



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 353 613**

51 Int. Cl.:
B01D 71/02 (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06726657 .7**
96 Fecha de presentación : **05.04.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1877168**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.01.2008**

54 Título: **Material de cátodo de SOFC de alto rendimiento en el intervalo de 450°C a 650°C.**

30 Prioridad: **08.04.2005 GB 0507180**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.03.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.03.2011

73 Titular/es: **CERES INTELLECTUAL PROPERTY
COMPANY LIMITED**
Viking House, Foundry Lane
Horsham Sussex RH13 5PX, GB

72 Inventor/es: **Rudkin, Robert;**
Baron, Sylvia y
Kilner, John

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 353 613 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

La presente invención describe la fórmula química para, y los límites estequiométricos, de un nuevo sistema de material de perovskita que puede usarse como un material activo en dispositivos electroquímicos en estado sólido; particularmente cátodos de célula de combustible de óxido sólido.

Convenio

Hay dos sistemas de material para cátodo usados actualmente extensivamente en los campos de célula de combustible y de generador de oxígeno, que definen el convenio para el estado de la técnica. Ambas son perovskitas de fórmula general ABO_3 , como se muestra en la Figura 1. La mejor establecida y de la que se ha informado más ampliamente es LSCF ($La_{(1-x)}Sr_xCo_yFe_{(1-y)}O_{(3-\delta)}$, en la que $0 < x < 1$ y $0 < y < 1$), la segunda es LSM ($La_{(1-x)}Sr_xMnO_{(3-\delta)}$, en la que $0 < x < 1$), en las que δ aquí, y en las fórmulas posteriores, representa el grado de deficiencia de oxígeno. LSM se encuentra más a menudo en sistemas de célula de combustible de óxido sólido (SOFC) que funcionan a mayor temperatura, que comprenden electrolitos YSZ. Las temperaturas operativas típicas para dichos sistemas está en el intervalo 750°C - 1000°C . Los cátodos basados en LSCF pueden funcionar a menores temperaturas y LSCF es, por lo tanto, el material elegido actualmente para sistemas basados en electrolito YSZ de menor temperatura y sistemas basados en electrolito CGO. Las temperaturas operativas típicas para dichos sistemas están en el intervalo 600°C - 800°C .

Limitaciones del Convenio

En el campo de la tecnología SOFC, cuando se consideran rendimiento y coste, hay una necesidad constante de reducir la temperatura operativa diana. El deseo de una operación a temperatura reducida impulsa el requisito de nuevos materiales cerámicos monofásicos. Dichos materiales deben poseer las propiedades físicas, químicas y eléctricas necesarias para un rendimiento de electrodo aceptable cuando hacen funcionar la célula de combustible a temperaturas reducidas. Dos de dichas propiedades clave del material son la actividad electroquímica y la conductividad electrónica.

La actividad electroquímica y la conductividad electrónica de materiales para cátodo convencionales, en el intervalo de temperatura de 450°C - 600°C , son limitantes con respecto al rendimiento óptimo de la célula de combustible. Este es el intervalo de temperatura de operación diana para una célula de combustible basada en electrolito CGO, soportada en acero inoxidable, descrita en el documento GB 2.368.450 y se buscan materiales para cátodo

capaces de mejorar el rendimiento a menor temperatura.

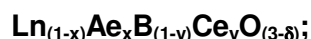
Muchos materiales de tipo perovskita, ABO_3 se han usado como materiales para cátodo en SOFC. La estructura de la perovskita se ilustra esquemáticamente en la Figura 1. El catión más grande A está coordinado con 12 iones oxígeno y el catión más pequeño B con 6 iones oxígeno.

5 $PrCOO_3$ es uno de dichos materiales de perovskita, y se ha informado sobre él en el documento U.S. 6.319.626 como un material para cátodo potencial para su uso en sistemas basados en electrolito YSZ, que funcionan a temperaturas en la región de 800°C. Los resultados se han publicado también sobre diversos derivados de la perovskita precursora, con cationes de menor valencia sustituidos en el sitio A. Un ejemplo de dicho material es $Pr_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$ (PSC).

Otra técnica anterior pertinente incluye el documento WO 03/001617, que desvela diversos materiales de ánodo eléctricamente conductores. Sin embargo, no sugiere ni desvela materiales deficientes en oxígeno, ni muestra la formulación de los materiales para cátodo, ni muestra materiales con conductividad iónica.

Un objetivo de una realización de la presente invención es proporcionar un material con rendimiento mejorado en el intervalo de temperatura utilizado por la célula de combustible descrita en el documento GB 2.368.450, típicamente por debajo de 800°C, preferentemente por debajo de 700°C y, más preferentemente, entre 450°C-600°C.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención se proporciona un material definido por la fórmula:



en la que:

- Ln es cualquiera de La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm o Yb
- Ae es cualquier miembro de la familia de los alcalinotérreos, tal como Ca, Sr o Ba; y
- B es cualquiera de Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Nb, Mo, W, Zr
- con $\delta > 0$, $0 < x < 1$ y $0 < y < 0,5$.

Un aspecto de esta familia de materiales de perovskita que define específicamente su novedad es con referencia a la notación convencional general de perovskita ABO_3 . El cerio está sustituido en el sitio 'B'.

Se ha descubierto que ejemplos de este material muestran un rendimiento electroquímico y electrónico muy mejorado cuando se usan como un material para electrodo, colector de corriente o membrana en un dispositivo electroquímico, tal como una célula de

combustible o separador de oxígeno, por ejemplo, especialmente por debajo de 800°C, preferentemente por debajo de 700°C y, más preferentemente, en el intervalo de temperatura 450°C - 600°C. El uso de cerio como el ión de sustitución en el sitio B también mejora la compatibilidad química cátodo - electrolito cuando el material se usa como un cátodo dentro de sistemas de célula de combustible de electrolito basado en ceria. Una ventaja adicional del material del primer aspecto de la presente invención es que cuando se compara con materiales con la estequiometría no dopada del sitio B, el coeficiente de expansión térmica (TEC) es reducido, reduciendo la probabilidad de separación de los materiales contiguos, cuando están en uso, debido a variaciones de temperatura. Los ejemplos de este material pueden obtenerse por técnicas en estado sólido convencionales. El sistema de material de perovskita PSCC ($\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CeO}_2\text{Co}_{0,8}\text{O}_{(3-\delta)}$) es un ejemplo específico de una familia de materiales definidos por el primer aspecto de la presente invención.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un material compuesto que incluye $\text{Ln}_{(1-x)}\text{Ae}_x\text{B}_{(1-y)}\text{Ce}_y\text{O}_{(3-\delta)}$ como se ha descrito anteriormente en el primer aspecto de la presente invención, con un segundo material que es un conductor del ión oxígeno. Un ejemplo de dicho sistema de material conductor del ión oxígeno a proporcionar con el material del primer aspecto de la presente invención, para proporcionar un material compuesto, es ceria (CeO_2) y soluciones sólidas de ceria con otros óxidos; un ejemplo específico de dicha solución sólida es CGO ($\text{Ce}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{O}_{(2-\delta)}$ en la que $0 < x < 0,5$). Un segundo ejemplo de dicho sistema conductor del ión oxígeno a proporcionar con el material del primer aspecto de la presente invención, para proporcionar un sistema compuesto, es zirconia (ZrO_2) y soluciones sólidas de zirconia con otros óxidos, siendo ejemplos de dicha solución sólida YSZ ($\text{Zr}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{O}_{(2-\delta)}$ en la que $0 < x < 0,1$). Un ejemplo de dicho material compuesto es (1-z)PSCC/zCGO, en la que z es la fracción en volumen de CGO.

De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un material para electrodo, colector de corriente o membrana para su uso en cualquier dispositivo electroquímico en estado sólido, en el que el material para electrodo, colector de corriente o membrana comprende el material de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención o el material compuesto de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención. El material para electrodo es, preferentemente, un material para electrodo mixto electrónico y conductor de iones de óxido. Los ejemplos del tercer aspecto de la presente invención incluyen un material para electrodo sobre electrolitos basados en ceria, un material para electrodo sobre cualquier electrolito con una capa intermedia basada en ceria, un cátodo SOFC, un colector de corriente SOFC, un material para electrodo en un separador de oxígeno accionado eléctricamente y una membrana en un separador de oxígeno accionado por presión.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un dispositivo electroquímico, tal como un SOFC o un generador de oxígeno que incluye un electrodo, un colector de corriente o una membrana que incluye el material de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención o el material compuesto de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención.

Se ha descubierto que el material y sus compuestos funcionan particularmente bien a temperaturas relativamente bajas, tales como por debajo de 800°C, por debajo de 700°C o por debajo de 600°C, tal como entre 450°C y 600°C.

Los ejemplos de la presente invención se describirán ahora con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1 muestra un esquema de una estructura general de perovskita;

La Figura 2 muestra una comparación gráfica de la resistencia específica del área del cátodo frente a la temperatura recíproca, para un ejemplo de un cátodo del material de acuerdo con la presente invención (PSCC) y LSCF;

La Figura 3 muestra una comparación gráfica de la resistencia específica del área del cátodo frente a la temperatura recíproca para un ejemplo de un cátodo hecho de un material compuesto de acuerdo con la presente invención (PSCC/CGO) y un material compuesto de LSCF/CGO;

La Figura 4 muestra una comparación gráfica de la resistencia específica del área del cátodo frente a la temperatura recíproca para un ejemplo de un cátodo de un material de acuerdo con la presente invención (PSCC) y PSC;

La Figura 5 es una vista de microscopio electrónico de barrido de una sección transversal de una célula de combustible con un cátodo de material compuesto PSCC/CGO, y

La Figura 6 muestra una curva de potencia tomada a 570°C para una célula de combustible, como se describe en el documento GB 2.368.450, procesada con un cátodo de PSCC/CGO.

El material de la presente invención podría producirse por cualquier procedimiento convencional adecuado, tal como producción de un polvo por rutas mixtas con óxido, nitrato, glicina/nitrato. El polvo se transformaría después en un medio utilizable para el procesamiento del cátodo, tal como proporcionar tinta serigráfica, suspensión para colada de cinta, suspensión de pulverización, etc. Después, se depositaría en un electrolito de célula de combustible o soporte, y se sinterizaría.

La Figura 2 muestra la resistencia específica del área del cátodo (ASR) frente a la temperatura recíproca para un cátodo PSCC, medida por el solicitante, y un cátodo LSCF usando datos de Ralph: Solid State Ionics, Volumen 159, Issues 1-2, marzo de 2003, páginas

71-78. El ASR se tomó como la suma de resistencias de arco de baja frecuencia y alta frecuencia del cátodo, obtenidas por espectroscopía de impedancia AC. Como puede verse, el cátodo PSCC presentaba una ASR mucho menor para una temperatura dada.

5 La Figura 3 muestra una comparación similar entre un material compuesto PSCC/CGO del 70/30% en peso y un material compuesto LSCF/CGO del 70/30 % en peso, usando datos de Wang: Solid State Ionics, Volúmenes 152-153, diciembre de 2002, páginas 477-484. Como puede verse, el material compuesto PSCC/CGO del 70/30% en peso presentaba una resistencia específica del área del cátodo mucho menor para una temperatura dada.

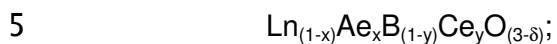
10 La Figura 4 muestra una comparación similar entre PSCC y PSC usando datos de Ralph: Solid State Ionics Volumen 159, Issues 1-2, marzo de 2003, páginas 71-78. Como puede verse, el PSCC presentaba una resistencia específica del área del cátodo mucho menor para una temperatura dada.

15 La Figura 5 muestra una vista de microscopio electrónico de barrido de una sección transversal de una célula de combustible con un cátodo PSCC/CGO que muestra una interfaz robusta cátodo de electrolito/electrolito. Se descubrió que la célula de combustible presentaba buena compatibilidad entre el electrolito y el cátodo después del procesamiento.

20 La Figura 6 muestra una curva de potencia tomada a 570°C para una célula de combustible, como en el documento GB 2.368.450, procesada con un cátodo PSCC/CGO. La curva de potencia demuestra densidades de potencia prácticas en el intervalo de temperatura diana.

REIVINDICACIONES

1. Un material definido mediante la fórmula:



en la que:

- Ln es cualquiera de La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm o Yb
- Ae es cualquier miembro de la familia de los alcalinotérreos, tal como Ca, Sr o Ba; y
- 10 - B es cualquiera de Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Nb, Mo, W, Zr
- con $\delta > 0$, $0 < x < 1$ y $0 < y < 0,5$

2. Un material compuesto que comprende el material de acuerdo con la reivindicación 1 y un material adicional, siendo el material adicional un conductor del ión oxígeno.

15 3. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el material adicional incluye ceria.

4. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el material adicional es una solución sólida de ceria con otros óxidos.

20 5. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la solución sólida es CGO ($\text{Ce}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{O}_{(2-\delta)}$ en la que $0 < x < 0,5$)

25 6. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el material adicional incluye zirconia.

7. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el material adicional es una solución sólida de zirconia con otros óxidos.

30 8. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la solución sólida es ($\text{Zr}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{O}_{(2-\delta)}$ en la que $0 < x < 0,1$).

35 9. Un electrodo para un dispositivo electroquímico que incluye el material de acuerdo con la reivindicación 1 o el material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las

reivindicaciones 2 a 8.

10. Un electrodo de acuerdo con la reivindicación 9, proporcionado sobre un electrolito basado en ceria.

5

11. Un electrodo de acuerdo con la reivindicación 9, proporcionado sobre un electrolito con una capa interfaz basada en ceria.

12. Un colector de corriente para un dispositivo electroquímico, incluyendo el colector de corriente el material de acuerdo con la reivindicación 1 o el material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8.

10

13. Una membrana para un dispositivo electroquímico, incluyendo la membrana el material de acuerdo con la reivindicación 1 o el material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8.

15

14. Un dispositivo electroquímico que incluye un electrodo, colector de corriente o membrana, que incluye el material de acuerdo con la reivindicación 1 o el material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8.

20

15. Una célula de combustible de óxido sólido con un cátodo que incluye el material de acuerdo con la reivindicación 1 o el material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, un electrolito y un ánodo.

25

16. Una célula de combustible de óxido sólido con un colector de corriente que incluye el material de acuerdo con la reivindicación 1, o el material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8.

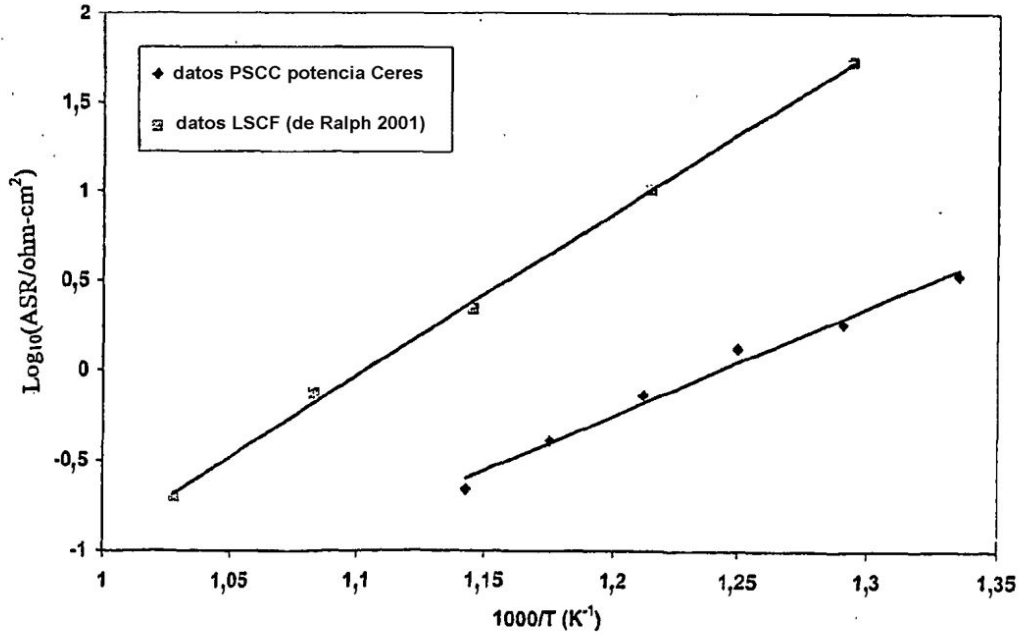
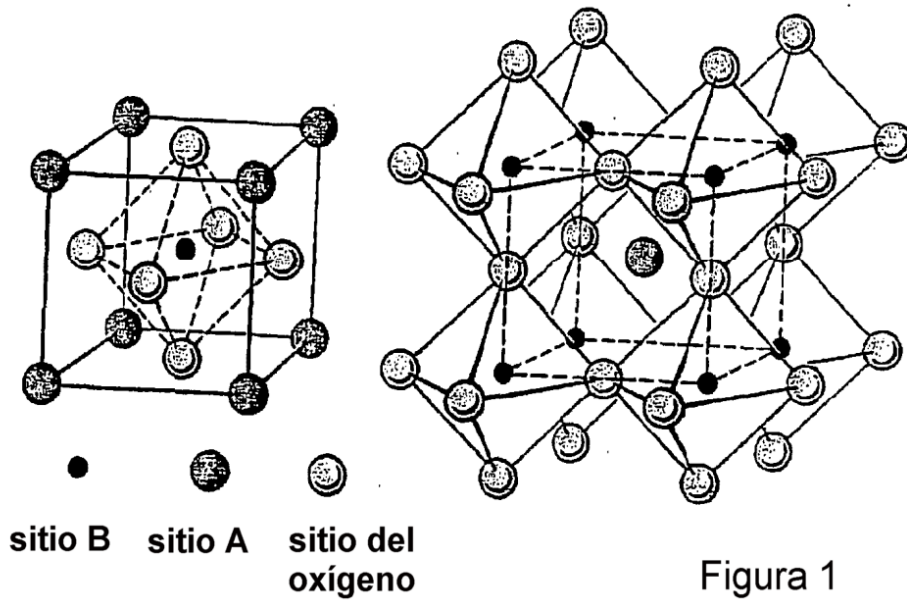
30

17. Un generador de oxígeno con al menos un electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11.

30

18. Un generador de oxígeno con una membrana que incluye el material de acuerdo con la reivindicación 1 o el material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8.

35



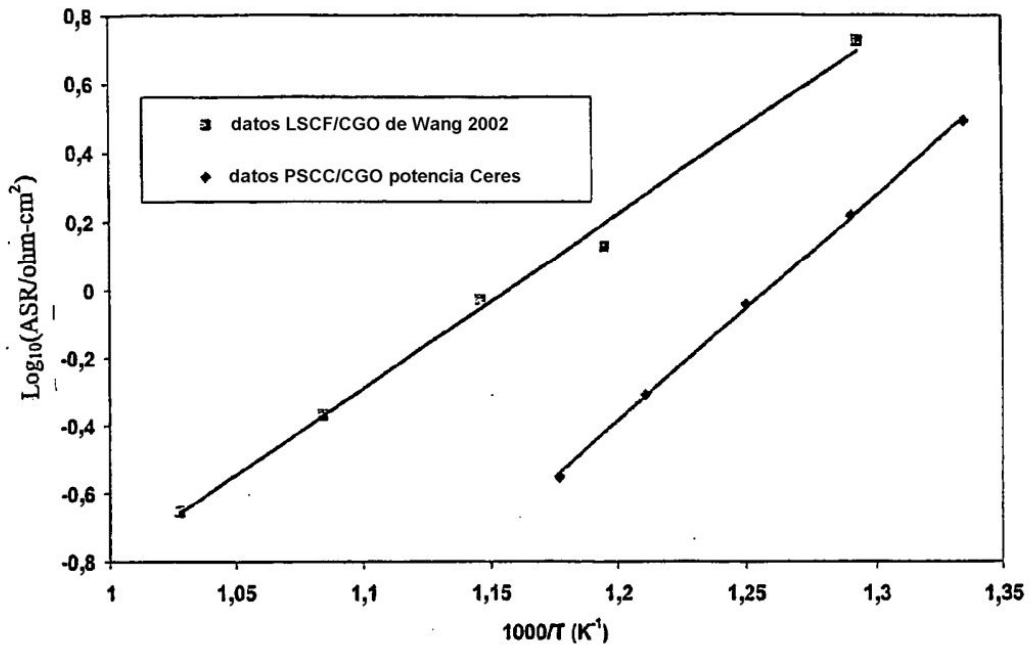


Figura 3

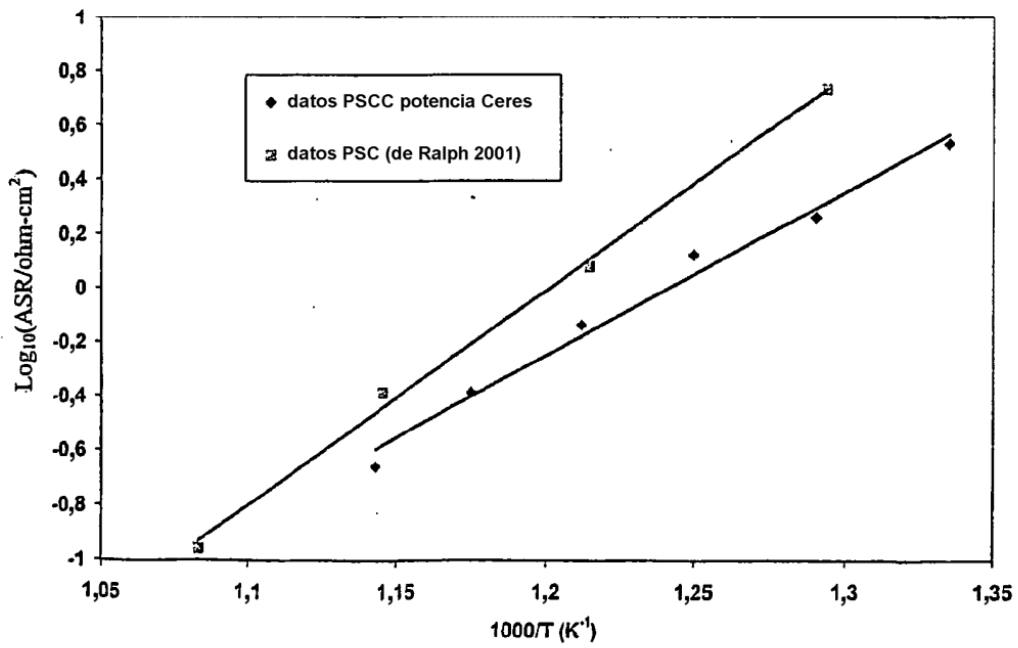


Figura 4

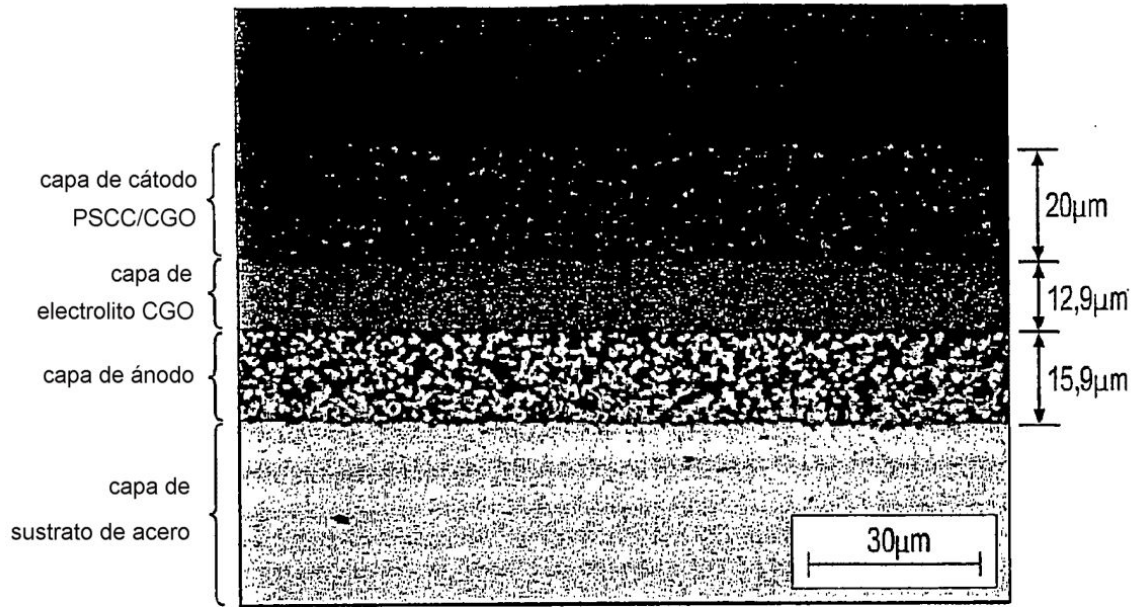


Figura 5

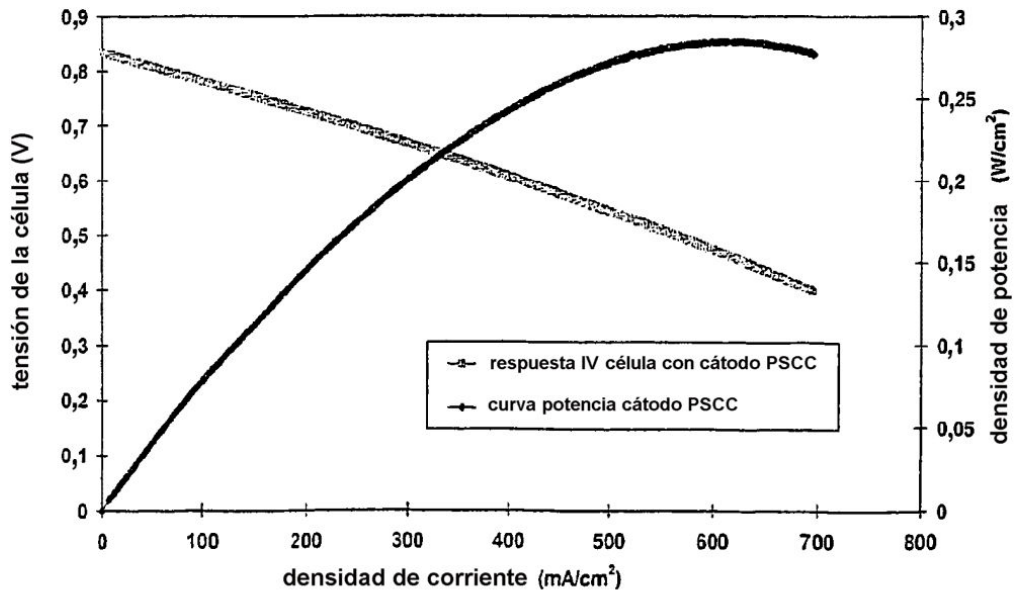


Figura 6