

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 994 204**

21 Número de solicitud: 202430929

51 Int. Cl.:

**H01M 8/0217** (2006.01)

**C01G 49/02** (2006.01)

**H01M 4/88** (2006.01)

**C04B 35/50** (2006.01)

**C04B 35/622** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

**11.11.2024**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**20.01.2025**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

**29.01.2025**

Fecha de concesión:

**16.05.2025**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**23.05.2025**

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
(68.00%)**

**AVENIDA DE SÉNECA, 2**

**28040 Madrid (Madrid) ES;**

**FUNDACIÓN UNIV. SAN PABLO-CEU, UNIV. SAN  
PABLO-CEU (20.00%);**

**REGENERA LEVANTE S.L. (6.00%) y**

**INGENIERÍA Y DISEÑO ESTRUCTURAL**

**AVANZADO S.L. (6.00%)**

72 Inventor/es:

**GARCÍA MARTÍN, Susana;**

**MARÍN GAMERO, Rafael;**

**MORERE RODRÍGUEZ, Jacobo;**

**GARCÍA ALVARADO, Flaviano;**

**AMADOR ELIZONDO, Ulises;**

**FABREGAT TENA, Víctor y**

**SERNA BOX, Teresa Reyes**

54 Título: **Óxidos de hierro como materiales para electrodos de pilas de combustible y  
electrolizadores de alta temperatura**

57 Resumen:

Óxidos de hierro como materiales para electrodos de pilas de combustible y electrolizadores de alta temperatura.

El desarrollo de materiales con altas prestaciones a temperaturas relativamente bajas (700°C) para electrodos de pilas de combustible tipo SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) y electrolizadores tipo SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cell) basados en elementos no-críticos, es uno de los retos más importantes y urgentes a los que se enfrenta el avance tecnológico de esos dispositivos para uso y producción de hidrógeno "verde".

La presente invención plantea nuevos óxidos basados en Fe dopados con Ni y Cu que presentan alta actividad electrocatalítica al aire y a 700°C, lo que les sitúa como potenciales electrodos de oxígeno, tanto para pilas de combustible tipo SOFC (cátodos) como para electrolizadores SOEC (ánodos), así como su método de obtención.

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 2 994 204 B2

## DESCRIPCIÓN

Óxidos de hierro como materiales para electrodos de pilas de combustible y electrolizadores de alta temperatura

## Sector de la técnica

La presente invención se refiere a materiales cerámicos con elevada actividad electrocatalítica, su método de obtención y su uso como electrodos de oxígeno de aplicación en pilas de combustible tipo SOFC y electrolizadores tipo SOEC.

## Antecedentes de la invención

Actualmente, el material "standard" electroactivo en electrodos de oxígeno en SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) y SOEC (*Solid Oxide Electrolysis Cell*) es un óxido de Mn. Las prestaciones de este material han sido mejoradas por óxidos de Co dopados con una baja concentración de Fe. Pero el Co es un elemento estratégico y, además, este tipo de materiales de Co presentan elevados coeficientes de expansión térmica, lo que supone un problema desde el punto de vista de la resistencia mecánica del dispositivo.

Por ello, el desarrollo de materiales con altas prestaciones a temperaturas relativamente bajas (700°C) para electrodos de pilas de combustible tipo SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) y electrolizadores tipo SOEC (*Solid Oxide Electrolysis Cell*) basados en elementos no-criticos, es uno de los retos más importantes y urgentes a los que se enfrenta el avance tecnológico de esos dispositivos para uso y producción de hidrógeno "verde".

Por ello, existen diferentes propuestas de este tipo de materiales, como la mostrada en el documento CN102208662A donde se describen materiales *cobalt-free* para electrodos de oxígeno para SOFC y SOEC con estructura tipo perovskita ABO<sub>3</sub>. La tabla 1 recoge materiales cercanos a la invención reportados en la literatura científica, tanto materiales basados en Co como materiales sin Co (*cobalt-free*).

La presente invención plantea nuevos óxidos basados en Fe dopados con Ni o Cu que presentan alta actividad electrocatalítica al aire y a 700°C, lo que les sitúa como potenciales electrodos de oxígeno, tanto para pilas de combustible tipo SOFC (cátodos) como para electrolizadores SOEC (ánodos), así como su método de obtención.

## Explicación de la invención

La presente invención se centra en el desarrollo de materiales cerámicos con elevada actividad electrocatalítica que los hace competitivos para su uso como electrodos de oxígeno en pilas de combustible tipo SOFC y electrolizadores tipo SOEC. Los materiales son óxidos de elementos de transición, principalmente Fe, para evitar el empleo de elementos estratégicos. La invención también se refiere a un método de síntesis de los materiales alternativo al método cerámico convencional, rápido y escalable para la preparación de grandes cantidades.

Los materiales cerámicos desarrollados son óxidos con estructura derivada del tipo perovskita, de estequiometría ABO<sub>3</sub>, que contienen Ba, Ca y Gd en la posición A y contienen Fe dopado con Ni o Cu en la posición B. El hecho de basarse en Fe en lugar de Co (como ocurre en los óxidos comerciales) es ventajoso ya que, a diferencia del Co, que es un elemento crítico, el Fe es el tercer elemento de mayor abundancia en la naturaleza, lo que supone una reducción de los costes de producción de los materiales.

De forma particular, la composición química de los materiales objeto de la invención es  $\text{Gd}_{0.8}\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{6.5}$  y  $\text{Gd}_{0.8}\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6.5}$  donde  $0 \leq x \leq 0.20$ .

Los materiales se preparan mediante dos posibles métodos:

1. Método cerámico, por reacción de los óxidos  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiO}$  o  $\text{CuO}$  y los carbonatos de Ca y Ba ( $\text{BaCO}_3$  y  $\text{CaCO}_3$ ). En este caso los reactivos se someten a un primer tratamiento de  $1000^\circ\text{C}$  seguido de otros dos a  $1250^\circ\text{C}$  con moliendas intermedias.

2. Método de combustión, que se basa en procesos redox donde a una mezcla de un combustible (reductor) y un comburente (oxidante) se le aplica la energía de activación necesaria para iniciar la reacción en un punto, de modo que la energía emitida por la reacción en este punto sirve para propagarla al resto de la mezcla.

La síntesis por combustión se realiza a partir de una disolución acuosa de nitratos de los cationes metálicos en las cantidades estequiométricas de la fase a preparar y un combustible orgánico. Evaporando el disolvente y por posterior ignición de la mezcla se produce la combustión.

En particular, para estas fases, se parte de una disolución acuosa preparada con la mínima cantidad de agua de los nitratos correspondientes:

$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$  y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$  o  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ ; como combustible orgánico se utiliza glicina y, para ayudar y favorecer la reacción de combustión y alcanzar la temperatura adecuada de preparación de la fase deseada, se añade una cantidad variable de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Una vez evaporado el disolvente y tras la posterior ignición del sólido obtenido, se recoge el sólido producido y se prensa formando una pastilla que se introduce, a continuación, en una mufla para su tratamiento térmico a  $1050^\circ\text{C}$  (para la fase de Cu) o  $1250^\circ\text{C}$  (para la fase de Ni). El material obtenido se somete finalmente a una molienda en un molino de bolas para reducir y homogeneizar el tamaño de partícula.

El método de combustión presenta diversas ventajas respecto al método cerámico, principalmente la reducción de temperatura y el tiempo de preparación de los materiales, además de permitir obtener partículas de tamaño por debajo de las  $10\ \mu\text{m}$ .

Los óxidos de Fe obtenidos en la presente invención muestran una actividad electrocatalítica similar a la de los óxidos de Co, con la ventaja adicional de presentar una menor expansión térmica y similar a la de los materiales utilizados como electrolitos habituales de estos dispositivos, haciéndolos más compatibles con éstos.

La invención es aplicable en el desarrollo de electrodos para tecnologías de pilas de combustible de alta temperatura (tipo SOFC), que son dispositivos generadores de energía, así como para electrolizadores de alta temperatura (tipo SOEC), que son dispositivos de almacenamiento energético. Por otro lado, las pilas de combustible pueden utilizar hidrógeno "verde" como combustible el cual se puede obtener, a su vez, mediante electrolisis del agua con energías renovables en electrolizadores de alta temperatura (tipo SOEC). El desarrollo tecnológico de electrolizadores es esencial para la economía del hidrógeno. La implementación de estas tecnologías está limitada, en parte, por el desarrollo de materiales con adecuadas prestaciones, como son los materiales de la invención.

## Breve descripción de los dibujos

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un conjunto de figuras que recogen resultados experimentales y en donde, con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

Figura 1.- Imagen de SEM de un óxido del sistema  $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Fe_{2-x}Ni_xO_{6.5}$

Figura 2.- Diagrama de difracción de rayos X de un óxido del sistema  $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Fe_{2-x}Ni_xO_{6.5}$

Figura 3.- Diagrama de difracción de rayos X de una mezcla de CGO y un óxido del sistema  $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Fe_{2-x}Ni_xO_{6.5}$

Figura 4. - Variación de la resistencia de polarización con la temperatura de un óxido del sistema  $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Fe_{2-x}Ni_xO_{6.5}$  y un óxido del sistema  $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Fe_{2-x}Cu_xO_{6.5}$  preparados por el método de combustión.

## Realización preferente de la invención

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, los cuales no pretender ser limitativos de su alcance. Los materiales descritos en estos ejemplos han sido obtenidos siguiendo tanto el método cerámico como el método de combustión según se ha detallado anteriormente.

### Ejemplo 1.

Este ejemplo se refiere a la caracterización estructural de los materiales obtenidos.

La figura 1 muestra una imagen SEM de un óxido del sistema  $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Fe_{2-x}Ni_xO_{6.5}$ , donde se aprecia un tamaño de partícula por debajo de las 10 micras.

La difracción de rayos X permite hacer un seguimiento de la reacción de formación de los materiales, es decir, del grado de pureza tras su preparación. La figura 2 muestra un diagrama de difracción de rayos X resultante de un óxido del sistema  $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Fe_{2-x}Ni_xO_{6.5}$  obtenido por el método de combustión y por el método cerámico (ambos son idénticos), lo cual indica que el óxido es monofásico con estructura cristalina derivada de la perovskita. Mediante la técnica EDX (en modo TEM) se confirma que los materiales obtenidos presentan composiciones similares a las respectivas nominales.

### Ejemplo 2.

Este ejemplo se refiere a la estabilidad química de los materiales obtenidos.

Una de las características esenciales que deben presentar los materiales obtenidos para su uso como electrodos de oxígeno en pilas de combustible tipo SOFC o electrolizadores tipo SOEC es su nula reactividad con los materiales como electrolitos a las temperaturas de trabajo de los dispositivos.

Las pruebas de estabilidad se llevan a cabo en mezclas homogéneas del 50% de los materiales de la invención con 50% de CGO ( $CeO_2$  dopado con  $Gd_2O_3$ ) sometidas a 900 °C durante dos semanas. Los resultados de las pruebas (verificados por difracción de rayos X) indican que los

materiales de la invención no reaccionan con CGO a 900 °C (temperatura superior a la de trabajo de los dispositivos, que suele ser entre 700 y 800 °C).

La figura 3 muestra (a modo de ejemplo) un diagrama de difracción de rayos X de las mezclas de uno de los compuestos del sistema  $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Fe_{2-x}Ni_xO_{6-\delta}$  con CGO tras el tratamiento a 900 °C.

### Ejemplo 3.

Este ejemplo se refiere a la estabilidad mecánica de los materiales.

La resistencia mecánica a las altas temperaturas de trabajo de los materiales cerámicos de los electrodos se evalúa mediante el denominado coeficiente de expansión térmica (TEC). Los valores de TEC de los electrodos deben de ser similares a los de los electrolitos para que haya compatibilidad mecánica de las interfaces de los dispositivos.

En el caso de los materiales de la invención, los TEC se determinan a partir de la variación de los parámetros reticulares de la celda unidad cristalina con la temperatura. Los parámetros reticulares se obtienen a partir de diagramas de difracción de rayos X recogidos en el margen de temperaturas en el que se quiere determinar el TEC. Los TEC típicos obtenidos para los materiales se encuentran en el rango entre  $15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  y  $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Estos valores, muy por debajo de los valores del óxido de Co utilizado en los dispositivos comerciales, son del orden de los valores de los electrolitos sólidos habituales, lo que es de gran importancia para conseguir una óptima compatibilidad mecánica de las celdas y, así, alta durabilidad de estas.

### Ejemplo 4.

En este ejemplo se muestra la actividad electrocatalítica de los materiales.

La actividad electrocatalítica de materiales para electrodos de dispositivos SOFC y SOEC se evalúa mediante medidas de impedancia compleja al aire en celdas simétricas construidas por un "composite" del material de invención junto con el electrolito (típicamente 70:30% en peso) como electrodos y CGO como electrolito. La resistencia de polarización (resistencia de área específica) de la celda es la suma de la resistencia asociada a la actividad catalítica del material a la reducción de oxígeno (en la celda en modo SOFC) o a la oxidación de iones (en la celda en modo SOEC); de la resistencia eléctrica de los electrodos al paso de la corriente eléctrica y a la conducción de iones óxido; y de la resistencia a la transferencia de carga (iones óxidos) en las interfases electrodo/electrolito.

Los materiales desarrollados en esta invención presentan resistencias de área específicas por debajo de  $0.1 \Omega \text{ cm}^2$  a 700 °C, tanto para las muestras preparadas por el método cerámico como por el de combustión. Se trata de valores muy bajos en comparación con otros materiales encontrados en la literatura (tabla 1). En algunos casos, los valores de ASR reportados para otros materiales son próximos a los encontrados para los materiales de esta invención. No obstante, aquellos presentan altos contenidos de elementos críticos (por ejemplo,  $Pr_{0.9}Y_{0.1}BaCo_{1.4}Ni_{0.2}O_{6-\delta}$ ,  $SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ ,  $Nd_{1.5}Pr_{0.5}Ni_{0.95}Mo_{0.05}O_{4+\delta}$ ,  $Nd_{1.5}Pr_{0.5}NiO_{4+\delta}$ ) y/o mayor expansión térmica, o se preparan por métodos de síntesis menos escalables ( $SrNb_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  y  $SrNb_{0.1}W_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ , por ejemplo).

La figura 5 muestra la variación de la resistencia de polarización frente a la inversa de la temperatura de dos de los materiales objeto de la invención a modo de ejemplo.

**Ejemplo 5.**

En este ejemplo se comparan los materiales descritos en la presente invención con materiales cercanos a la invención reportados en la literatura científica.

En la Tabla 1 se muestra esta comparativa. Se indican los valores de ASR y TEC de los materiales, así como el método de síntesis utilizado para su preparación. También se indica la mejora de los materiales de la invención con respecto a los reportados en cuanto a contenido en Co, propiedades electrocatalíticas y mecánicas.

**Tabla 1.** Comparativa de materiales previamente conocidos y el material de la invención

| Material                                                                                                | Método Síntesis | ASR(T)<br>( $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ) | TEC $\times 10^{-6}$<br>( $\text{K}^{-1}$ ) | Referencia                                                                                                                      | Diferencias material invención |                   |                |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------|----------------|
|                                                                                                         |                 |                                             |                                             |                                                                                                                                 | Contenido Co                   | Electro-catalisis | Prop. mecánica |
| $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.5}$ (GDC 6/4) [LSCF]           | Comercial       | 0.07 (750)                                  | 15.3                                        | <a href="https://doi.org/10.1016/j.jhydene.2016.04.097">https://doi.org/10.1016/j.jhydene.2016.04.097</a>                       | x                              |                   | x              |
| $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{3.5}$ [LSM]                                     | Comercial       | 1 (700)                                     | 12.2                                        | <a href="https://doi.org/10.1007/s10008-008-0611-6">https://doi.org/10.1007/s10008-008-0611-6</a>                               |                                | x                 |                |
| $(\text{GdBa})_{0.8}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_{5.41}$ (GDC 7/3)             | Cerámico        | 0.16 (350)                                  | 18                                          | <a href="https://doi.org/10.1039/C6TA03307E">https://doi.org/10.1039/C6TA03307E</a>                                             | x                              | x                 | x              |
| $\text{Gd}_{1.2}\text{Ba}_{1.2}\text{Ca}_{0.6}\text{Fe}_3\text{O}_{13}$ (GDC 7/3)                       | Cerámico        | 0.35 (700)                                  | 13.27                                       | <a href="https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0C00171">https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0C00171</a>                       |                                | x                 |                |
| $\text{Gd}_{2.2}\text{Ba}_{3.2}\text{Ca}_{0.6}\text{Fe}_3\text{O}_{21}$ (GDC 7/3)                       | Cerámico        | 0.22 (700)                                  | 15.31                                       |                                                                                                                                 |                                | x                 |                |
| $\text{GdBa}_2\text{Ca}_2\text{Fe}_5\text{O}_{13}$ (GDC 7/3)                                            | Cerámico        | 0.16 (700)                                  | 17.74                                       |                                                                                                                                 |                                | x                 | x              |
| $\text{BaFe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_{3.5}$                                                      | Glicina         | 0.095 (700)                                 |                                             | <a href="https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.096">https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.096</a>                   |                                | x                 |                |
| $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$ (PDC 7/3)                                                                     | Cerámico        | 0.45 (700)                                  |                                             |                                                                                                                                 |                                | x                 |                |
| $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$ (PDC 7/3)                                                                     | Sol-Gel         | 0.19 (700)                                  |                                             | <a href="https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106108">https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106108</a> |                                | x                 |                |
| $\text{Pr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{BaCO}_{1.5}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.5}$ (SDC)                     | Glicerol        | 0.011 (700)                                 |                                             | <a href="https://doi.org/10.1016/j.jalleom.2018.11.255">https://doi.org/10.1016/j.jalleom.2018.11.255</a>                       | x                              | x                 |                |
| $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{3.5}$ (SDC 7/3)   | Citrato         | 0.28 (700)                                  | 21.74                                       | <a href="https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.07.004">https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.07.004</a>                           | x                              | x                 | x              |
| $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3.5}$ (SDC 7/3) | Citrato         | 0.14 (700)                                  | 19.67                                       |                                                                                                                                 | x                              | x                 | x              |
| $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3.5}$ (SDC 7/3)   | Citrato         | 0.38 (700)                                  | 18.74                                       |                                                                                                                                 | x                              | x                 | x              |
| $\text{Sm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{0.15}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_{3.5}$           | Cerámico        | 0.16 (800)                                  | 11.09                                       | <a href="https://doi.org/10.1021/acsami.9b04286">https://doi.org/10.1021/acsami.9b04286</a>                                     |                                | x                 |                |
| $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3.5}$                            | Citrato         | 0.19 (700)                                  | 19.6                                        | <a href="https://doi.org/10.1039/C8DT01511B">https://doi.org/10.1039/C8DT01511B</a>                                             | x                              | x                 | x              |
| $\text{BaCO}_{3.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3.5}$                           | Citrato         | 0.74 (500)                                  | 22.9                                        | <a href="https://doi.org/10.1016/j.jalleom.2020.154895">https://doi.org/10.1016/j.jalleom.2020.154895</a>                       | x                              | x                 | x              |
| $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3.5}$ (GDC 7/3)                               | Cerámico        | 0.05 (700)                                  | 24.5                                        | <a href="https://doi.org/10.1016/j.jhydene.2016.11.015">https://doi.org/10.1016/j.jhydene.2016.11.015</a>                       | x                              |                   | x              |
| $\text{Nd}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{NiO}_{4.5}$                                                        | Sol-Gel         | 0.033 (800)                                 | 13.9                                        | <a href="https://doi.org/10.1007/s10854-019-02604-2">https://doi.org/10.1007/s10854-019-02604-2</a>                             |                                | x                 |                |
| $\text{Nd}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{4.5}$                            | Sol-Gel         | 0.032 (800)                                 | 13.6                                        |                                                                                                                                 |                                | x                 |                |
| $\text{Nd}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4.5}$                            | Sol-Gel         | 0.156 (800)                                 | 14.7                                        |                                                                                                                                 | x                              | x                 |                |
| $\text{Nd}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Ni}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{4.5}$                          | Sol-Gel         | 0.064 (800)                                 | 13.2                                        |                                                                                                                                 |                                | x                 |                |
| $\text{SrNb}_{0.1}\text{W}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.5}$                                          | Cerámico        | 0.071 (800)                                 | 19.6                                        | <a href="https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.019">https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.019</a>                     |                                | x                 | x              |
| $\text{SrNb}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.5}$                                                        | Cerámico        | 0.087 (800)                                 | 18.4                                        |                                                                                                                                 |                                | x                 | x              |
| $\text{SrW}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.5}$                                                         | Cerámico        | 0.115 (800)                                 | 17.9                                        |                                                                                                                                 |                                | x                 | x              |
| $\text{SrFe}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{3.5}$                                                        | Glicina         | 0.60 (800)                                  | 16.2                                        | <a href="https://doi.org/10.1016/j.jhydene.2018.11.142">https://doi.org/10.1016/j.jhydene.2018.11.142</a>                       |                                | x                 | x              |

## REIVINDICACIONES

1. Óxidos de Fe con estructura derivada del tipo perovskita y estequiometría  $ABO_3$  que contienen Ba, Ca y Gd en la posición A y contienen Fe dopado con Ni o Cu en la posición B.
2. Óxidos de Fe, según reivindicación 1, de composición  $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Fe_{2-x}Ni_xO_{6-\delta}$  donde  $0 \leq x \leq 0.20$ .
3. Óxidos de Fe, según reivindicación 1, de composición y  $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Fe_{2-x}Cu_xO_{6-\delta}$  donde  $0 \leq x \leq 0.20$ .
4. Método de obtención de los óxidos de Fe reivindicados que comprende hacer reaccionar los óxidos por reacción de los óxidos  $Gd_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  y NiO o CuO y los carbonatos  $BaCO_3$  y  $CaCO_3$  mediante un primer tratamiento de  $1000^\circ C$  seguido de otros dos a  $1250^\circ C$  con moliendas intermedias.
5. Método de obtención de los óxidos de Fe reivindicados que comprende preparar una disolución acosa de nitratos de los cationes metálicos en las cantidades estequiométricas de la fase a preparar y un combustible orgánico, evaporar el disolvente y posterior ignición de la mezcla para producir una combustión, donde la disolución acuosa se prepara con la mínima cantidad de agua de los nitratos correspondientes:  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6(H_2O)$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4(H_2O)$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9(H_2O)$  y  $Ni(NO_3)_3 \cdot 6(H_2O)$  o  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3(H_2O)$ ; como combustible orgánico se utiliza glicina y, para ayudar y favorecer la reacción de combustión y alcanzar la temperatura adecuada de preparación de la fase deseada, se añade una cantidad variable de  $NH_4NO_3$ .
6. Uso de los óxidos de Fe reivindicados como electrodo de oxígeno.
7. Uso, según reivindicación 6, como cátodo en pilas de combustible tipo SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*).
8. Uso, según reivindicación 6, como ánodo en electrolizadores tipo SOEC (*Solid Oxide Electrolysis Cell*).
9. Electrodo de oxígeno que contiene los óxidos de Fe reivindicados.

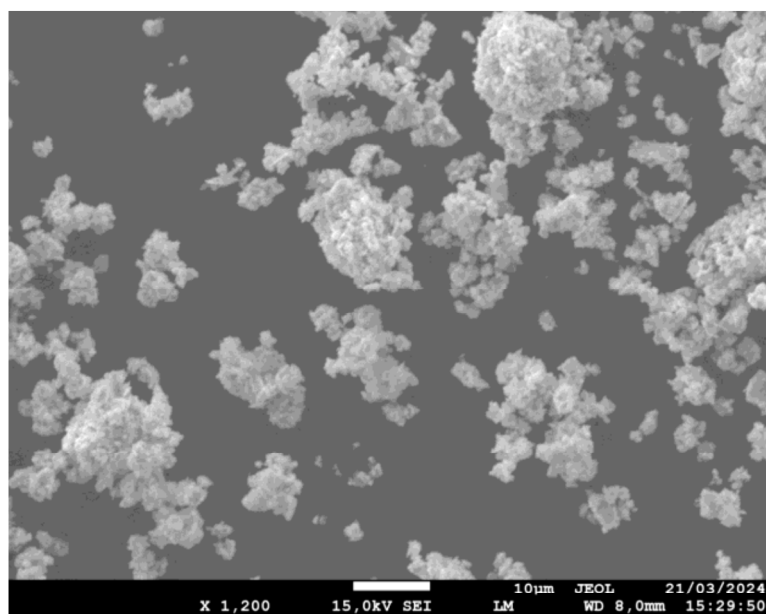


Figura 1

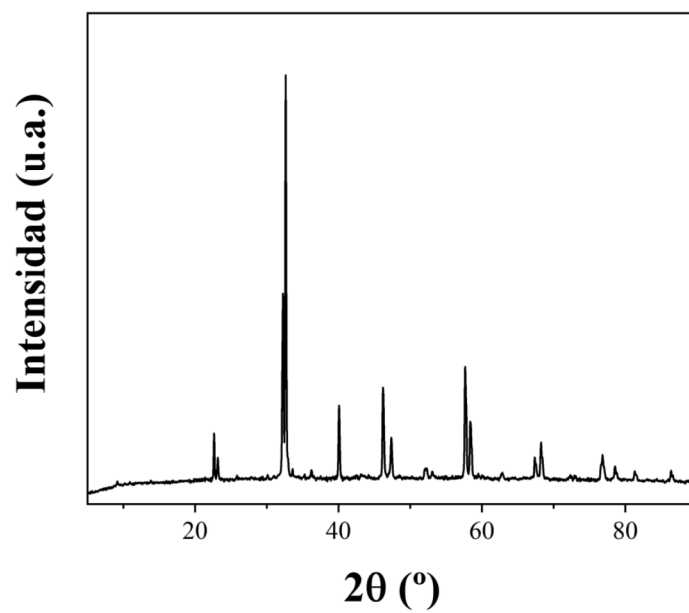


Figura 2

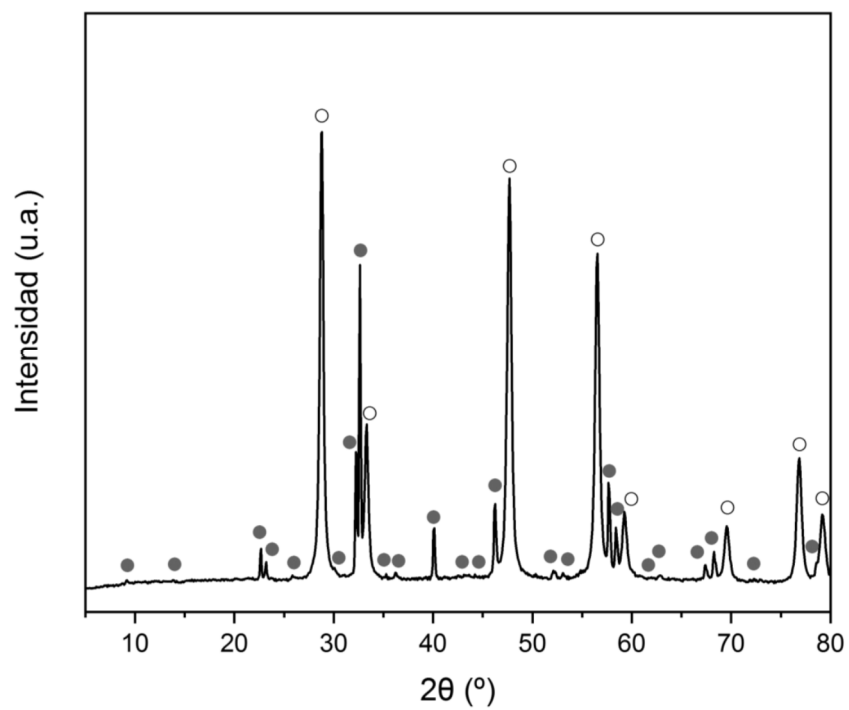


Figura 3

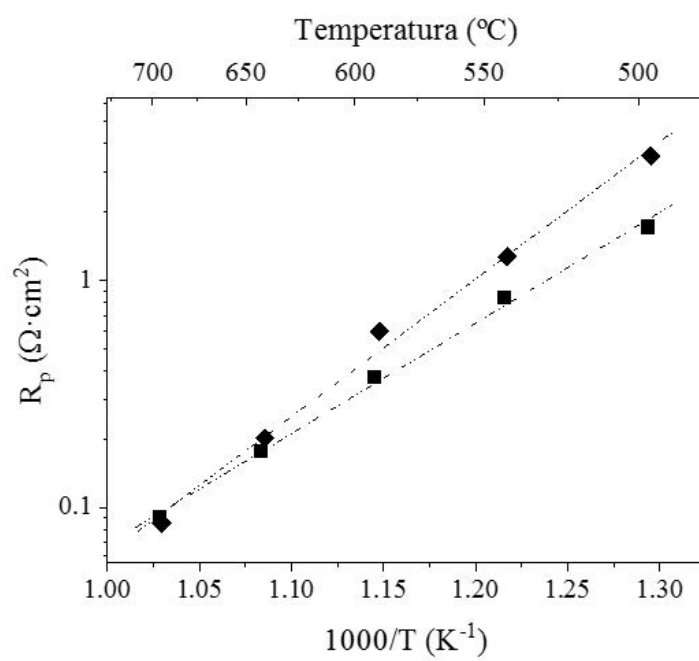


Figura 4