A7:e electrídico mientras que en la Figura 14.b se muestra un electrolizador AEM,

igualmente con el cátodo basado en C12A7:e electríde.

En la Figura 15 se detalla la estructura de una pila de combustible PEM con el cátodo basado en C12A7:e electríde.

5

En la Figura 16 se detalla la estructura de un electrolizador de óxidos sólidos SOEC de alta temperatura con el cátodo basado en C12A7:e electríde utilizando una membrana cerámica de conducción de protones H<sup>+</sup>.

10 En la Figura 17 se detalla la estructura de una pila de combustible de óxidos sólidos SOFC de alta temperatura con el cátodo y ánodo basados en C12A7:e “electríde” y una membrana cerámica de conducción de protones H<sup>+</sup>.

15 En las Figura 18.1 y 18.2 se detalla un esquema que describe la deposición del electríde a partir de la “solución de electríde” descrita en la presente invención mediante la técnica de spray o nebulización, asistida o no por alta tensión.

En la Figura 19 se ilustra el procedimiento de mejora o post tratamiento de forma “forzada”.

20

## **DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LOS DIBUJOS.**

En las figuras anteriormente descritas se han utilizado las siguientes referencias:

25

1. Orificio exterior de la cámara de ionización
2. Cámara de ionización
3. Paredes de la cámara de ionización de material aislante resistente a la temperatura.
4. Base de la cámara de ionización.
- 30 5. Electrodo emisor de electrones (C12A7:e electríde)
6. Electrodo auxiliar (INOX, Mo, Ta, o grafito)
7. Junta/arandela aislante entre los electrodos emisor y auxiliar
8. Imán anular externo (Samario-Cobalto)
9. Imán cilíndrico interno (Samario-Cobalto)

10. Anillo separador de imanes de material no ferromagnético
11. Imán superior (Samaro Cobalto)
12. Imán inferior (Samaro Cobalto)
13. Contenedor de imanes y cierre de campo con material ferromagnético resistente a temperatura.
- 5 14. Base del electrodo emisor y cerramiento externo de imanes y disipador
15. Tubo de entrada de gas (INOX)
16. Orificio de salida de gas
17. Conector de la señal del electrodo emisor (Mo, Ta, o grafito)
- 10 18. Conector de la señal del electrodo auxiliar (Mo, Ta, o grafito)
19. Paredes del electrodo auxiliar (Al, Mo, Ta, o grafito)
20. Tubo aislante del conector de la señal del electrodo emisor
21. Tubo aislante del conector de señal del electrodo auxiliar
22. Disipador térmico
- 15 23. Base de sujeción del electrodo emisor
24. Estructura aislante entre electrodos emisor y auxiliar
25. Tubo aislante de salida
26. Tubo aislante del electrodo emisor
27. Arandela aislante superior
- 20 28. Arandela aislante inferior
29. Capa aislante del electrodo auxiliar (pasta/pintura aislante)
30. Tubo aislante del tubo de entrada de gas
31. Base de sujeción del electrodo emisor (Mo, Ta o grafito)
32. Tubo aislante de la base de sujeción del electrodo emisor
- 25 33. Electrodo auxiliar interno (Mo, Ta o grafito)
34. Conector de señal del electrodo auxiliar interno (Mo, Ta o grafito)
35. Tubo aislante del conector de señal del electrodo auxiliar interno
36. Filamento de W, Ta, Mo recubierto de electríd y con tratamiento posterior.
37. Soporte aislante
- 30 38. Resistencia de control de calentamiento del filamento
- 39a. Fuente de alimentación pulsada (onda cuadrada) flotante para alimentación del filamento (calentamiento).
- 39b. Fuente de alimentación pulsada (onda cuadrada) para polarización del filamento negativo respecto a masa y con posibilidad de offset.

- 40. Cuerpo completo de cátodo con rejilla aislante.
- 41. Rejilla (Ta, Mo)
- 42. Fuente de control de potencial de rejilla
- 43. Resistencia de control de corriente de rejilla
- 5 44. Cátodo de electrolizador PEM/AEM y de pila PEM
- 45. Substrato (GDL)
- 46.(a,b) Membrana PEM (46.a) y membrana AEM (46.b)
- 47. Ánodo de electrolizador PEM/AEM y de pila PEM
- 48. C12A7:e- electríde depositado en substrato por diversas técnicas
- 10 49. Electrodo cátodo electrolizador/pila SOEC, SOFC
- 50. C12A7:e- electríde sólido (no depositado)
- 51. Membrana cerámica fina (depositada) o sólida de conducción de protones
- 52. Cátodo electrolizador SOEC y pila SOFC
- 53. Ánodo de electrolizador SOEC y pila SOFC
- 15 54. Control de spray o nebulizador
- 55. Spray o nebulizador con disolución con C12A7:e electríde
- 56. Substrato a depositar el material C12A7:e electríde
- 57. Fuente de alta tensión (10 a 20 KV)
- 58. Material C12A7:e- electríde, sólido o depositado en un substrato, a tratar en post
- 20 proceso
- 59. Cable (Mo, Ta, W) de conexión activo. Conectado a una pieza de grafito en contacto con el material C12A7:e- electríde. Se conectará a los pulsos negativos o DC negativo.
- 60. Cable (Mo, Ta, W) de conexión a masa (masa de la cámara). Todos los crisoles están a masa.
- 25 61. Tubo aislante de alúmina para cable activo (59) y masa (60)
- 62, Crisol de grafito interior
- 63. Crisol de grafito exterior
- 64. Pieza de grafito para en contacto con C12A7:e- electríde y con el cable activo (59)
- 65. Tapas de grafito de los crisoles de grafito
- 30 66. Aislantes de alúmina pura
- 67. Soporte de grafito con contacto con cable (60) con conexión a masa.

En las Figuras 1.1 y 1.2 se muestra la estructura del encapsulamiento de los imanes de los cátodos de los tipos 1 y 2. En ellos, el imán cilíndrico interno (9) se sitúa en el centro del

anillo separador de imanes (10) y el imán anular externo (8) en el exterior de ese anillo separador, y sus polos norte-sur se orientan de modo que los sentidos del campo magnético sean los que se muestran en las figuras 1a o 1b. El conjunto de estas tres piezas se inserta en una pieza de acero inoxidable ferromagnético (tipo AISI 446 o similar) que contiene el conjunto de imanes y cierra su campo magnético para que se limite a la zona inmediatamente superior a los imanes, y para no provocar interacciones magnéticas en el resto de la estructura del cátodo y de los dispositivos circundantes.

La Figura 2 representa el esquema del cátodo tipo 1 con emisor plano y campo magnético para funcionamiento en plasma sin calefactor, en su variante de entrada de gas lateral. La parte del electrodo auxiliar keeper (6) situada por encima del electrodo emisor (5) mantiene la mayor parte de su superficie aislada eléctricamente al estar cubierta por la pieza aislante (7) de modo que solo se expone a la corriente de electrones emitidos una corona central de dicho "keeper" de unos pocos milímetros o décimas de milímetro. Igualmente se encuentra cubierta por la pieza aislante (4) la superficie superior de dicho "keeper", que se encuentra de esta manera también aislada eléctricamente. El conjunto de ambos aislamientos reduce considerablemente la corriente absorbida por el "keeper" respecto a la emitida por el cátodo. Asimismo, el espesor del "keeper" debe ser lo mínimo posible (menor que 1 milímetro e idealmente de cientos de nano metros o una micra si se deposita sobre el aislante con las técnicas de deposición de metales por evaporación, pulverización catódica, PLD, etc). El diseño de este cátodo , además, independiza el tamaño del orificio de salida del dispositivo del tamaño del orificio del "keeper" al situar por encima de este último una cámara de ionización construida de material aislante para que no extraiga electrones ni iones del gas que se ioniza en su interior, y con una sección perpendicular al flujo de gas mucho más grande en relación al orificio de entrada y salida del gas, lo que ocasionará una sobrepresión de gas en dicha cámara (efecto Venturi) que favorece la creación de plasma con bajos regímenes de flujo de gas (medido en sccm, menos de 2 sccm). Los imanes utilizados serán de samario cobalto para soportar las temperaturas en torno a los 350 °C que se alcanzan en el cátodo cuando se opera en ambiente de plasma sin llegar a la temperatura de Curie y perder eficiencia. Por otra parte, el campo magnético creado por ese conjunto de imanes es perpendicular en una corona circular correspondiente al espacio entre imanes al campo eléctrico creado entre el cátodo y el "keeper" con lo que la fuerza de Lorentz es máxima, quedando los electrones confinados en dicha zona, o al menos con trayectorias más largas de forma helicoidal con un tiempo de permanencia superior al de trayectorias rectas,

creando una zona de alta densidad de carga de electrones que, colisionando con los átomos (o moléculas) del gas en cuestión, provocan un alto grado de ionización.

5 En la Figura 3 se representa el esquema del cátodo tipo 2 con emisor plano y campo magnético para funcionamiento con plasma sin calefactor, en su variante de entrada de gas central. Como se indicaba anteriormente, se trata de una variante del cátodo anterior en la que solo se modifica. Las indicaciones y comentarios relativos al aislamiento eléctrico del electrodo auxiliar “keeper” descritos para el diseño tipo 1 de la figura 2 son comunes para esta variante mostrada en la figura 3. Así mismo son aplicables las indicaciones y  
10 comentarios relativos a la cámara de ionización con paredes aisladas eléctricamente y los relativos al comportamiento asociado al campo magnético generado por el conjunto de imanes.

La Figura 4 muestra la estructura del encapsulamiento de los imanes de los cátodos tipo 3 y  
15 4. Los imanes anulares superior (6) e inferior (7) se insertan y se sitúan en las posiciones que se indican en la figura 4 dentro de la pieza de acero inoxidable ferromagnética (tipo AISI 446 o similar) que actúa simultáneamente como elemento contenedor de imanes y cierre de campo (13) y como elemento electrodo auxiliar “keeper” (6). La orientación de los polos norte-sur de estos imanes se enfrentan entre sí de modo que el sentido del campo  
20 magnético sea alguno de los que se muestran en la figura 4. El conjunto de estas tres piezas cierra el campo magnético en el interior del elemento 6+13 e impide que se provoquen interacciones magnéticas el resto de la estructura del cátodo y de los dispositivos circundantes. Es muy conveniente aplicar una capa fina de aislante eléctrico a las paredes interiores del conjunto que conforman la cámara de ionización con el objetivo de disminuir el  
25 retorno hacia masa de los electrones emitidos desde el cátodo emisor y los generados por la ionización del gas.

En la Figura 5 se ilustra la arquitectura y componentes del diseño del cátodo tipo 3 con emisor cilíndrico y campo magnético para funcionamiento en plasma sin calefactor en  
30 variante de entrada de gas inferior. El campo eléctrico entre el electrodo emisor y el electrodo auxiliar “keeper”, que determina la dirección del campo eléctrico, es perpendicular al campo magnético generado por los imanes que se muestra en la figura 4. De este modo, los electrones trazarán una trayectoria helicoidal que aumentará el tiempo de permanencia en la cámara de ionización y por tanto la probabilidad de colisión con los neutros del gas que

se inyecta por el tubo de entrada de gas y su consecuente ionización acompañada de la emisión de electrones.

5 La Figura 6 muestra la arquitectura y componentes del diseño del cátodo tipo 4 con emisor cilíndrico y campo magnético para funcionamiento en plasma sin calefactor en variante de entrada de gas lateral. Al igual que la configuración anterior de la figura 5, el campo eléctrico entre el electrodo emisor y el auxiliar “keeper” es perpendicular al campo magnético generado por los imanes que se muestra en la figura 4. La trayectoria helicoidal que  
10 experimentarían los electrones emitidos aumentará el tiempo de permanencia en la cámara de ionización y por tanto el grado de ionización del gas y su correspondiente generación adicional de electrones.

En la Figura 7 se muestra la configuración de un cátodo tipo 5 de emisor cilíndrico sin campo magnético para funcionamiento en plasma en variante de entrada de gas lateral y  
15 con electrodo auxiliar “keeper” lateral. Se trata de una simplificación de la arquitectura del cátodo anterior mostrado en la figura 6, en donde se ha prescindido de los imanes y de los efectos del campo magnético que generan, pensado para aplicaciones en las que el tamaño y la masa del cátodo sean más determinantes que la ganancia de corriente que pueda producirse a través del mayor tiempo de permanencia de los electrones en las zonas de  
20 ionización del gas.

En la Figura 8 se muestra la primera de las configuraciones de electrodo emisor cilíndrico hueco, en concreto el tipo de cátodo tipo 6 con emisor cilíndrico hueco sin campo magnético para funcionamiento en plasma en variante de entrada de gas central y con electrodo  
25 auxiliar “keeper” superior. Esta configuración es la más habitual en los diseños tradicionales de los cátodos huecos, aunque la configuración que se recoge en esta invención tiene sus propias características específicas diferenciales. El cilindro hueco del electrodo emisor no se inserta en un cilindro hueco de grafito ni otro material conductor, sino que se rodea de una fina capa aislante que lo aísla eléctricamente del “keeper” evitando pérdidas de iones y  
30 electrones por neutralización en las paredes. También difiere de otros diseños tradicionales de cátodos huecos en que no se incorpora ningún elemento calefactor ya que el dispositivo arranca la emisión desde temperatura ambiente gracias al efecto del mecanismo de acoplo de carga mediante pulsos entre el “keeper” y la corriente de emisión con el que opera.

En la Figura 9.1 se ilustra el cátodo tipo 7 de emisor cilíndrico hueco sin campo magnético para funcionamiento en plasma en variante de entrada de gas central y con electrodo auxiliar “keeper” lateral, que es una configuración similar a la anterior pero sin la capa aislante entre el electrodo emisor y las paredes laterales del electrodo auxiliar keeper, lo que  
5 aumenta la superficie de emisión del electrodo emisor y por tanto la densidad de corriente generada respecto a la configuración del cátodo tipo 6 de la figura 8. Además, incorpora como elemento adicional un cerramiento superior que conforma una cámara de ionización que incrementa la presión relativa del gas al tener una sección perpendicular al flujo mucho mayor que los orificios de entrada y salida (Efecto Venturi) realizada o recubierta con  
10 material aislante eléctricamente que evita la captura de electrones por parte de dicho elemento.

La Figura 9.2 ilustra un dispositivo similar al anterior con la variante de la salida de gas, que en este caso tiene lugar a través de unos orificios situados en la base de sujeción del  
15 emisor, en lugar de a través del orificio superior central del emisor.

En la Figura 10 se representa el esquema de la configuración de un cátodo tipo 8 de emisor cilíndrico hueco sin campo magnético para funcionamiento en plasma en variante de entrada de gas lateral y con doble electrodo auxiliar “keeper” (central y lateral), que es una evolución  
20 del cátodo anterior en el que se inyecta el gas lateralmente a la altura de la cámara de ionización para poder aprovechar la parte interna del cilindro emisor hueco como superficie adicional de emisión de electrones mediante un segundo electrodo auxiliar enfrentado al electrodo emisor por su cara interior que se polariza del mismo modo que el electrodo auxiliar lateral.

25 En la Figura 11 se muestra el esquema de un cátodo tipo 9 de emisor cilíndrico hueco sin campo magnético para funcionamiento en vacío y con doble electrodo auxiliar “keeper” (central y lateral). Este dispositivo se utiliza para sistemas que requieran de emisión termoiónica en vacío sin inyección de gas y permite su integración en motores (“thrusters”) existentes que necesiten de neutralización y equipen cátodos huecos tradicionales, permitiendo maximizar la superficie de emisión que se puede obtener con las mismas  
30 dimensiones del cátodo hueco tradicional al que sustituye.

En la Figura 12 se representa el esquema de un dispositivo intensificador de corriente para

ser acoplado encima de cualquier dispositivo generador de electrones. El campo magnético que genera aumenta el tiempo de permanencia de los electrones emitidos por el dispositivo al que se acopla, al generar trayectorias helicoidales, aumentando así el grado de ionización del gas que se inyecta por su lateral.

5

En la Figura 13.1 se representa el esquema de un cátodo basado en un filamento recubierto con material C12A7:e- electríde con las técnicas descritas, especial mediante spray o nebulizador. La innovación se presenta en la forma de recubrimiento y tratamiento posterior y, sobre todo como en el resto de los casos, en la forma de polarización pulsada y negativa respecto a masa (fuente 39.b). En este caso, además, el filamento se calienta con una fuente igualmente pulsada, en este caso flotante, conectada entre los extremos del filamento y una resistencia de control (limitación de corriente). El calentamiento pulsado ofrece un comportamiento excelente, tanto en emisión como en estabilidad. La combinación de calentamiento pulsado con polarización pulsada es la mejor combinación posible. Ambas señales están sincronizadas (ondas cuadradas). En este caso particular, filamento, el tratamiento posterior a la deposición del material C12A7:e- "electríde" se realiza directamente con el dispositivo ya realizado, durante las primeras rampas de calentamiento y emisión. Es conveniente emplear al menos dos horas iniciales para este tratamiento, idealmente 8 horas, a temperaturas no superiores a los 900°C, o más idealmente 850°C.

20

En la Figura 13.2 se representa el cátodo anterior integrado con una rejilla de control para modular el haz de electrones emitido mediante una fuente de corriente continua variable (42).

25 En la Figura 14.a se detalla la estructura de un electrolizador PEM en el que se conducen protones ( $H^+$ ) desde el ánodo al cátodo. En la Figura 14.b se utiliza una membrana AEM por la que se conducen iones  $OH^-$  desde el cátodo al ánodo. En ambos casos, el cátodo está basado en C12A7:e electríde. En este caso el electríde se deposita sobre una GDL (Gas Diffusion Layer) convencional o equivalentes como fibras de carbono de alta conductividad, 30 fibras y nanotubos de carbono o fibras activas de carbono. La deposición es principalmente mediante la técnica de spray o nebulización de la solución de electríde descrita en la presente invención, asistido o no con alta tensión. Se pueden utilizar procedimientos tradicionales como PLD, pulverización catódica pulsada, PVD, etc. Posteriormente se aplican los tratamientos de reducción forzada descritos y se ensambla como si fuera el

cátodo original, incluyendo el electrodo correspondiente. Si no se aplicaran los procedimientos de reducción (especialmente forzada) posteriores a la deposición del electríde en la membrana de fibra de carbono, las prestaciones serían mucho menores por lo que se considera, en este caso, un punto clave de la invención. La membrana de  
5 separación cátodo-ánodo es de conductividad protónica de baja temperatura (tipo "Nafion") o de conductividad alcalina de grupos  $\text{OH}^-$  (tipo "Fumapem").

En la Figura 15 se detalla la estructura de una pila de combustible PEM (conducción de protones  $\text{H}^+$  desde el ánodo al cátodo) con el cátodo basado en C12A7:e electríde. En este  
10 caso el electríde se deposita sobre una GDL (Gas Diffusion Layer) convencional o equivalentes como fibras de carbono de alta conductividad, fibras y nanotubos de carbono o fibras activas de carbono. La deposición es principalmente mediante la técnica de spray o nebulización de la solución de electríde descrita en la presente invención, asistido o no con alta tensión. Se pueden utilizar procedimientos tradicionales como PLD, pulverización  
15 catódica pulsada, PVD, etc pero la deposición por spray es claramente superior. Al igual que con los electrolizadores, es fundamental el tratamiento posterior de reducción forzada, incluyendo al propio substrato en dicho proceso, como el caso anterior.

En la Figura 16 se detalla la estructura de un electrolizador de óxidos sólidos SOEC de alta  
20 temperatura con el cátodo basado en C12A7:e electríde. En este caso el electríde se deposita masivamente sobre fibras de carbono de alta conductividad, fibras y nanotubos de carbono o fibras activas de carbono. La deposición es principalmente mediante la técnica de spray o nebulización de la solución de electríde descrita en la presente invención, asistido o no con alta tensión. Se pueden utilizar procedimientos tradicionales como PLD,  
25 pulverización catódica pulsada, PVD, etc aunque la deposición no es tan masiva y, por tanto, más pobre en cantidad de material, como con spray. Posteriormente se aplican los tratamientos de reducción forzada incluyendo el substrato en dicho proceso y se ensambla como si fuera el cátodo original incluyendo el electrodo correspondiente. La membrana, en este caso, es cerámica de conductividad protónica ( $\text{H}^+$ ) basada en  $\text{BaZrO}_3$  o bien de iones  
30 de oxígeno ( $\text{O}^{2-}$ ) basada en YSZ (Yttria Stabilized Zirconia). En este caso se opta por la protónica ( $\text{BaZrO}_3$ ) debido a sus mejores prestaciones.

En la Figura 17 se detalla la estructura de una pila de combustible de óxidos sólidos SOFC de alta temperatura con el ánodo basado en C12A7:e "electríde" para producir la

descomposición de combustibles como el  $\text{NH}_3$  o el  $\text{CH}_4$  a alta temperatura, donde el material funciona como un catalizador excelente para la disociación de dichos compuestos. A su vez, se añade al cátodo de la pila para facilitar la cesión de electrones a los iones  $\text{H}^+$  que llegan a través de la membrana. Es decir, en este caso el electríde se utiliza tanto en el

5 ánodo para la descomposición de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  en combinación con los catalizadores habituales del ánodo (Pt, Ni entre otros) como en el cátodo para su función habitual de cesión de electrones. En este caso el “electríde” se deposita masivamente sobre fibras de carbono de alta conductividad, fibras y nanotubos de carbono o fibras activas de carbono. La deposición es principalmente mediante la técnica de spray o nebulización de la solución de

10 electríde descrita en la presente invención, asistido o no con alta tensión. Se pueden utilizar procedimientos tradicionales como PLD, pulverización catódica pulsada, PVD, etc aunque la deposición no es tan masiva y, por tanto, más pobre en cantidad de material, como con spray. Posteriormente se aplican los tratamientos de reducción forzada incluyendo el substrato en dicho proceso y se ensambla como si fuera el cátodo original incluyendo el

15 electrodo correspondiente. La membrana, en este caso, es cerámica con especial conductividad protónica ( $\text{H}^+$ ) basada en  $\text{BaZrO}_3$ . Se prefiere dicha membrana sobre la de iones oxígeno debido a que de esta forma se evita la formación de  $\text{NO}_x$  al no entrar en contacto el agua en el cátodo con iones activos de Nitrógeno en el ánodo, resultado de la descomposición del  $\text{NH}_3$ .

20

En las Figura 18.1 y 18.2 se detalla un esquema que describe la deposición del electríde a partir de la “solución de electríde” descrita en la presente invención mediante la técnica de spray o nebulización, asistida o no por alta tensión. El nebulizador puede ser convencional o tipo jeringa controlada de forma que, a través del controlador, se depositen cantidades

25 precisas de material por  $\text{cm}^2$ , además de garantizar la homogeneidad. A su vez, el sistema porta-nebulizador puede disponer de un dispositivo de control numérico de posición X-Y de forma que se pueda depositar el electríde en substratos grandes manteniendo la homogeneidad. Por último, la polarización de alta tensión entre la salida (metálica) del nebulizador y el substrato, permite cargar electrostáticamente las partículas y producir un

30 mejor efecto de difusión manteniendo la homogeneidad. Posteriormente se aplican los tratamientos de alta activación y se ensambla como si fuera el cátodo original incluyendo el electrodo correspondiente. La membrana es cerámica con especial conductividad protónica.

En la Figura 19 se ilustra el procedimiento de mejora o post tratamiento de forma “forzada”.

El material C12A7:e- a tratar (58), bien en forma sólida o bien depositado en un substrato, se aísla eléctricamente mediante piezas de alúmina pura (66) en un crisol (62) de grafito manteniendo solo el contacto con una pieza adicional (64) también de grafito que, a su vez, se conecta con un cable (59), normalmente de Mo, Ta o W. Este cable será el “activo” o pulsos negativos. El primer crisol de grafito (62), conteniendo el material, se introduce en un segundo crisol (63) también de grafito disponiendo los dos de sus tapas (65) respectivas, también de grafito. El cable activo (59) dispone de una funda aislante (61) realizada con un tubo de alúmina, para poder atravesar las tapas y todo el conjunto manteniendo el aislamiento. El conjunto de crisoles de apoya en una pieza de grafito (67), cuadrada o circular, a la que se realiza otra conexión con un cable (60) de los mismos materiales Mo, Ta o W, también aislado con un tubo de alúmina (61) para evitar posibles cortocircuitos no deseados. Los crisoles están en contacto eléctrico entre sí y con la base de grafito y su cable que se conectará a masa. El sistema para el tratamiento no forzado es el mismo, sin disponer de los cables y elementos de conexión utilizados en el caso forzado.

15

### **REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION**

Tal y como se ha dicho con anterioridad, la presente invención incorpora una serie de novedades en distintas fases de la construcción de los dispositivos finales, agrupados en los siguientes conceptos:

20

**1.- Procedimientos de mejora del material sintetizado C12A7:e- “electride”**, aplicados a las muestras finales sólidas de distintas formas (como discos o cilindros huecos) o a las deposiciones realizadas sobre substratos o soportes según el tipo de aplicación.

25

**2.- Diseño de distintas arquitecturas de cátodos para emisión de electrones** que aprovechan las características del material C12A7:e “electride”, los procedimientos de mejora del material (reducción forzada) y los procedimientos de polarización pulsada para la estabilización de la emisión definidos en la solicitud de invención previa P 202130778 de fecha 10 de agosto de 2021.

30

**3.- Utilización de substratos especiales y procedimientos para la deposición del material C12A7:e- “electride” en dichos substratos.**

La utilización de sustratos y soportes específicos para depositar el material en lugar de utilizarse de forma sólida tiene ventajas muy significativas en cuanto a resistencia a fracturas y roturas en condiciones de estrés mecánico y térmico, superando los inconvenientes de un material de naturaleza cerámica cuando se utiliza en piezas sólidas, especialmente en el ámbito aeroespacial (neutralizadores y propulsores). Además es necesario cuando se utiliza como cátodo de electrolizadores y pilas de combustible dado que los cátodos suelen fabricarse precisamente de fibras de carbono-grafito que contienen el catalizador, realizan la conexión eléctrica y permiten el intercambio de gases (conocidas como GDL o Gas Diffusion Layer).

10

### 1.- Procedimientos de mejora del material C12A7:e- “electride” a partir de su síntesis.

Una vez sintetizada la cerámica C12A7 y reducida a “electride” C12A7:e- por cualquiera de los procedimientos publicados, algunos de ellos recogidos en distintas patentes, se puede provocar una reducción máxima del material resultante mediante la adición de elementos con una entalpia de oxidación superior a las correspondientes de los elementos habitualmente empleados, esto es, Ca, C y Ti, como son el V (vanadio), Gd (Gadolinio), Sm (Samario), Ce (Cerio), Sr (Estroncio) y Ba (Bario). La adición de hidrógeno en el proceso de reducción mejora notablemente los resultados. Este procedimiento mejorado, que llamaremos “*reducción térmica simple*” se realiza sometiendo al material (tanto sólido como depositado, incluyendo el sustrato correspondiente) a un proceso entre 1150 y 1300 °C, mejor a 1250 °C, en un crisol de grafito, envuelto en láminas de grafito con una mezcla de grafito y un elemento reductor, siendo este elemento cualquiera de los anteriores en polvo (menor que 10 micras de grano) entre dichas láminas. La proporción en peso de grafito/elemento puede llegar a ser 50%/50%, mejor 75%/25%. El crisol anterior se introduce en un crisol adicional más grande, también de grafito, ambos con tapa. Es necesario hacer un alto vacío en el horno de forma previa ( $P < 10^{-5}$  Torr) pudiendo añadir Argón (Ar) para evitar una excesiva evaporación hasta una presión mayor que  $10^{-4}$  Torr y menor que  $10^{-3}$  Torr. El tiempo depende, fundamentalmente, de la temperatura. Para el rango 1150-1200°C al menos 10h y para el rango 1200-1300°C al menos 6 horas. La reducción puede estar asistida por hidrógeno, en la que, en lugar de utilizar solamente Ar, se utiliza una mezcla (midiendo en sccm o centímetros cúbicos por minuto de gas a través de controladores de flujo de masa de gas) al 50% de Ar y H<sub>2</sub>, o 75% Ar y 25% hidrógeno y hasta 90% Ar y 10% hidrógeno, manteniendo los niveles de presión de fondo anteriores. En este caso se

30

obtienen excelentes resultados incluso en el rango de temperaturas bajas que siempre son las más indicadas.

**Reducción forzada:** Consiste en una técnica innovadora para desplazar forzosamente la reacción de reducción que, en condiciones normales, dependerá de la temperatura, los elementos y compuestos reductores utilizados y del tiempo de reacción. La técnica consiste en añadir una polarización negativa a la muestra a reducir (mejora) tanto a nivel DC (continua) como pulsada, con objeto de “forzar” la emisión de iones negativos y/o electrones una vez se alcance la temperatura de activación que permita la sustitución de iones negativos por electrones suministrados por la conexión eléctrica, produciéndose el proceso deseado, esto es, la sustitución de iones oxígeno situados en el centro de las celdas por electrones que constituye la característica principal del “electride”. Dado que la polarización fuerza la reacción a partir de la temperatura de activación (entre 550°C y 950°C según el estado inicial de la cerámica, menor cuanto más parcialmente reducida esté), se consiguen reducciones excelentes a más bajas temperaturas y este hecho permite la utilización de una más amplia gama de sustratos (sobre todo a base de fibra de carbono, nanotubos de carbono, etc) que soportan perfectamente el margen bajo de temperaturas. En otras palabras, esta técnica permite bajar considerablemente la temperatura de reducción del material a un rango entre 550°C y 950°C pudiendo llegar a 1050°C o 1150°C si los sustratos lo permiten.

La muestra de C12A7:e- a tratar, sea una forma sólida o sea un sustrato con el material depositado, se aísla eléctricamente de los crisoles mediante la utilización de alúmina o cualquier material refractario no conductor que no se evapore ni tenga contaminaciones metálicas o alcalinas (idealmente alúmina pura) realizando una conexión con un cable (Mo, Ta, W, Pt) aislado también de los crisoles mediante tubos de alúmina (Fig. 19). En este caso los crisoles no contendrán las láminas de grafito que envuelven las muestras utilizadas en las reducciones térmicas, ni es necesario el polvo de grafito y el elemento reductor aunque si se utiliza hay que tener especial cuidado en no cortocircuitar la muestra con el crisol. El crisol mayor de grafito se apoya sobre una base también de grafito que se conecta con un cable (Mo, Ta, W, Pt). Ambos cables se conectan a través de un pasamuros de la cámara de vacío al exterior. El cable de la muestra será la señal activa (siempre negativa), mientras que el cable del crisol se conectará a masa o siempre más positivo que la señal activa (idealmente a masa, con potencial de referencia cero). La señal activa (en contacto con la

muestra a tratar) se conectará o bien al polo negativo una fuente de corriente continua mientras que la masa se conectará al polo positivo de dicha fuente que deberá ser, necesariamente, flotante (polos aislados de la masa), aplicando un voltaje entre 10 y 200 V (mejor 100 V) o bien a un generador de onda cuadrada de la misma amplitud (10 a 200 V, mejor 100 V) con una relación cíclica del 50%, pudiendo utilizarse otras según la corriente medida, en general menor relación con corrientes grandes y mayor relación con corrientes pequeñas. Los pulsos deben ser negativos respecto a masa. Una vez comprobado que no hay cortos (corriente cero a temperatura ambiente) se procede al inicio de la rampa de calentamiento, como en los casos anteriores, tanto con Ar solamente como con Ar e hidrógeno al 50%. Con este procedimiento, la temperatura máxima es 1150°C dado el riesgo de fusión del material, trabajando muy bien a una temperatura entre 550 de 1100°C y aún mejor entre 750°C y 950°C. El tiempo dependerá de la naturaleza de las muestras, con un mínimo de 2 horas. Se detectará corriente a partir de la temperatura en la que la emisión empieza a ser relevante. Un buen indicador de tratamiento completo es observar que no se incrementa de forma significativa la corriente en los últimos 30 a 60 minutos de observación o incluso si disminuye ligeramente. Podrán utilizarse temperaturas más bajas, 600, 700, 800 y 900°C cuando los substratos sean especialmente sensibles a la temperatura.

## 2.- Diseño de distintas arquitecturas de cátodos para emisión de electrones

El conjunto de cátodos que se recogen y describen en esta invención pueden agruparse por las combinaciones de las siguientes características de estos dispositivos:

- Forma del electrodo emisor: plano, cilíndrico hueco, cilíndrico.
- Utilización de campos magnéticos
- Ambiente de funcionamiento: vacío o gas ionizado (plasma).
- Tipo de calentamiento: con o sin calefactor.

Adoptando distintas variantes en función del lugar de entrada del gas para aquellos que trabajen en ambiente de plasma.

Atendiendo a esta clasificación, los 9 tipos de diseño de cátodos que se recogen en esta invención son los siguientes:

1. Cátodo con emisor plano y campo magnético para funcionamiento en plasma sin calefactor en variante de entrada de gas lateral (Figuras 1.1, 1.2 y 2).
2. Cátodo con emisor plano y campo magnético para funcionamiento en plasma sin calefactor en variante de entrada de gas central (Figura 3)
- 5 3. Cátodo con emisor cilíndrico y campo magnético para funcionamiento en plasma sin calefactor en variante de entrada de gas inferior (Figura 4 y 5)
4. Cátodo con emisor cilíndrico y campo magnético para funcionamiento en plasma sin calefactor en variante de entrada de gas lateral (Figura 4 y 6)
5. Cátodo de emisor cilíndrico sin campo magnético para funcionamiento en plasma en variante de entrada de gas lateral y con electrodo auxiliar “keeper” lateral (Figura 7)
- 10 6. Cátodo de emisor cilíndrico hueco sin campo magnético para funcionamiento en plasma en variante de entrada de gas central y con electrodo auxiliar “keeper” superior (Figura 8)
7. Cátodo de emisor cilíndrico hueco sin campo magnético para funcionamiento en plasma en variante de entrada de gas central y con electrodo auxiliar “keeper” lateral (Figura 9.1 y 9.2)
- 15 8. Cátodo de emisor cilíndrico hueco sin campo magnético para funcionamiento en plasma en variante de entrada de gas lateral y con doble electrodo auxiliar “keeper” (central y lateral) (Figura 10)
- 20 9. Cátodo de emisor cilíndrico hueco sin campo magnético para funcionamiento en vacío y con doble electrodo auxiliar “keeper” (central y lateral) (Figura 11)
10. Cátodo basado en depositar el material C12A7:e- sobre un filamento de W, Ta, Mo (Figuras 13.1 y 13.2) mediante las técnicas de spray con o sin potencial descritas a continuación.(Figuras 18.1 y 18.2)

25

Características	tipo de cátodo	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Electrodo emisor plano		Si	Si							
Electrodo emisor cilíndrico				Si	Si	Si				
Electrodo emisor cilíndrico hueco							Si	Si	Si	Si
Utilización de campo magnético		Si	Si	Si	Si					
Funcionamiento en vacío										Si
Funcionamiento con alimentación de gas		Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	
Entrada de gas lateral					Si	Si			Si	
Entrada de gas inferior central			Si				Si	Si		

Entrada de gas inferior lateral	Si		Si						
Electrodo auxiliar keeper superior	Si	Si				Si			
Electrodo auxiliar "keeper" lateral			Si	Si	Si		Si		
Electrodo auxiliar "keeper" doble (interior y lateral)								Si	Si
Equipado con calefactor (O = opcional pero no necesario)	O	O	O	O	O	O	O	O	O

Todos los cátodos que se recogen en esta invención pueden arrancan desde temperatura ambiente, sin necesidad de equipar ningún elemento calefactor, mediante la aplicación del mecanismo acoplo de carga mediante pulsos negativos entre material C12A7:e- electríde y el "keeper" salvando la superficie dieléctrica y sus inconvenientes ya descritos en la invención previa con número de solicitud: 202130778 de fecha 18.08.2021.

En los diseños anteriores se emplean formas sólidas del material sintetizado y mecanizado: cilindros huecos, discos o u cualquier otra forma del material sintetizado y mecanizado en dicha forma. En el caso de los cátodos basados en discos planos, dicho disco de material C12A7:e- sólido puede ser sustituido por un disco fino de fibra de carbono activada, incluyendo nano tubos de carbono o no en su composición, a la que se ha depositado el material C12A7:e- "electríde" con las técnicas descritas en el apartado siguiente y se ha sometido al procedimiento de mejora por reducción forzada (ideal) o reducción simple. Esta sustitución es muy importante dado que el material sólido (discos sólidos) tienen características cerámicas, esto es, rigidez y fragilidad, aspectos negativos para su utilización fiable en aplicaciones aeroespaciales donde los materiales tienen que soportar vibraciones, situaciones de estrés térmico y mecánico y otros factores que hacen desconfiar de materiales que puedan fracturarse, como de hecho ocurre. Al disponer de una fibra de carbono flexible, es imposible su rotura o fractura en cualquier condición extrema dado que no tienen que soportar tracciones y no son afectadas por vibraciones o estrés térmico. Aún en esas circunstancias, la fibra de carbono es, precisamente, uno de los materiales más fiables y resistentes conocidos pero resulta muy difícil y necesita mucha energía para que emita electrones. La combinación C12A7:e- "electríde" depositado en fibra de carbono es ideal para disponer de las características de emisión de electrones del material evitando sus puntos débiles como material cerámico.

Adicionalmente se presenta un cátodo basado en un filamento (W, Ta, Mo) recubierto con el material C12A7:e. especialmente indicado para emisión de electrones en vacío por

temperatura. En este caso la novedad reside en como recubrir el filamento con el material, según las técnicas descritas en el apartado siguiente y su tratamiento posterior con reducción forzada especial para este caso y, sobre todo, en la forma de excitación combinada pulsada y DC además de mantener el filamento siempre más negativo que la  
5 referencia de potencial cero (masa), técnica empleada en todos los cátodos emisores de electrones presentados (Figuras 13.1 y 13.2)

Por último, se presenta un dispositivo intensificador de corriente para ser acoplado encima de cualquier dispositivo generador de electrones. El campo magnético que genera aumenta  
10 el tiempo de permanencia de los electrones emitidos por el dispositivo al que se acopla, al generar trayectorias helicoidales, aumentando así el grado de ionización del gas que se inyecta por su lateral. El resultado es un mayor grado de ionización del gas y, por tanto, de electrones disponibles para su extracción en un haz hacia el ánodo (Fig. 12)

### 15 **3.- Utilización de substratos especiales y procedimientos para la deposición del material C12A7:e- “electride” en dichos substratos**

La utilización de substratos y soportes específicos para depositar el material en lugar de utilizarse de forma sólida tiene ventajas muy significativas en cuanto a resistencia a fracturas  
20 y roturas en condiciones de estrés mecánico y térmico, superando los inconvenientes de un material de naturaleza cerámica cuando se utiliza en piezas sólidas, especialmente en el ámbito aeroespacial (neutralizadores y propulsores). Además es necesario este formato cuando se utiliza como cátodo de electrolizadores y pilas de combustible dado que los cátodos suelen fabricarse precisamente de fibras de carbono-grafito que contienen el  
25 catalizador, realizan la conexión eléctrica y permiten el intercambio de gases (conocidas como GDL o “Gas Diffusion Layer”). Los substratos considerados se agrupan en los siguientes tipos:

30 Substratos basados en carbono: nanotubos de carbono, carbono activado, fibra de carbono convencional, grafito y todas sus formas.

Substratos metálicos como Ti, Mo, Ta, W y semiconductores como Si, Ge, SiC, GaAs.

Substratos de transición (aislante-semiconductor) según temperatura, especialmente Y2O3, YSZ ("Yttria stabilized Zirconia), V2O5, Ta2O5, TiO2, ZrO2, La2O3, SrTiO3, BaTiO3 y BaZrO3. Estos substratos pueden actuar como membrana separadora de cátodo y ánodo en el caso de electrolizadores y pilas de alta temperatura (SOEC y SOFC respectivamente).

5

Aislantes como Al2O3, HfO2, SiO2, MgO, AlN. En el caso de substratos no conductores y con ciertos semiconductores, es necesario habilitar una capa conductora entre el material y el substrato, idealmente Mo, Ta, Ti, W, mediante cualquier técnica de deposición, para la polarización del cátodo.

10

Las técnicas de deposición más conveniente son:

- Para película fina: PLD (Pulsed Laser Deposition), que es la más fiable en cuanto a la pureza del material depositado manteniendo la estequiometría de C12A7:e- "electride", pulverización catódica (sputtering) en régimen pulsado y nunca en DC (corriente continua) y evaporación térmica en horno de alto vacío ( $P < 10^{-5}$  Torr), a temperaturas superiores a 1250°C. No se describen las técnicas anteriores en la presente invención dado que no son objeto de patente salvo el hecho de identificar la técnica PLD como la más fiable.
- Capas gruesas de material y en substratos de carbono (fibras de carbono activo, nanotubos de carbono y todos sus derivados) (Figuras 18.1 y 18.2). Ideal para los dispositivos de emisión de electrones detallados anteriormente, sustituyendo la pieza sólida (disco o incluso tubos huecos) por láminas de fibra de carbono con gran cantidad de "electride" depositado. Es, tal como se ha descrito, necesario para electrolizadores y pilas de combustible. Las capas de materia se depositan mediante técnicas de spray simple (nebulizador) y electro spray, forzando una alta tensión (>10KV) entre el nebulizador controlado y el substrato, que permita una distribución más uniforme y controlada que solo por gravedad. Estas técnicas son conocidas y ampliamente empleadas. La innovación consiste en la elaboración de la suspensión ideal de "electride" para ser empleado mediante esta técnica y, sobre todo, su tratamiento posterior de reducción forzada. La suspensión a nebulizar consiste en una solución formada por: el material C12A7:e- "electride" pulverizado en partículas finas (entre 0,1 y 10 micras dependiendo de la necesidad de partículas finas o muy

15

20

25

30

finas), Titanio (Ti), también en partículas finas del orden de la micra, en una proporción respecto al “electride” de 1%, 1,5%, 2%, 3% en peso (mejor 1,5%) en granos comparables (mejor hasta 1 micra), bien mezclados (en molino de bolas o similar) utilizando como solvente metanol, etanol, propilenglicol o similares, nunca  
5 base agua o hidróxidos, con una proporción de solvente que permita la fluidez de la disolución a través del nebulizador o spray (idealmente, <25% en peso de soluto, esto es, el material C12A7:e en polvo mezclado con el Titanio).

En el caso de utilizar el material depositado en un substrato, por cualquier técnica, es  
10 necesario un post tratamiento térmico reductor (forzado o no, más conveniente forzado y especialmente forzado en caso de utilizar substratos de fibra de carbono) debido a la degradación sufrida por el material “electride” al ser molido en granos finos (se incrementa la relación de superficie dieléctrica en relación al material disponible cuanto más fina sea la molienda dado que cada partícula tiene su superficie aislada por dicho dieléctrico) . De esta  
15 forma es necesario regenerar el material lo máximo posible ya incorporado en el substrato, consiguiendo, además, una mejor integración, sobre todo desde el punto de vista de conductividad eléctrica, en los substratos conductores, especialmente los basados en fibra de carbono y grafito. Este tratamiento es fundamental para el correcto funcionamiento del material en las distintas configuraciones de cátodos.

20 Los tratamientos pueden ser específicos, incluyendo el substrato, para obtener el sistema final substrato-“electride” depositado, para después ser empleado en los distintos dispositivos (cátodos emisores para neutralizadores y propulsores, cátodos de electrolizadores y pilas de combustible) o bien realizar el tratamiento una vez montado el  
25 cátodo, como es el caso del cátodo emisor basado en un filamento recubierto de “electride” y eventualmente algunos de los cátodos para neutralizadores y propulsores. En ningún caso podrá realizarse una vez montados en los cátodos empleados en electrolizadores y pilas de combustible, especialmente de bajas temperaturas, dado que no habrá forma de realizar la reducción forzada sin dañar los sistemas, teniendo en cuenta las temperaturas empleadas  
30 (superiores a 650°C).

La utilización del material como catalizador para electrolizadores y pilas de combustible, el material C12A7:e- “electride” posee dos características que lo hacen ideal como cátodo en dichos dispositivos:

- Una baja función de trabajo que permite el intercambio de electrones en el sentido cátodo-iones con muy bajas energías, bajando el sobrepotencial de la interfaz cátodo-iones, fundamental para un buen rendimiento del electrodo
- 5 ○ Unas excelentes propiedades de adsorción del Hidrógeno y más aún en forma iónica  $H^+$  (protones) que permite mejorar la emisión mediante efecto de campo (Schottky).

#### 10 **4.- Nuevos electrolizadores y pilas de combustible PEM/AEM y de alta temperatura SOEC y SOFC.**

La aplicación del material C12A7:e- electríde a substratos conductores y no conductores detallada en los apartados anteriores, permite la realización de electrolizadores de baja temperatura PEM/AEM y pilas de baja temperatura PEM donde se utiliza el material como catalizador en sustitución de elementos caros y escasos como el Pt, Pd, Ir, Ru, etc en el cátodo de forma totalmente novedosa tal como se ha comentado en el estudio del estado de la técnica.

Dado que el material puede operar a altas temperaturas (hasta  $1150^{\circ}C$ ) también es ideal para cátodos de electrolizadores y pilas de combustible de óxidos de alta temperatura (SOEC y SOFC respectivamente) que trabajan entre  $500^{\circ}C$  y  $950^{\circ}C$  donde también se incorpora en el ánodo en el caso de las pilas SOFC donde el combustible es el amoníaco ( $NH_3$ ) o gas natural ( $CH_4$ ) o metanol/etanol. Esto es porque el electríde actúa como catalizador en la disociación de los compuestos anteriores, especialmente el amoníaco ( $NH_3$ ) con lo que se obtiene directamente el  $H_2$  que se emplea normalmente como combustible. En este caso la utilización del electríde en el ánodo se realiza de forma combinada con catalizadores habituales de ánodo encargados de la ionización del  $H_2$  generando protones  $H^+$ , siendo totalmente compatibles. La ventaja de estos dispositivos de alta temperatura, además de su rendimiento superior a los del tipo PEM/AEM, es que pueden trabajar con distintos combustibles ( $H_2$ ,  $NH_3$ , Metanol/Etanol, gas natural  $CH_4$ , etc) e incluso tienen tolerancia a impurezas y otros compuestos (como  $CO_2$ ) que envenenan (pasivan) los catalizadores del tipo Pt. Precisamente, a altas temperaturas, el material es emisor de electrones activo sin necesidad de ningún tipo de energía adicional, lo que permite bajar el sobrepotencial de electrodo que es uno de los parámetros de más incidencia en el rendimiento de los electrolizadores y pilas de combustible. El objetivo más relevante es la realización de pilas de combustible directas de amoníaco ( $NH_3$ ) así como de

CH<sub>4</sub>, metanol/etanol, de los que se extrae el Hidrógeno para su funcionamiento habitual con dicho combustible. Dado que en el caso de las pilas SOFC de alta temperatura se utilizará preferentemente las membranas de conducción protónica, nos referimos a ellas como SOFC-H. Las ventajas fundamentales de la utilización de membranas de conducción protónica son, por una parte, una mayor conductividad que con iones oxígeno (O<sup>=</sup>) y, sobre todo, la no formación de NO<sub>x</sub> (N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>) dado que el agua (vapor) está confinada en el cátodo lejos de los iones resultado de la disociación del NH<sub>3</sub> en el ánodo por lo que se evita la formación de dichos compuestos NO<sub>x</sub>. Si se utiliza una membrana de conducción de iones oxígeno, el agua (vapor) se forma en el ánodo junto a la disociación del NH<sub>3</sub>, formándose compuestos NO<sub>x</sub> irremediablemente.

#### Referencias utilizadas:

- [1] S. Kim and H. Hosono. *Philosophical Magazine*. Vol 32. N 19-21. 2596-2628. (2012).
- [2] Y. Toda, Y. Kubota, M. Hirano, H. Hirayama and H Hosono. *ACS nano* Vol 5. N 3. 1907-1914. (2011).
- [3] P V Ong, H Hosono, and P V. Sushko *J. Phys. Chem. C* **123** 6030 (2019).
- [4] J Fabian-Plaza, G Meiro, A Post, R Pérez-Casero, F J Palomares, P Tejedor, S Naghdi, A Várez, and G Sánchez-Arriaga *Acta Astronaut.* **177** 806 (2020).
- [5] M. Goebel and I. Katz. *Fundamentals of electric propulsion: Ion and Hall Thrusters.* JPL-NASA (2008).

**REIVINDICACIONES**

1<sup>a</sup>.- Procedimiento de mejora del material sintetizado C12A7:e- “electride”, que partiendo de una cerámica C12A7 sintetizada y reducida a “electride” C12A7:e- para la obtención de  
5 cátodos, se caracteriza por que la cerámica C12A7 sintetizada o la cerámica reducida a “electride” C12A7:e- se somete a una reducción forzada, en la que se sustituyen iones oxígeno por electrones mediante la polarización negativa del material a reducir en régimen DC o pulsado, respecto al masa o referencia de cero voltaje; habiéndose previsto que este proceso se pueda llevar sobre el material base recién sintetizado, el material molido, el  
10 material depositado en un sustrato incluyendo dicho sustrato o a un conjunto completo que incluya el material, el sustrato y a otros elementos constitutivos del cátodo.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento de mejora del material sintetizado C12A7:e- “electride”, según reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado por que consiste en llevar a cabo una bajada de la  
15 temperatura y/o tiempo de proceso respecto al proceso de reducción convencional (sustitución de iones oxígeno por electrones), reduciendo e integrando en el mismo proceso no solo el material sino el sustrato o un conjunto mayor que pueda ser sensible a la temperatura, bajada de temperatura que va desde el rango de 950°C a 1250°C hasta el rango 650°C a 950°C.

20 3<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicaciones 1<sup>a</sup> y 2<sup>a</sup>, caracterizado por que en el mismo se determina utilizar una señal pulsada en lugar de corriente continua (DC), siempre con polaridad negativa, para evitar inestabilidades y conseguir un funcionamiento estable y sin degradaciones de material., utilizándose un electrodo auxiliar (keeper) para facilitar el  
25 acoplamiento de carga.

4<sup>a</sup>.- Procedimientos de mejora del material sintetizado C12A7:e- “electride”, según reivindicaciones 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup> caracterizado por que en el mismo se emplea una cámara de  
30 ionización con una sección de entrada y de salida sensiblemente menor que la sección de la propia cámara para producir una sobrepresión por efecto Venturi, en donde el electrodo interacciona en un medio gaseoso o plasma, habiéndose previsto que en virtud de dicha sobrepresión el plasma funcione con bajos regímenes de alimentación de gas e incluso menor potencial de cátodo necesario para el mantenimiento del plasma, habiéndose previsto que las paredes de la cámara estén aisladas eléctricamente o recubiertas de material

aislante para evitar la neutralización de electrones e iones.

5 5ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª caracterizado por que en los substratos se deposita el material con diversas técnicas, preferentemente mediante el modo "spray" o nebulizado, con o sin asistencia de alta tensión para obtener la disolución a nebulizar formada por la base de material C12A7:e- "electride" y un disolvente no acuoso, incluyendo aditivos reductores.

10 6ª.- Procedimiento, según reivindicaciones 1ª, 2ª y 5ª, caracterizado por que se utilizan substratos del tipo fibra de carbono, activada o con aditivos de grafito y nano tubos de carbono así como materiales cerámicos a los que se deposita el material según la reivindicación 2ª y se trata posteriormente para su mejora según la reivindicación 1ª.

15 7ª.- Cátodo, según reivindicación 6ª, caracterizado por que se aplica en el sector aeroespacial.

20 8ª.- Cátodo, según reivindicación 6ª, caracterizado por que se aplica a electrolizadores y pilas de combustible, tanto de baja temperatura (tipo PEM o alcalinos) como de alta temperatura (SOEC y SOFC respectivamente), donde la GDL (Gas Diffusion Layer) que forma el cátodo, normalmente a base de carbono (fibra de carbono, papel de grafito y similares) y substratos cerámicos contiene material C12A7:e- "electride" depositado y tratado según las reivindicaciones 1ª, 2ª, 3ª y 4ª, en funciones de catalizador en dichos dispositivos.

25 9ª.- Cátodo, según reivindicaciones 6ª y 8ª, caracterizado por que se aplica en sistemas de depuración de agua basados en electrólisis.

30 10ª.- Cátodo, según reivindicación 8ª, caracterizado por que cuando se trata de cátodos empleados en electrolizadores y pilas de combustible, tanto de baja temperatura (tipo PEM o alcalinos) como de alta temperatura (SOEC y SOFC respectivamente), y en sistemas de depuración de agua basados en electrólisis, en el mismo se sustituyen metales nobles (Pt, Pd, Ir, Ru).

11ª.- Cátodo, según reivindicaciones 9ª y 10ª, caracterizado por que consiste en un cátodo

con emisor plano y campo magnético para funcionamiento en plasma sin calefactor en variante de entrada de gas lateral.

5 12<sup>a</sup>.- Cátodo, según reivindicaciones 9<sup>a</sup> y 10<sup>a</sup>, caracterizado por que consiste en un cátodo con emisor plano y campo magnético para funcionamiento en plasma sin calefactor en variante de entrada de gas inferior-central.

10 13<sup>a</sup>.- Cátodo, según reivindicaciones 9<sup>a</sup> y 10<sup>a</sup>, caracterizado por que consiste en un cátodo con emisor cilíndrico y campo magnético para funcionamiento en plasma sin calefactor en variante de entrada de gas inferior-central y con electrodo auxiliar “keeper” lateral.

15 14<sup>a</sup>.- Cátodo, según reivindicaciones 9<sup>a</sup> y 10<sup>a</sup>, caracterizado por que consiste en un cátodo con emisor cilíndrico y campo magnético para funcionamiento en plasma sin calefactor en variante de entrada de gas lateral y con electrodo auxiliar “keeper” lateral.

15<sup>a</sup>.- Cátodo, según reivindicaciones 9<sup>a</sup> y 10<sup>a</sup>, caracterizado por que consiste en un cátodo de emisor cilíndrico sin campo magnético para funcionamiento en plasma en variante de entrada de gas lateral y con electrodo auxiliar “keeper” lateral.

20 16<sup>a</sup>.- Cátodo, según reivindicaciones 9<sup>a</sup> y 10<sup>a</sup>, caracterizado por que consiste en un cátodo con emisor cilíndrico hueco sin campo magnético para funcionamiento en plasma en variante de entrada de gas central y con electrodo auxiliar “keeper” superior.

25 17<sup>a</sup>.- Cátodo, según reivindicaciones 9<sup>a</sup> y 10<sup>a</sup>, caracterizado por que consiste en un cátodo con emisor cilíndrico hueco sin campo magnético para funcionamiento en plasma en variante de entrada de gas central y con electrodo auxiliar “keeper” lateral.

30 18<sup>a</sup>.- Cátodo, según reivindicaciones 9<sup>a</sup> y 10<sup>a</sup>, caracterizado por que consiste en un cátodo con emisor cilíndrico hueco sin campo magnético para funcionamiento en plasma en variante de entrada de gas por orificios inferiores en la base de sujeción del emisor y con electrodo auxiliar “keeper” lateral.

19<sup>a</sup>.- Cátodo, según reivindicaciones 9<sup>a</sup> y 10<sup>a</sup>, caracterizado por que consiste en un cátodo con emisor cilíndrico hueco sin campo magnético para funcionamiento en plasma en

variante de entrada de gas central y con doble electrodo auxiliar "keeper" (central y lateral).

20<sup>a</sup>.- Cátodo, según reivindicaciones 9<sup>a</sup> y 10<sup>a</sup>, caracterizado por que consiste en un cátodo de emisor cilíndrico hueco sin campo magnético para funcionamiento en vacío y con doble electrodo auxiliar "keeper" (central y lateral).

21<sup>a</sup>.- Cátodo, según reivindicaciones 9<sup>a</sup> y 10<sup>a</sup>, caracterizado por que consiste en un cátodo basado en depositar el material C12A7:e- "electride" sobre un filamento de W, Ta, Mo, utilizando señales pulsadas tanto para calefactar el filamento como para establecer su potencial respecto a la referencia de masa (cero potencial) que siempre será negativo. Incorporación de una rejilla polarizada formando parte del cátodo para el control de la intensidad del haz de electrones emitido.

22<sup>a</sup>.- Ánodo, según las reivindicación 6<sup>a</sup> y 8<sup>a</sup>, en el caso de las pilas SOFC-H (alta temperatura con membrana de conducción protónica) donde se emplea el C12A7:e-electride como catalizador para la disociación del combustible cuando éste no es Hidrógeno, especialmente el amoniaco (NH<sub>3</sub>) así como el gas natural (CH<sub>4</sub>) y metanol/etanol, obteniendo el Hidrógeno a partir de dicho combustible en la propia pila.

23<sup>a</sup>.- Ánodo, según la reivindicación 22<sup>a</sup>, para pila de combustible directa de NH<sub>3</sub> sin producción de NO<sub>x</sub> siendo del tipo SOFC-H (alta temperatura con membrana de conducción protónica).

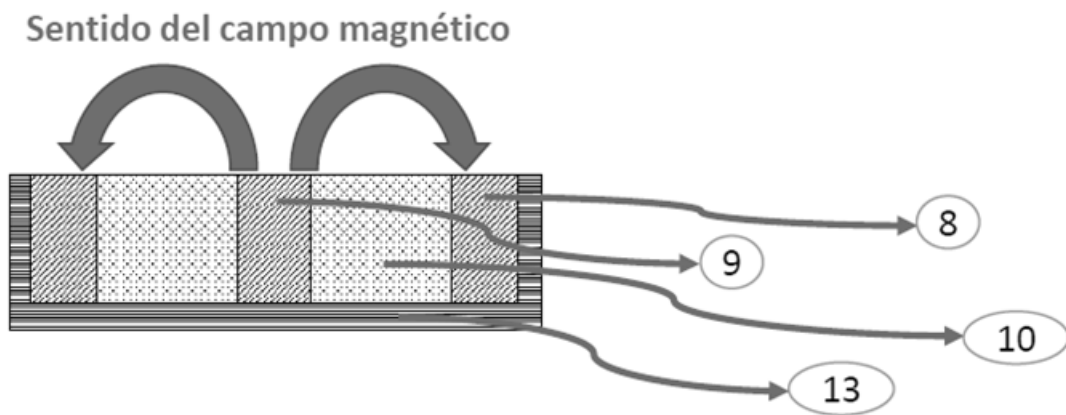


Figura 1.2

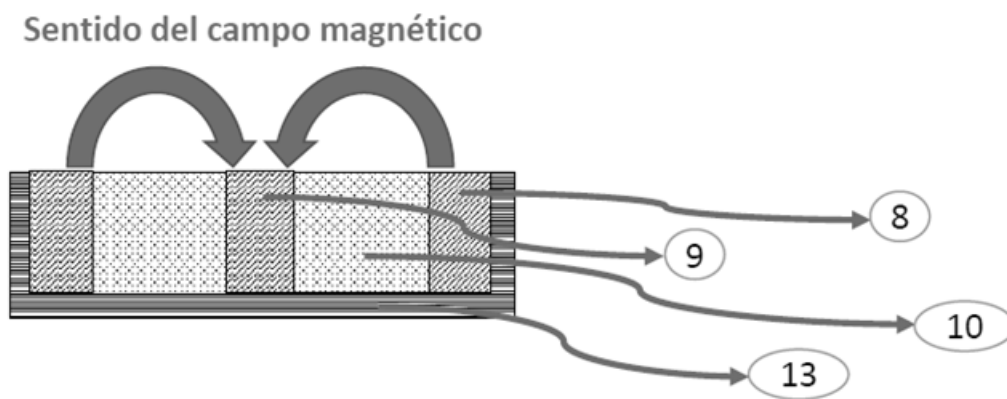


Figura 1.1

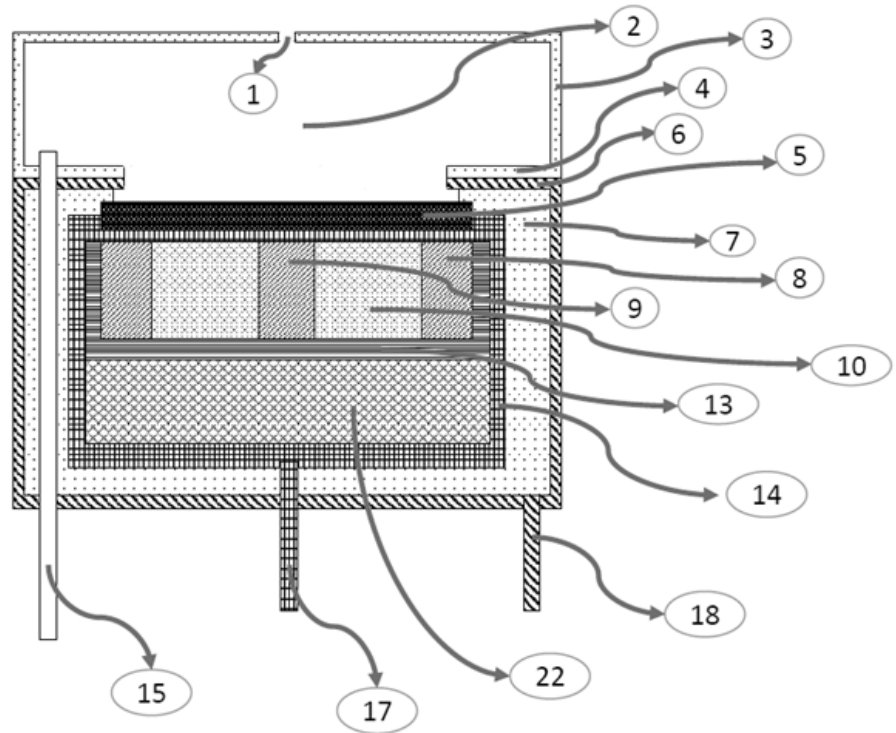


Figura 2

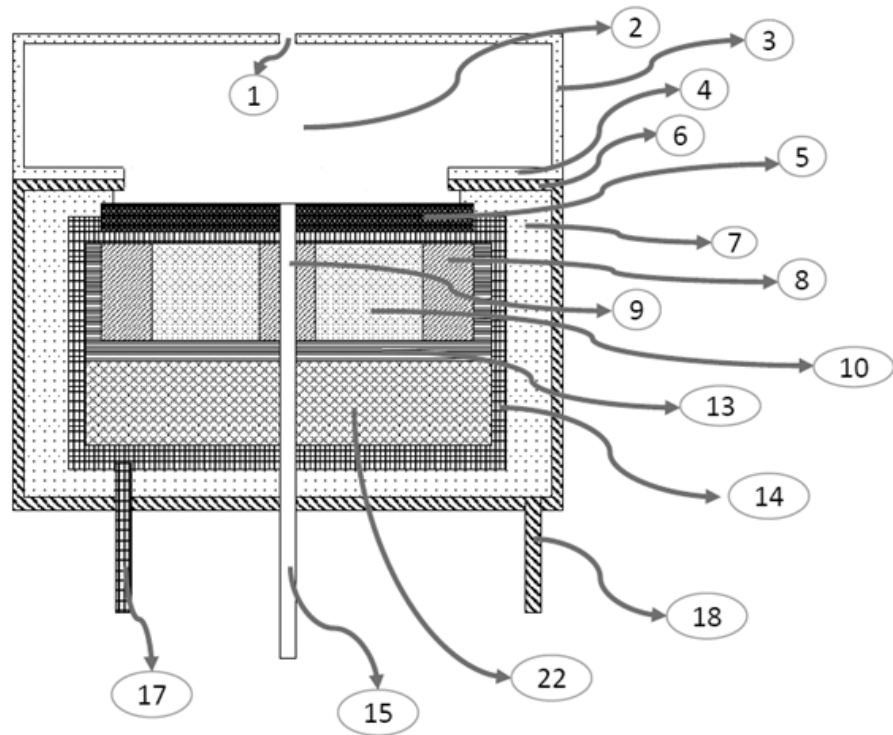


Figura 3

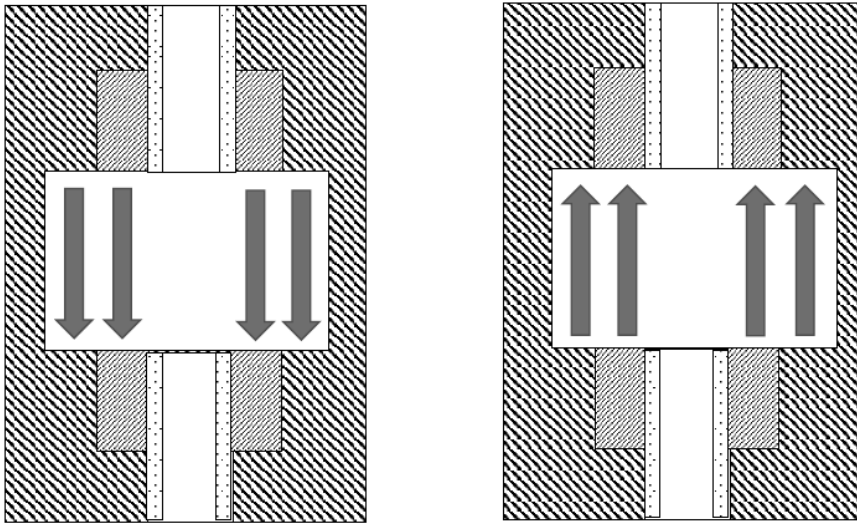


Figura 4

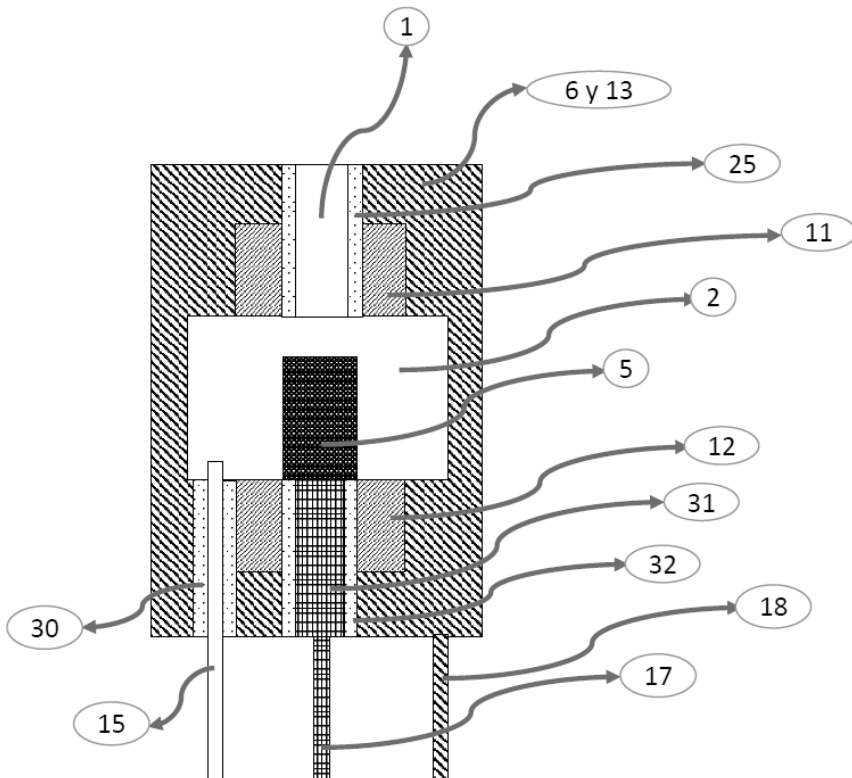


Figura 5

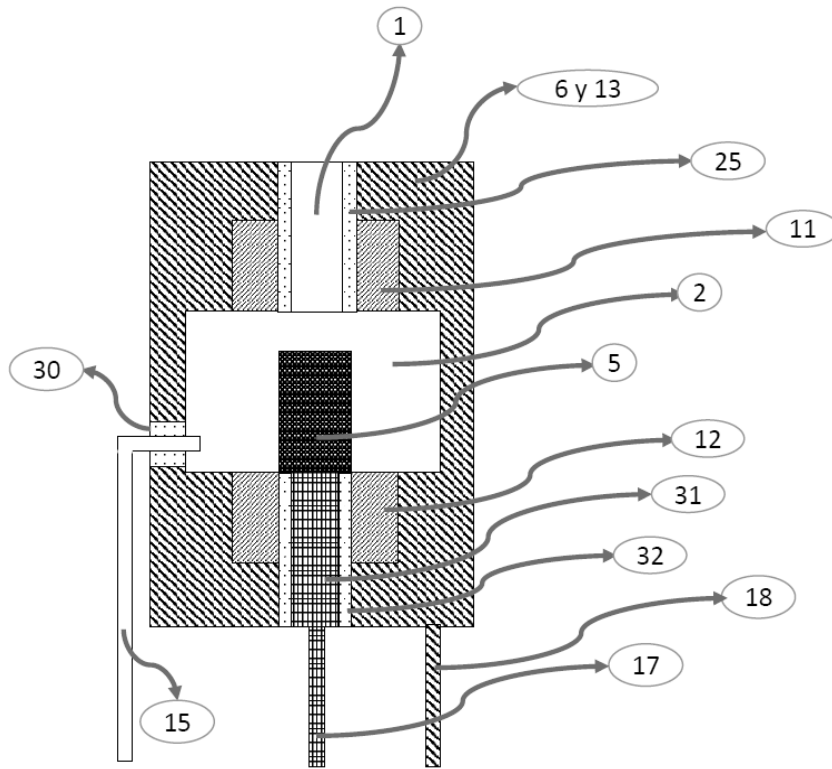


Figura 6

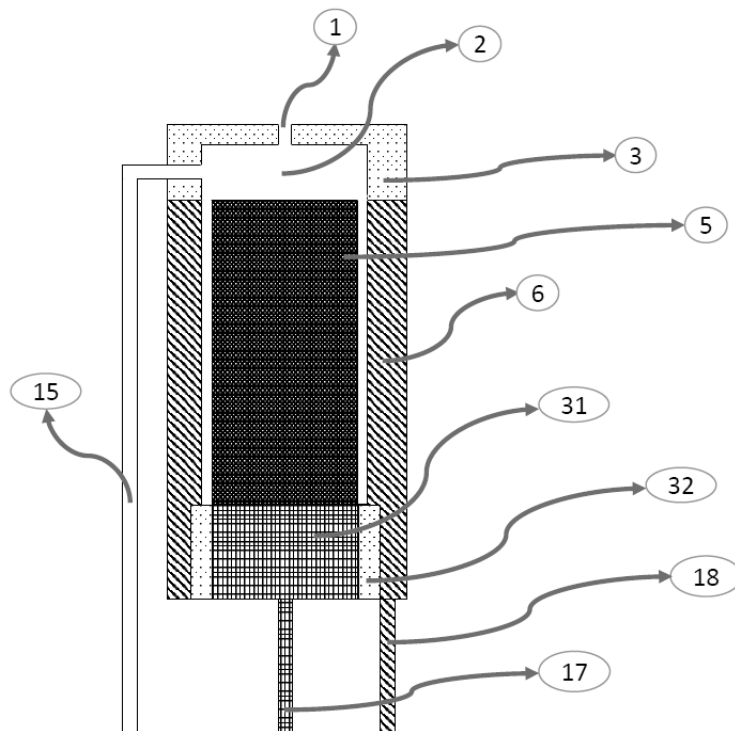


Figura 7

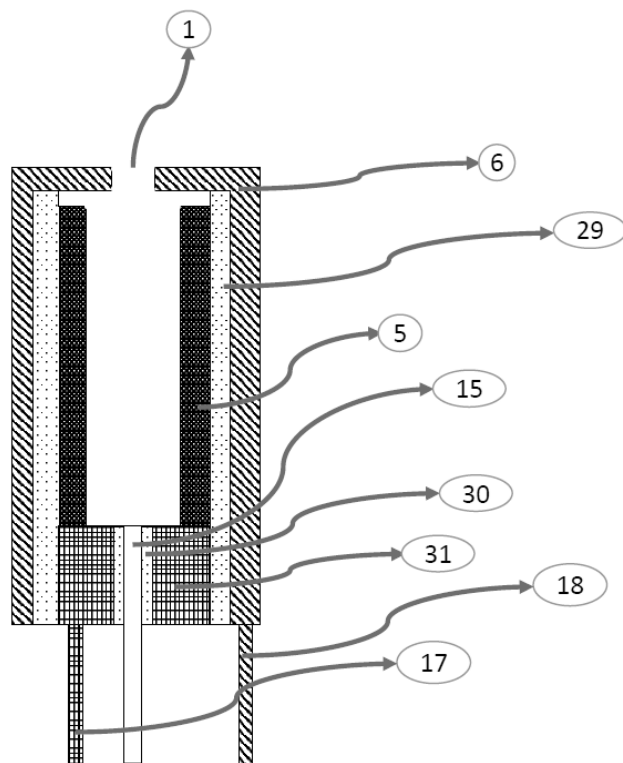


Figura 8

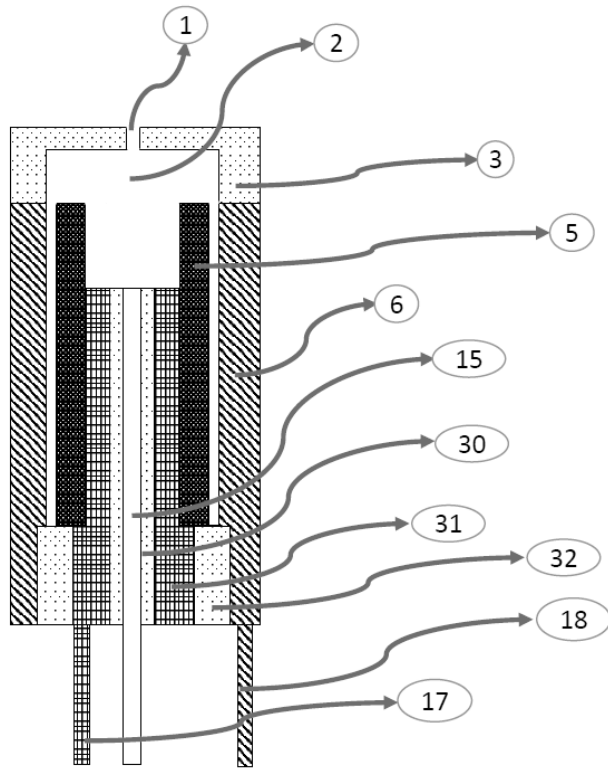


Figura 9.1

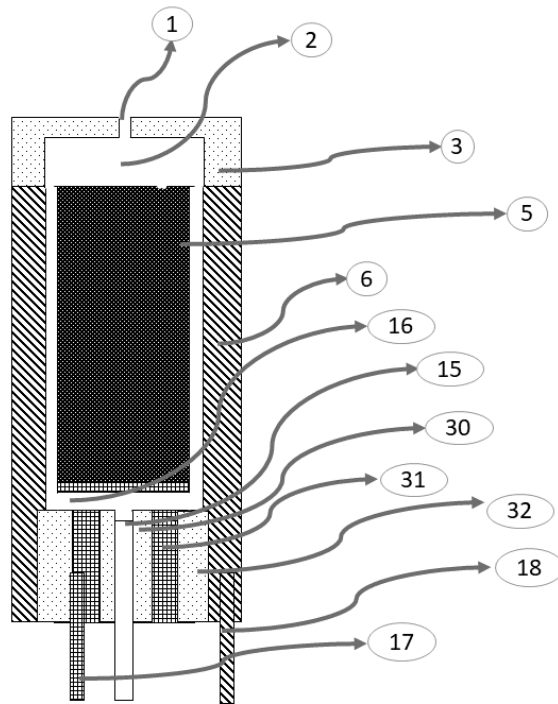


Figura 9.2

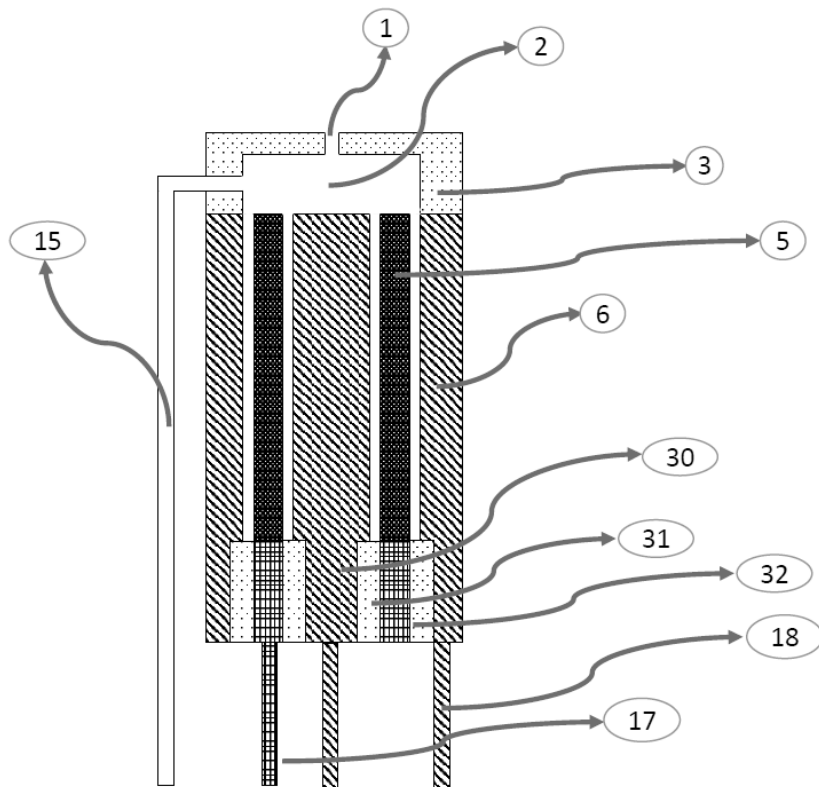


Figura 10

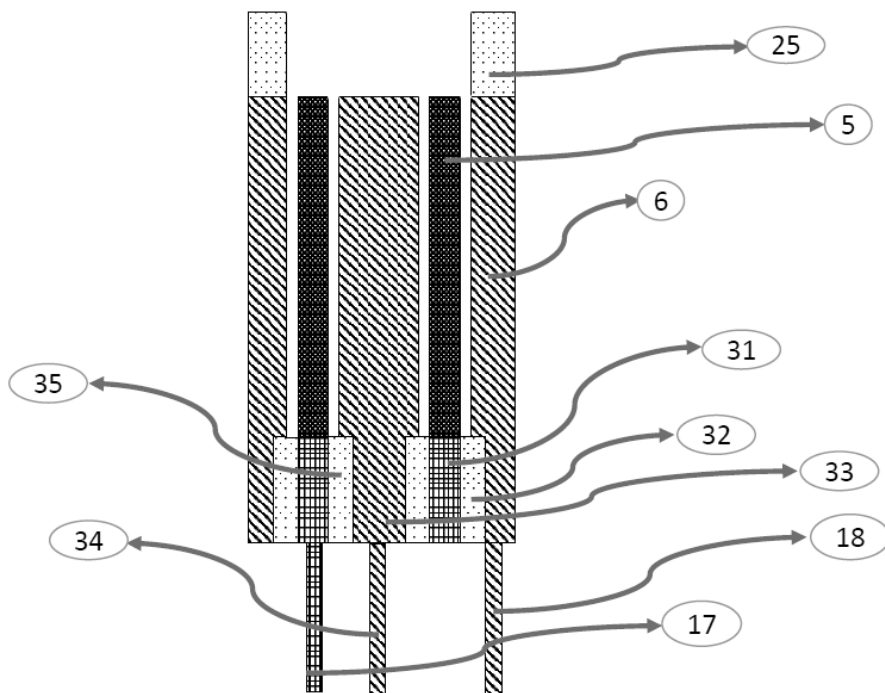


Figura 11

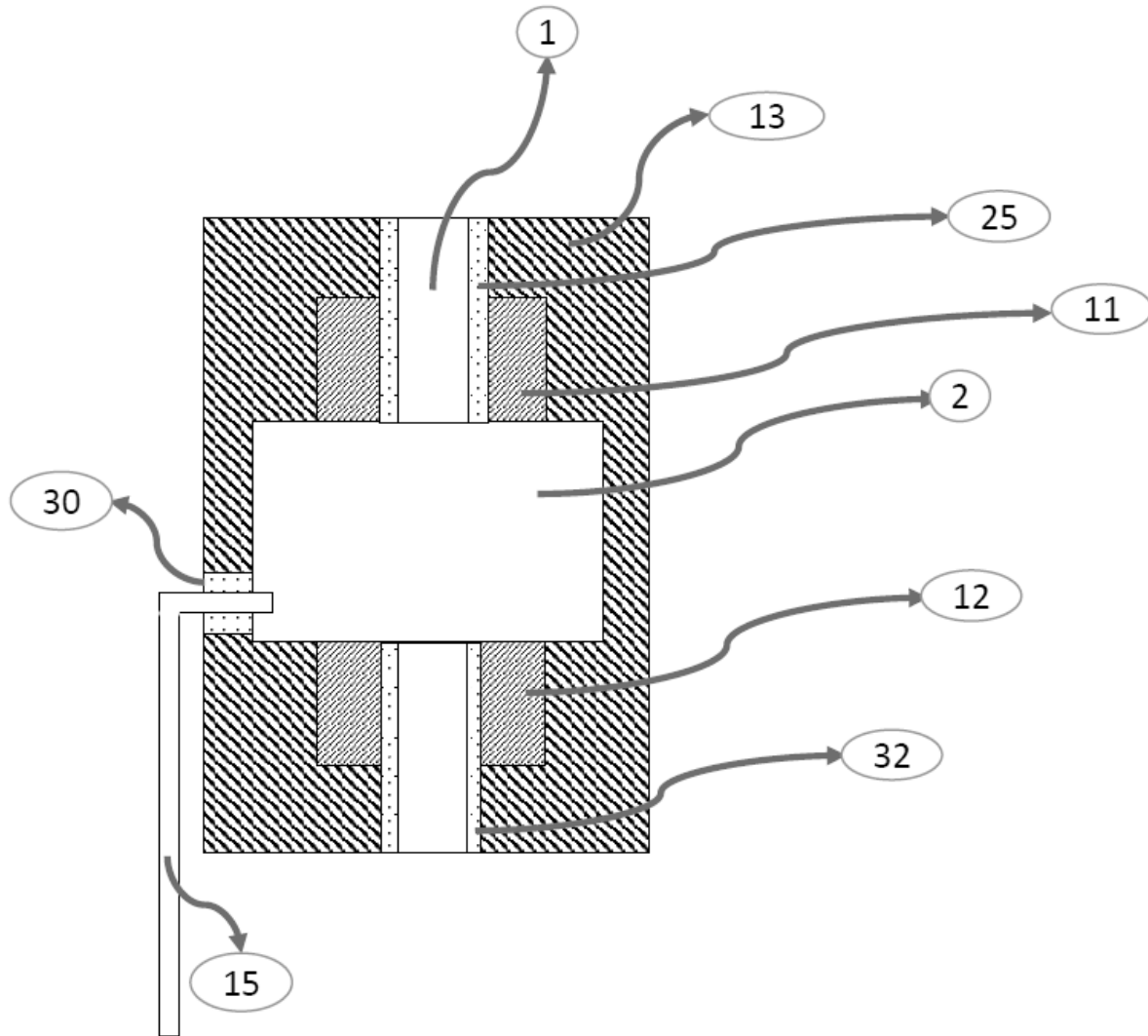


Figura 12

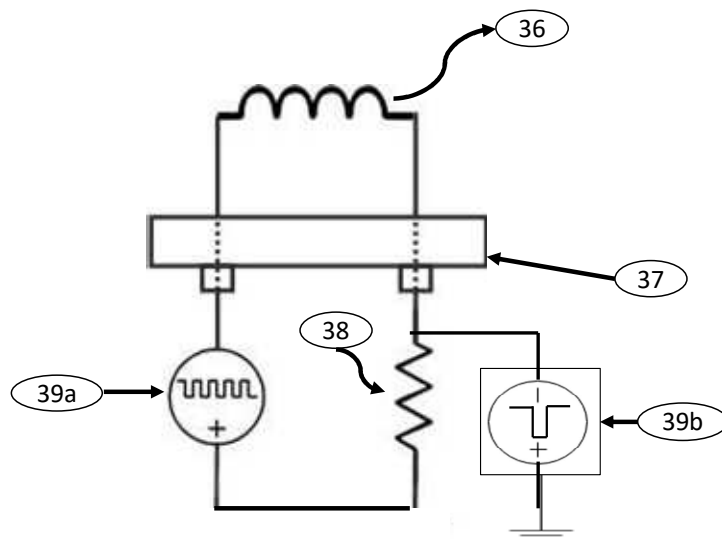


Figura 13.1

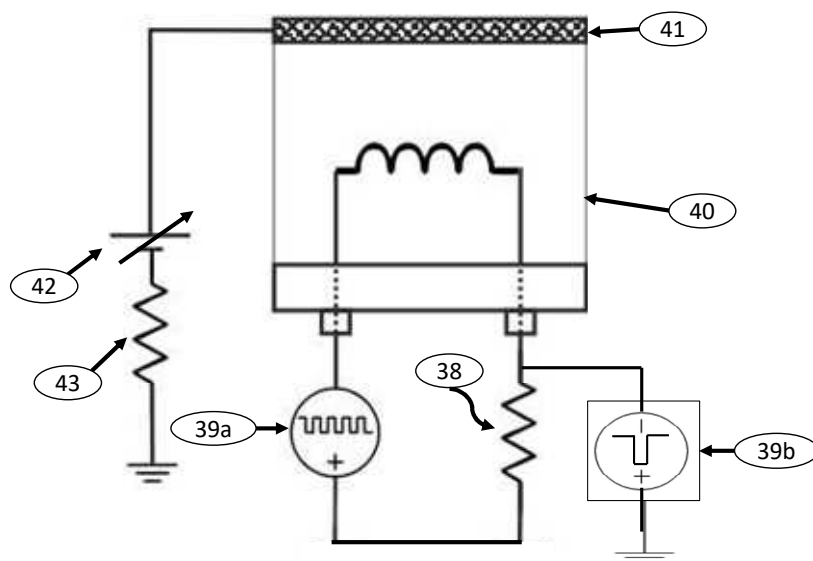


Figura 13.2

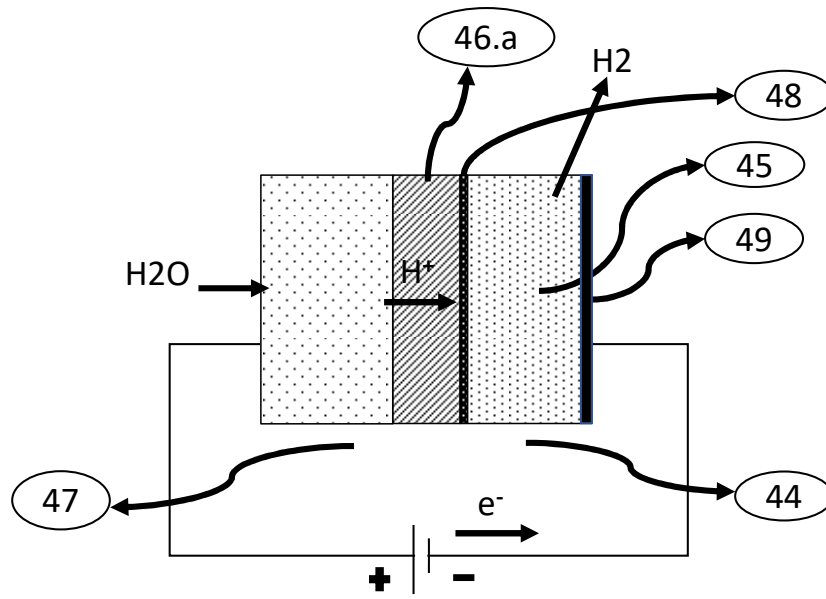


Figura 14.a

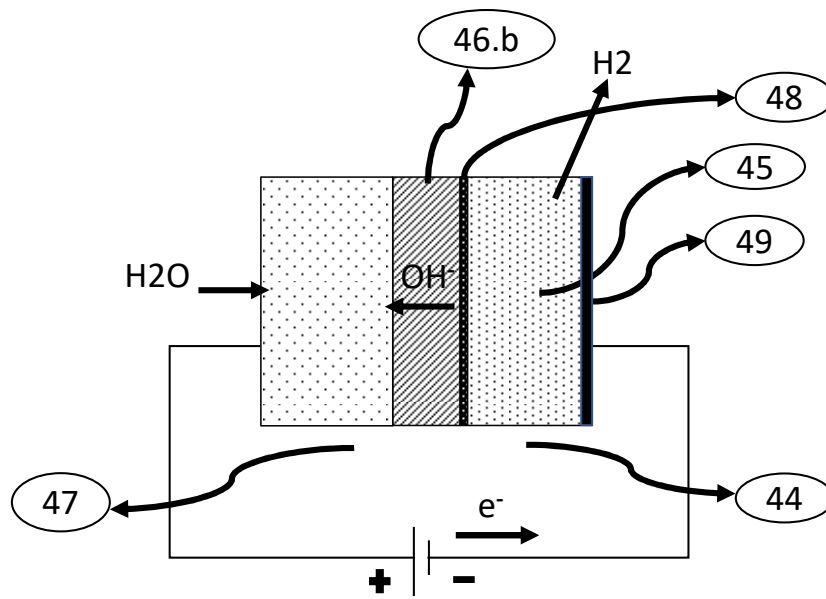


Figura 14.b

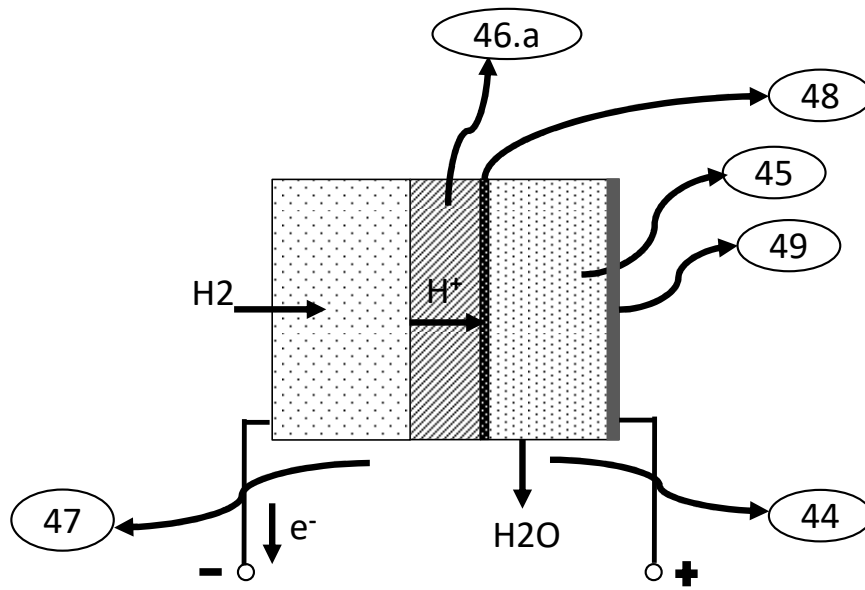


Figura 15

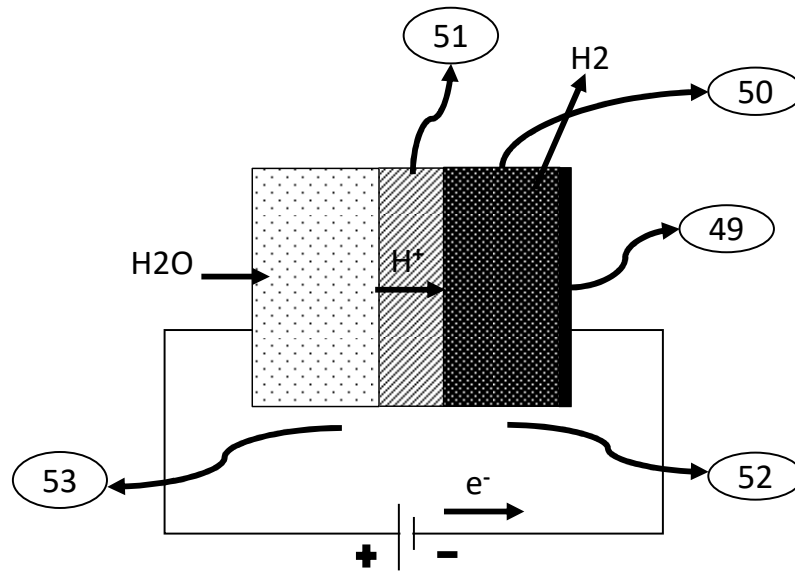


Figura 16

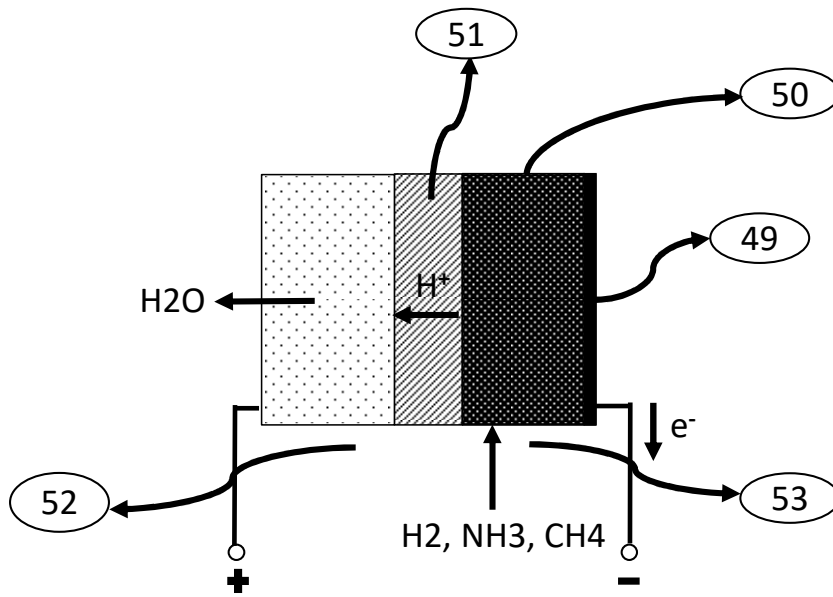


Figura 17

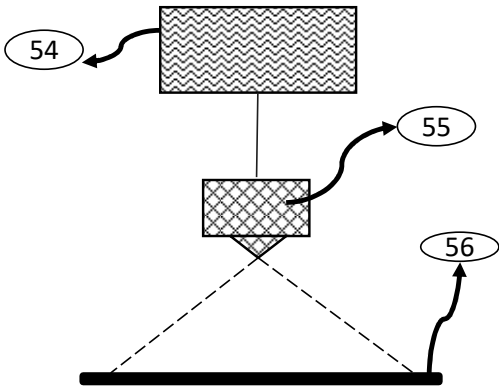


Figura 18.1

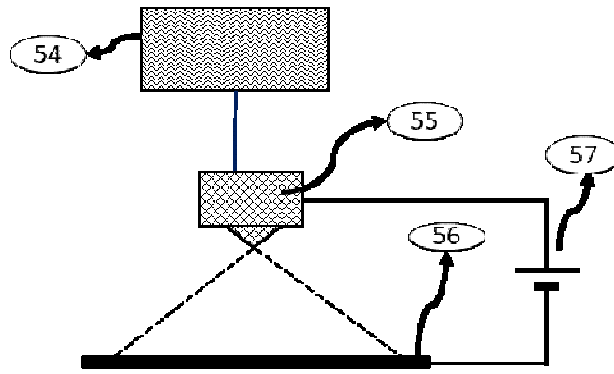


Figura 18.2

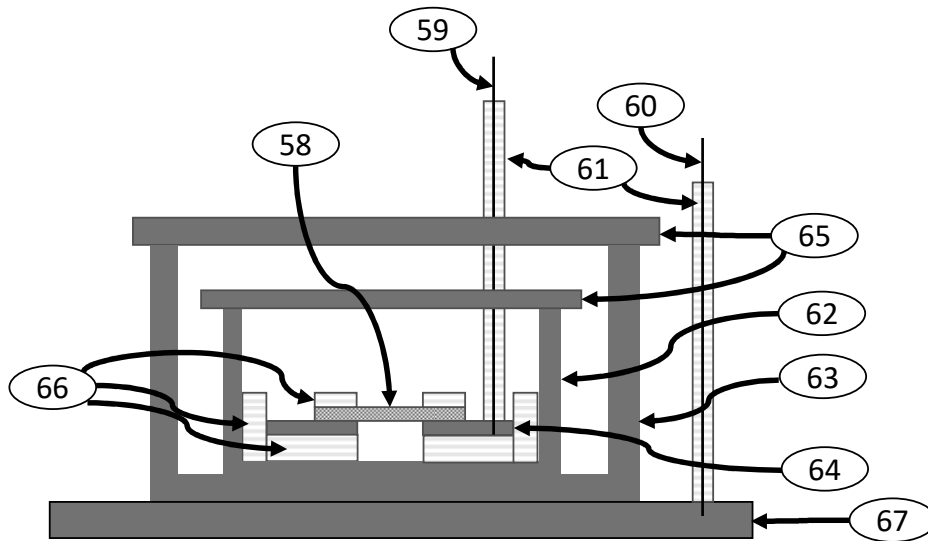


Figura 19