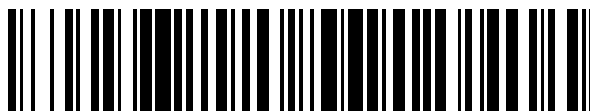


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 456 821**

51 Int. Cl.:

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 8/12 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2009** **E 09014539 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014** **EP 2194597**

54 Título: **Pila de óxido sólido y apilamiento de pilas de óxido sólido**

30 Prioridad:

03.12.2008 DK 200801704

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.04.2014

73 Titular/es:

TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK (100.0%)
Anker Engelundsvej 1 Bygning 101A
2800 Kgs. Lyngby, DK

72 Inventor/es:

VANG HENDRIKSEN, PETER;
BARFOD, RASMUS;
LIU, YI-LIN y
CHEN, MING

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 456 821 T3

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

DESCRIPCIÓN

Pila de óxido sólido y apilamiento de pilas de óxido sólido.

La invención se refiere a pilas de óxido sólido (SOCs) en las cuales la formación de productos de degradación es reducida. Más específicamente, la invención se refiere a pilas de combustible de óxido sólido y celdas de electrólisis de óxido sólido en las cuales la degradación de los electrodos de oxígeno que comprenden lantano-estroncio-manganito (LSM) está inhibida.

Las pilas de óxido sólido, conocidas también como pilas de óxido sólido reversibles, pueden utilizarse como pilas de combustible de óxido sólido y como celdas de electrólisis de óxido sólido. La pila de óxido sólido está constituida básicamente por tres capas diferentes - una capa intermedia de un electrolito conductor de iones óxido que es hermética a los gases que está estratificada entre capas de electrodo. Las capas de electrodo son porosas, conductoras de electrones e iones y cada pila de óxido sólido tiene un electrodo de oxígeno y un electrodo de combustible. Una pila de combustible de óxido sólido se describe a continuación:

Una pila de combustible de óxido sólido (SOFC) es una pila de combustible de alta temperatura que genera electricidad directamente por una reacción electroquímica, y está compuesta enteramente de materiales óxido en estado sólido, típicamente materiales cerámicos. Esta composición permite que las SOFCs operen a temperaturas mucho más altas que otros tipos de pilas de combustible tales como las pilas de combustible PEM. Las temperaturas típicas de operación son 600°C a 1000°C.

En la pila de combustible de óxido sólido, el electrodo de oxígeno es el cátodo en el que tiene lugar una reducción del oxígeno a iones oxígeno. El electrodo de combustible es el ánodo en el que tiene lugar la oxidación del hidrógeno a iones hidrógeno y finalmente agua. En la pila de combustible de óxido sólido tiene lugar una conversión electroquímica de energía, por la cual se genera electricidad a partir de suministros externos de combustible (en el lado del ánodo) y oxidante (en el lado del cátodo). Estos reaccionan para ello en los electrodos en presencia de un electrolito.

Usualmente, la sustancia reaccionante que fluye al ánodo es un combustible tal como hidrógeno o metano. Cuando se utiliza metano como combustible, tiene lugar una reformación interna en la superficie del ánodo por la cual el metano se reforma en presencia de vapor a hidrógeno y monóxido de carbono. El hidrógeno se convierte luego en la reacción electroquímica. El oxidante que fluye al cátodo es usualmente aire u oxígeno.

Las pilas de combustible de óxido sólido pueden hacerse funcionar en modo inverso como celdas de electrólisis de óxido sólido (SOEC) a fin de realizar la electrólisis de H₂O y/o CO₂ para producción de hidrógeno o gas de síntesis (una mezcla de hidrógeno, H₂, y monóxido de carbono, CO).

En la celda de electrólisis de óxido sólido el electrodo de oxígeno es el ánodo en el que tiene lugar una oxidación de iones oxígeno a oxígeno. El electrodo de combustible es el cátodo en el que tiene lugar la reducción de agua a hidrógeno.

Los electrodos compuestos de oxígeno convencionales se fabrican utilizando un material conductor de electrones tal como lantano-estroncio-manganito (LSM) y un material conductor de iones oxígeno tal como circonia estabilizada con itria (YSZ). Estos electrodos de oxígeno están depositados sobre una superficie de electrolito densa constituida por un óxido sólido conductor de iones oxígeno tal como YSZ.

Las reacciones de oxidación reducción tienen lugar principalmente en los límites de la fase triple en la que el electrodo, el electrolito y oxígeno o hidrógeno están en contacto unos con otros. El límite de la fase triple se ve influido por tanto por las reacciones que ocurren en la interfase entre el electrodo y el electrolito. Por consiguiente son importantes la difusión eficiente del gas y las áreas de contacto incrementadas entre el electrolito y los electrodos.

La eficiencia de electrodo de oxígeno está determinada principalmente por la resistencia presente en la interfase electrodo de oxígeno-electrolito. Es deseable reducir la resistencia interfacial y aumentar la existencia de límites de la fase triple. Con ello se reduce la resistencia de polarización del electrodo y se aumenta la eficiencia global de electrodo de oxígeno. La temperatura de operación de la pila y la presión parcial de oxígeno en la cámara de electrodo de oxígeno influyen también en la eficiencia de electrodo de oxígeno. Un control inadecuado de los factores anteriores puede conducir a la formación de productos de degradación en los límites de la fase triple y por tanto una reducción en la eficiencia de la SOFC o SOEC.

Un producto de degradación conocido que da como resultado una resistencia interfacial incrementada entre el electrodo de oxígeno y el electrolito es el circonato de lantano, La₂Zr₂O₇ (abreviado LZO). Este indeseable producto de degradación se forma en la interfase entre el electrodo de oxígeno lantano-estroncio-manganito (LSM) y el electrolito de circonia estabilizada con itria (YSZ) y su formación se ve aumentada por calentamiento de la por ejemplo SOFC a temperaturas elevadas tal como durante la sinterización de la SOFC. La formación de LZO se ve incrementada también bajo polarización alta durante las pruebas de la pila.

Otros productos de degradación conocidos son circonato de estroncio (SZO) y compuestos óxido de La-Zr-Si, y Sr-Zr-Si.

La degradación de LSM-YSZ ha sido identificada como la contribución dominante a la degradación de la pila en condiciones de test severas, es decir a temperaturas bajas y densidades de corriente altas. Barfod et al. Solid State Electrochemistry Proc. 26th Risø International Symposium on Materials Science, Risø National Laboratory, Roskilde, page 121 (2005), señalan también que la tasa de degradación es fuertemente dependiente de la presión parcial de oxígeno en el lado del cátodo en las pilas de combustible de óxido sólido, siendo la tasa de degradación significativamente mayor en el aire que en oxígeno puro.

Kuscer, D. et al. han consignado en Solid State Ionics 78 (1995) 79, que tanto LZO como silicato de La se forman en la interfase $\text{LaMnO}_3/\text{YSZ}$ durante el envejecimiento a 1450°C .

Estudios realizados (A. Hagen et al. Electrochemical Society Transactions, vol. 2007-07, No. 1, páginas 301-309) indican que LZO está presente como partículas de tamaño nanométrico distribuidas local y preferiblemente en las áreas de contacto LSM/electrólito en pilas de combustible de óxido sólido testadas durante largo plazo. La formación de partículas de circonato de estroncio (SZO) de tamaño nanométrico en la interfase entre el cátodo y el electrolito puede ser también una posibilidad. Ambas fases de LZO y SZO tienen propiedades aislantes debido a su baja conductividad cuando se comparan con el electrolito de circonia, y su presencia debilita el contacto eléctrico del cátodo y el electrolito.

Se han realizado diversos intentos para inhibir la formación de circonato de lantano. La Patente US No. 7.141-329 B2 describe un electrodo que tiene una microestructura de límite de fase triple extendido con un recubrimiento de film de ceria porosa conductora de iones. Este recubrimiento está hecho de uno o más soles de óxido aditivados seleccionados de soles polímeros o sol particulado de CeO_2 y puede fabricarse a una temperatura más baja empleando un método sol-gel que da como resultado la prevención de la generación de productos de reacción interfacial indeseados.

Umemura, F. et al. (Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku (Electrochemistry and Industrial Physical Chemistry) (Japan) v63:2. (5 Feb 1995), páginas 128-133) evaluaron la caracterización microscópica de un electrodo de aire degradado para examinar la sinterización y reacción de un material de electrodo. Se produjeron y se midieron semi-pilas por $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ y se obtuvo 8YSZ cuando se añadió circonia estabilizada con 8% de Y_2O_3 . La adición del YSZ controlaba la generación de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en la interfase entre el electrodo y el electrolito.

Las características electroquímicas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ para pilas de combustible de óxido sólido y la formación de circonato de lantano ha sido estudiada también por Lee, H.M. en Materials Chemistry and Physics, 2003, V77, N3 (30 de enero), páginas 639-646. La cantidad óptima de Sr en $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ para un material de cátodo de pila de combustible de óxido sólido fue estudiada observando la resistencia a la transferencia de cargas, conductividad eléctrica, y reactividad con el electrolito. Se investigó la reactividad entre el electrolito y $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$ ($B = \text{Cr, Mn, Co}$) y se encontró que la fase secundaria, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, no se formaba cuando la cantidad de sustitución de Sr era 50% molar.

Otros intentos conocidos para controlar la formación de LZO y SZO incluyen la utilización en la SOFC de un cátodo de LSM que contiene un exceso de Mn. Durante la preparación, el cátodo de LSM es superestequiométrico en manganeso, por lo cual está presente óxido de manganeso como fase secundaria en el cátodo.

La solicitud de patente JP No. 5.190.183 describe una pila de combustible de óxido sólido con un electrodo de combustible que contiene circonia estabilizada con itria. Subsiguientemente, se prepara una lechada de polvo de circonia estabilizado con itria pulverizada y polvo de MnO_x y se aplica esta lechada a la superficie del electrolito sólido, seguido por calcinación. Por tanto, existe manganeso en la zona trifásica constituida por electrodo de combustible, un electrolito sólido y la fase gaseosa. La polarización de activación del electrodo de combustible resultaba menor y la producción de la pila SOFC aumentaba.

US 2008/0193803 concierne a un método de formación de un electrodo mixto por infiltración de una estructura porosa con una solución precursora, impregnando especialmente un electrodo con lantano-estroncio-manganito. Este documento, sin embargo, no describe una ratio atómica de manganeso a lantano y estroncio en el lantano-estroncio-manganito que sea mayor que 1.

US 6.682.842 concierne a estructuras compuestas electrodo/electrolito más bien que a pilas de óxido sólido, y no describe que el electrodo de oxígeno pueda comprender una composición de lantano-estroncio-manganito y circonia estabilizada, ni que la ratio atómica de manganeso a lantano y estroncio en el lantano-estroncio-manganito pudiera ser mayor que 1.

Asimismo, EP 1.928.049 describe la impregnación de un electrodo de una pila de óxido sólido con lantano-estroncio-manganito, impregnando especialmente un cátodo con una suspensión coloidal de lantano-estroncio-manganito. Sin embargo, no se describe una ratio atómica de manganeso a lantano y estroncio en el lantano-estroncio-manganito que sea mayor que 1.

US 2004/0166380 se refiere a electrodos porosos para uso en pilas de combustible de óxido sólido. Los electrodos se preparan por impregnación de una matriz cerámica porosa, tal como YSZ, con precursores para un material electrónicamente conductor seleccionado de sales solubles de La, Sr y Cr o Mn. No se describe una ratio atómica de manganeso a lantano y estroncio en el lantano-estroncio-manganito que sea mayor que 1.

- 5 Análogamente a lo anterior, US 2008/0124602 describe la impregnación de una solución preparada a partir de nitratos de La, Sr y Mn disueltos en agua. Una vez más, no se describe una ratio atómica de manganeso a lantano y estroncio en el lantano-estroncio-manganito que sea mayor que 1.

- 10 J. Mater. Sci. 43, 6799-6833 (2008) describe también una pila electroquímica que comprende un ánodo, una capa de electrolito de circonia estabilizada y un cátodo completo impregnado con lantano-estroncio-manganito, pero no se describe una ratio atómica de manganeso a lantano y estroncio en el lantano-estroncio-manganito que sea mayor que 1.

- 15 La reactividad química e interdifusión de LSM e YSZ han sido estudiadas por Roosmalen, J.A.M. et al. Solid State Ionics 52 (1992), páginas 303-312. Los autores observan la formación de productos de reacción LZO y SZO y proponen que capas de reacción resultantes que incluyen LZO y SZO podrían dar como resultado pérdidas tanto óhmicas como de polarización de la SOFC. Los investigadores sugieren que las pérdidas óhmicas se deben a la baja conductividad de los productos de reacción y que las pérdidas de polarización son debidas al bloqueo de la transferencia de oxígeno en el límite trifásico entre cátodo, electrolito y oxígeno. Se sugiere reducir la actividad de La y/o Sr por disminución de la ratio (La, Sr): Mn en LSM.

- 20 Sin embargo, estos pasos de introducción de manganeso en una cantidad superestequiométrica, aunque han demostrado ser eficaces en la reducción de la formación de circonato, no son suficientes para evitar la formación de LZO y SZO en la interfase en los límites trifásicos entre el electrodo de oxígeno que comprende LSM y el electrolito YSZ en las pilas de óxido sólido, cuando éstas se hacen funcionar durante periodos prolongados y a polarización intensa.

- 25 Por consiguiente, es un objetivo de la invención proporcionar una pila de óxido sólido menos propensa a la degradación.

Es un objeto adicional de la invención proporcionar una pila de óxido sólido que exhibe eficiencia mejorada a largo plazo.

Estos objetivos y otros se alcanzan proporcionando una pila de óxido sólido que puede obtenerse por un proceso que comprende los pasos de:

- 30 - depositar una capa de electrodo de combustible sobre una capa de soporte del electrodo de combustible,
- depositar una capa de electrolito que comprende circonia estabilizada sobre la capa de electrodo de combustible para proporcionar un montaje de soporte del electrodo de combustible, electrodo de combustible y electrolito,
- 35 - opcionalmente, sinterizar el montaje conjunto de soporte del electrodo de combustible, electrodo de combustible y electrolito para proporcionar una semipila pre-sinterizada,
- depositar sobre la capa de electrolito de la semipila pre-sinterizada una o más capas de electrodo de oxígeno, comprendiendo al menos una de la una o más capas de electrodo de oxígeno una composición de lantano-estroncio-manganito y circonia estabilizada para proporcionar una pila de óxido sólido completa y
- 40 - sinterizar la una o más capas de electrodo de oxígeno junto con la semipila pre-sinterizada para proporcionar una pila de óxido sólido sinterizada completa,

caracterizándose dicho proceso por que la una o más capas de electrodo de oxígeno de la pila de óxido sólido sinterizada completa está/están impregnadas con manganeso para obtener una pila de óxido sólido impregnada con manganeso y en donde la ratio atómica de manganeso a lantano y estroncio en el lantano-estroncio-manganito es mayor que 1.

- 45 La sinterización del montaje conjunto de soporte del electrodo de combustible, electrodo de combustible y electrolito para proporcionar una semipila pre-sinterizada es opcional. Si no se realiza la sinterización, entonces el montaje del soporte del electrodo de combustible, electrodo de combustible y electrolito proporciona una semipila.

En este caso, los pasos subsiguientes son como sigue:

- 50 - depositar sobre la capa de electrolito de la semipila una o más capas de electrodo de oxígeno, comprendiendo al menos una de la una o más capas de electrodo de oxígeno una composición de lantano-estroncio-manganito y circonia estabilizada para proporcionar una pila de óxido sólido completa,

- sinterizar la una o más capas de electrodo de oxígeno junto con la semipila para proporcionar una pila de óxido sólido sinterizada completa, e
- impregnar la una o más capas de electrodo de oxígeno de la pila de óxido sólido sinterizada completa con manganeso para obtener una pila de óxido sólido impregnada con manganeso.

5 De acuerdo con ello, la invención abarca una pila de óxido sólido que comprende una capa de electrodo de combustible depositada sobre una capa de soporte del electrodo de combustible y una capa de electrolito que comprende circonia estabilizada depositada sobre la capa del electrodo de combustible, y depositada sobre la capa de electrolito una o más capas de electrodo de oxígeno, comprendiendo al menos una de la una o más capas de electrodo de oxígeno una composición de lantano-estroncio-manganito y circonia estabilizada, y el electrodo de combustible, la capa de soporte del electrodo de combustible, la capa de electrolito y la una o más capas de electrodo de oxígeno que se sinterizan simultáneamente, y estando impregnadas ulteriormente la una o más capas de electrodo de oxígeno sinterizadas soporte de electrodo de combustible con manganeso.

De acuerdo con ello, la invención abarca un proceso para la preparación de la pila de óxido sólido que comprende los pasos de:

- 15 - depositar una capa de electrodo de combustible sobre
- depositar una capa de electrolito que comprende circonia estabilizada sobre la capa de electrodo de combustible para proporcionar un montaje de soporte del electrodo de combustible, electrodo de combustible y electrolito,
- 20 - opcionalmente, sinterizar el conjunto del montaje de soporte del electrodo de combustible, electrodo de combustible y electrolito para proporcionar una semipila pre-sinterizada,
- depositar sobre la capa de electrolito de la semipila pre-sinterizada una o más capas de electrodo de oxígeno, comprendiendo al menos una de la una o más capas de electrodo de oxígeno una composición de lantano-estroncio-manganito y circonia estabilizada para proporcionar una pila de óxido sólido completa y
- 25 - sinterizar la una o más capas de electrodo de oxígeno junto con la semipila pre-sinterizada para proporcionar una pila de óxido sólido sinterizada completa. Este proceso se caracteriza por que la una o más capas de electrodo de oxígeno de la pila de óxido sólido sinterizada completa está/están impregnadas con manganeso para obtener una pila de óxido sólido impregnada con manganeso y por que la ratio atómica de manganeso a lantano y estroncio en el lantano-estroncio-manganito es mayor que 1.

30 Adicionalmente, la invención proporciona un apilamiento de pilas de óxido sólido que comprende una o más de las pilas de combustible de óxido sólido o una o más celdas de electrólisis de óxido sólido.

En una realización de la invención, la circonia se estabiliza con itria, escandia, magnesia u óxido de calcio.

En una realización preferida de la invención, la circonia se estabiliza con itria.

35 En una realización adicional de la invención, la impregnación de la una o más capas de electrodo de oxígeno con manganeso se lleva a cabo repetidamente hasta que al menos una de la una o más capas de electrodo de oxígeno se ha impregnado con una cantidad predeterminada de manganeso.

40 En otra realización de la invención, la impregnación de la una o más capas de electrodo de oxígeno con manganeso se realiza repetidas veces hasta que la capa de electrodo de oxígeno que comprende una composición de lantano-estroncio-manganito y circonia estabilizada se ha impregnado con una cantidad predeterminada de manganeso. Esta realización puede estar combinada con una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente y más adelante.

En una realización adicional de la invención, la impregnación con manganeso se lleva a cabo sobre la superficie de al menos una de la una o más capas de electrodo de oxígeno en concentraciones de 0,5 a 5 mg/cm².

En otra realización adicional de la invención, la impregnación con manganeso se lleva a cabo utilizando una solución acuosa de una sal de manganeso (II). Esta sal es preferiblemente un nitrato, un sulfato o un cloruro.

45 En una realización de la invención, la una o más capas de electrodo de oxígeno se depositan sobre la capa de electrolito por estampación en tamiz, polimerización, colada en cinta o pirólisis en spray.

De acuerdo con la invención, un apilamiento de pilas de óxido sólido comprende una o más pilas de óxido sólido. El apilamiento de pilas de óxido sólido puede comprender al menos dos pilas de óxido sólido.

La pila de óxido sólido es una pila de combustible de óxido sólido o una celda de electrólisis de óxido sólido.

La pila de óxido sólido de la invención se caracteriza por tener una interfase entre el electrodo de oxígeno y el electrolito que es rico en manganeso. El manganeso está presente en exceso y puede estar presente localmente en los límites de la fase triple entre el electrolito, el electrodo de oxígeno y el oxígeno gaseoso o presente como una capa situada entre el electrodo de oxígeno y el electrolito.

- 5 La presencia de manganeso en exceso, sea como una capa o localmente en los límites de la fase triple protege eficazmente la interfase electrodo de oxígeno/electrolito contra la degradación durante la operación del apilamiento de pilas de combustible por reducción de la reactividad entre LSM en el electrodo de oxígeno y circonia estabilizada en el electrolito. El riesgo de formación de circonato se reduce.

- 10 La invención se refiere a la reducción de la degradación en las pilas de óxido sólido. La misma concierne a la inhibición de la degradación en los electrodos del tipo lantano-estroncio-manganito (LSM), con inclusión de electrodos compuestos del tipo LSM/NSZ (circonia estabilizada, donde N representa diferentes componentes estabilizadores) en las pilas de combustible de óxido sólido y las celdas de electrólisis de óxido sólido.

- 15 La degradación se ha identificado como la pérdida de recubrimiento de LSM y la pérdida de longitud límite de la fase triple. La misma se observa por una reducción del tamaño de las áreas de contacto individuales LSM/electrolito y una disminución en la longitud de los límites de la fase triple debida a la formación de al menos una de las fases aislantes LZO, SZO y compuestos óxidos Sr-Zr-Si. Las fases aislantes están presentes como nanopartículas distribuidas localmente y de modo preferible en las áreas de contacto LSM/electrolito.

- 20 La pila de óxido sólido de la invención es adecuada para uso como una pila de combustible de óxido sólido o celda de electrólisis de óxido sólido. La misma tiene una concentración reducida de una o más de las fases aislantes LZO (la más importante), SZO y La-Zr-Si o Sr-Zr-Si si los compuestos, cuando se compara con una pila de óxido sólido que tiene un electrodo de oxígeno convencional. La concentración reducida se observa tanto antes como después de exposición a condiciones severas de operación tales como periodos de polarización intensa y operación prolongada.

- 25 Adicionalmente, la adhesión entre el electrodo de oxígeno y el electrolito de la pila de óxido sólido de la invención se mejora debido a que se evita que los granos de LSM se desprendan por sí mismos de la superficie del electrolito de circonia estabilizada.

- 30 La pila de óxido sólido ha sido modificada de una manera especial a fin de facilitar esta reducción en la formación de las fases aislantes. La modificación comprende sinterización de la pila de óxido sólido después de deposición de la capa de electrodo de oxígeno seguida por impregnación de la capa de electrodo de oxígeno con una solución de manganeso.

La preparación de la pila de óxido sólido de la invención se describe en detalle como sigue:

- 35 Se prepara una capa de soporte del electrodo de combustible preferiblemente por colada en cinta. Se deposita una capa del electrodo de combustible sobre la capa de soporte del electrodo de combustible mediante, por ejemplo, pulverización u otros métodos bien conocidos en la técnica. La capa del electrodo de combustible y la capa de soporte del electrodo de combustible pueden ser cualesquiera materiales convencionales útiles en la preparación de pilas de óxido sólido.

Para las pilas de óxido sólido, la capa de soporte del electrodo de combustible puede ser por ejemplo una composición Ni-NSZ, donde N puede representar Mg, Ca, Y, Sc u otros elementos conocidos en la técnica, por ejemplo Ce y Gd.

- 40 La capa del electrodo de combustible puede ser alternativamente un metal poroso basado en partículas de aleación Fe-Cr. Adicionalmente, la capa del electrodo de combustible puede ser un material cerámico tal como SrTiO_3 aditivado. Para las pilas de combustible de óxido sólido son preferibles composiciones Ni-NSZ y un metal poroso basado en partículas de aleación Fe-Cr, y para las celdas de electrólisis de óxido sólido son preferibles materiales cerámicos tales como SrTiO_3 aditivado.

- 45 Para las pilas de óxido sólido, la capa del electrodo de combustible puede ser por ejemplo (1) una composición Ni-NSZ donde N representa Mg, Ca, Y, Sc, y (2) un material cerámico tal como SrTiO_3 aditivado.

Para las pilas de óxido sólido son preferibles 1) y 2), y para las celdas de electrólisis de óxido sólido es preferible 2).

- 50 Se deposita una capa de electrolito sobre la capa del electrodo de combustible. La capa de electrolito es circonia estabilizada, abreviada generalmente como NSZ, donde N denota el elemento estabilizador. N representa itrio, escandio, magnesio o calcio. Es preferible circonia estabilizada con itria (YSZ) y es muy preferible $\text{Y}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,925}$ (abreviado TZ8Y) tanto para las pilas de combustible de óxido sólido como para las celdas de electrólisis de óxido sólido.

La deposición puede llevarse a cabo preferiblemente por pulverización, estampación con tamiz, pirólisis en spray, colada en cinta u otros métodos conocidos en la técnica.

El montaje de la capa de soporte del electrodo de combustible, la capa del electrodo de combustible y el electrolito se conoce generalmente como una semipila. La semipila obtenida basada en estos componentes puede sinterizarse opcionalmente, lo que se conoce también como pre-sinterización. Típicamente, la semipila se sinteriza para proporcionar una semipila pre-sinterizada. La sinterización puede llevarse a cabo a temperaturas superiores a 1200°C. Una ventaja de la inclusión de este paso de sinterización es la producción de una semipila robusta para procesamiento subsiguiente en el que el método de aplicación de electrodo de oxígeno y la temperatura de sinterización pueden seleccionarse dentro de un intervalo más amplio.

Una o más capas de electrodo de oxígeno se depositan luego sobre la capa del electrolito de la semipila o de la semipila pre-sinterizada, y al menos una de las capas de electrodo de oxígeno comprende una composición de lantano-estroncio-manganeso y NSZ (LSM-NSZ), donde N se selecciona del grupo constituido por Mg, Ca, Y, Sc y mezclas de estos elementos. LSM es estequiométrico o superestequiométrico con respecto a manganeso. El manganeso puede estar presente por tanto en exceso en la composición de electrodo de oxígeno. Preferiblemente, el manganeso está presente en un exceso en cantidades hasta 10% en peso.

Por estequiométrico se entiende que la ratio atómica Mn/(La+Sr) es igual a 1, es decir que el material se sinteriza de tal manera que la concentración de los elementos coincide con la correspondiente a una perovskita perfecta. Existen cantidades iguales de (% atómico) de los elementos que ocupan el sitio A en la estructura (La, Sr) y elementos que ocupan el sitio B (Mn).

Por superestequiométrico se entiende que el compuesto se sintetiza de tal manera que existe un exceso de Mn con relación a la ratio 1:1 del compuesto estequiométrico, es decir la ratio manganeso a lantano y estroncio (Mn/(La+Sr)) es mayor que 1 (% atómico). Este desequilibrio conduce a la formación de sitios A vacantes en el material y/o la formación de pequeñas cantidades de fases de óxidos de Mn secundarias tales como MnO, MnO₂ u otras.

Un ejemplo de una capa LSM-NSZ adecuada como capa de electrodo de oxígeno es 50% en peso LSM-50% en peso YSZ.

Se obtiene una pila de óxido sólido completa cuando la una o más capas de electrodo de oxígeno se depositan sobre la capa de electrolito de la semipila o la semipila pre-sinterizada.

La capa de electrodo de oxígeno puede ser también una multicapa compuesta constituida por dos o más capas de composición diferente, donde al menos una capa es una composición de LSM-NSZ, donde N es, por ejemplo, itrio. Un ejemplo de una capa de electrodo de oxígeno dual puede estar constituido por una primera capa de electrodo de oxígeno de LSM-NSZ y una segunda capa de electrodo de oxígeno de LSM. En una realización preferible de la invención, N es itrio.

Las capas de electrodo de oxígeno pueden estar depositadas sobre la capa de electrolito de la semipila o de la semipila pre-sinterizada por métodos diferentes tales como estampado en tamiz, colada de cinta, pulverización, pirólisis en spray u otros métodos similares conocidos en la técnica.

La capa de electrodo de oxígeno que es una composición de LSM-NSZ puede tener un espesor de 5 a 40 micrómetros, y las capas de electrodo de oxígeno que no son una composición de LSM-NSZ pueden tener un espesor de 10 a 100 micrómetros. La capa de electrolito puede tener un espesor de 1 a 20 micrómetros. La capa del electrodo de combustible puede tener un espesor de 1 a 20 micrómetros, y la capa de soporte del electrodo de combustible puede tener un espesor de 200 a 1000 micrómetros.

Después de la deposición de una cantidad predeterminada de la una o más capas de electrodo de oxígeno sobre la capa del electrolito, la semipila o semipila pre-sinterizada depositada con la una o más capas de electrodo de oxígeno se sinteriza para proporcionar una pila de óxido sólido sinterizada completa. Este paso es importante a fin de asegurar la adherencia de electrodo de oxígeno al electrolito. La sinterización tiene lugar a temperaturas de 900°C a 1300°C, con preferencia 950°C a 1100°C.

Después de la sinterización, la una o más capas de electrodo de oxígeno de la pila de óxido sólido sinterizada completa se impregnan con manganeso. La impregnación puede realizarse utilizando una solución de manganeso, que puede ser una solución acuosa de una sal de manganeso, por ejemplo una sal de manganeso(II). Las sales pueden ser por ejemplo nitratos, sulfatos, cloruros u otras sales convencionales adecuadas para formar una solución acuosa de una sal de manganeso. Son preferibles los nitratos. De este modo se obtiene una pila de óxido sólido impregnada con manganeso.

La impregnación de Mn (II) sobre el electrodo de oxígeno puede llevarse a cabo también por un proceso de síntesis por combustión. Por ejemplo como sigue: un precursor que combina glicina con nitrato de Mn en una solución acuosa puede verterse gota a gota sobre el electrodo de oxígeno mientras se calienta la pila. El precursor se calienta también para evaporar el exceso de agua, produciendo con ello un líquido viscoso. El calentamiento ulterior a aproximadamente 180°C causa que el líquido precursor entre en autoignición, y se impregna Mn (II) en el electrodo de oxígeno.

Es una realización preferible de la invención que se deposite nitrato de manganeso sobre la superficie de la capa de electrodo de oxígeno en concentraciones de 0,5 a 5 mg/cm², correspondientes a 0,5-5 mg Mn por cm² en la interfase electrodo de oxígeno/electrolito. A estas concentraciones, el manganeso está presente en exceso, sea localmente en los límites de la fase triple entre el electrolito, el electrodo de oxígeno y el oxígeno gaseoso, o está presente como una capa situada entre el electrodo de oxígeno y el electrolito. Más preferiblemente, aquél está depositado a una concentración de 0,5-3 mg/cm².

La impregnación puede realizarse repetidamente a fin de obtener una concentración predeterminada de manganeso sobre la superficie de la capa de electrodo de oxígeno. La misma puede ayudarse con vacío en caso requerido.

Después de la impregnación con manganeso, la pila de óxido sólido obtenida se seca por calentamiento a una temperatura de hasta 300°C. Después del secado, la pila de óxido sólido resultante es adecuada para uso en un apilamiento de pilas de combustible de óxido sólido o un apilamiento de electrólisis de óxido sólido.

La aplicación de una pila de combustible de óxido sólido obtenida por el proceso de inventiva en un apilamiento de pilas de combustible de óxido sólido conduce a una reducción en el contenido de al menos uno de los productos de degradación LZO, SZO, La-Zr-Si y Sr-Zr-Si en los límites de la fase triple entre el electrodo de oxígeno, el electrolito y el gas después de exposición a condiciones de operación severas.

Fig. 1 ilustra tests de envejecimiento de pilas SOC estándar y pilas SOC de la invención.

Fig. 2 ilustra difractogramas de rayos X de mezclas de polvo YSZ/LSM después de tratamiento térmico en aire o nitrógeno.

Fig. 3 muestra una imagen SEM de la interfase electrolito/electrodo de oxígeno de una pila SOC de la invención después de 1500 horas de prueba.

Fig. 4 muestra una imagen SEM de la interfase electrolito/electrodo de oxígeno de una pila SOC estándar después de 1500 horas de prueba.

Fig. 5 muestra una imagen SEM de la interfase electrolito/electrodo de oxígeno de la misma pila SOC de Fig. 3 con aumento mayor.

Fig. 6 muestra una imagen SEM de la superficie del electrolito después de la retirada de electrodo de oxígeno de una pila SOC de la invención después de 1500 horas de prueba.

Fig. 7 muestra una imagen SEM de la superficie del electrolito después de la retirada de electrodo de oxígeno de una pila SOC estándar después de 1500 horas de prueba.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Preparación de una pila de óxido sólido que contiene manganeso en exceso de concentración

Una pila de óxido sólido cuya interfase electrodo de oxígeno/electrolito contiene Mn en exceso de concentración se fabrica por los pasos siguientes:

(1) colada en cinta de una capa de soporte del electrodo de combustible (AS)

(2) pulverización de una capa de electrodo de combustible (A) sobre la superficie de la capa de soporte del electrodo de combustible

(3) pulverización de una capa de electrolito de 10 micrómetros (E) de circonia estabilizada con 8% de Y₂O₃ (TZ8Y) sobre la superficie de la capa del electrodo de combustible para obtener una semipila

(4) sinterización de la semipila a una temperatura superior a 1200°C

(5) estampación en tamiz de una capa del electrolito de oxígeno LSM-YSZ de 20-30 micrómetros de espesor sobre la superficie de la capa de electrolito

(6) sinterización simultánea de la semipila y la capa de electrodo de oxígeno LSM-YSZ depositada sobre la semipila

(7) impregnación de la capa de electrodo de oxígeno con solución acuosa de nitrato de Mn preparada por disolución de 10 g de nitrato de Mn en 100 ml de agua destilada. Repetición del paso de impregnación hasta que se obtiene una concentración de 0,5-5 mg Mn/cm² en la pila impregnada

(8) secado de la pila impregnada por calentamiento a una temperatura de 80°C para obtener una pila de óxido sólido.

Los detalles siguientes se refieren a los pasos de preparación del ejemplo 1:

La suspensión para colada en cinta se fabrica por medio de molienda en molino de bolas de polvos con polivinilpirrolidona (PVP), polivinil-butiral (PVB) y etanol (EtOH) y metil-etil-cetona (MEK) como aditivos. La suspensión se somete a colada de cinta utilizando un montaje de cuchilla doctor doble, y la cinta se seca subsiguientemente.

- 5 (1) Capa AS: la suspensión comprendía 45% en volumen de circonia estabilizada con itria (YSZ) y 55% en volumen de polvo de NiO. El espesor en crudo de la capa colada en cinta estaba dentro de la gama de 400 μm . La porosidad de esta capa estaba en la gama de 30% después de sinterización y reducción.
- (2) Capa A: la lechada de capa A comprendía 40% en volumen de YSZ y aproximadamente 60% en volumen de polvo de NiO. Después de pulverización y sinterización, el espesor de la capa A era aproximadamente 10 μm . La porosidad de esta capa era aproximadamente 25% después de sinterización y reducción.
- 10 (3) Capa E: la lechada de capa E comprendía TZ8Y. Después de pulverización y sinterización, el espesor de la capa E era aproximadamente 10 μm .
- (4) La semipila constituida por la capa de soporte del electrodo de combustible, la capa del electrodo de combustible y la capa de electrolito se sinterizó en un horno a una temperatura superior a 1200°C con una subida de 100°C/h y se dejó enfriar durante aproximadamente 12 horas a la temperatura ambiente para formar una semipila sinterizada.
- 15 (5) Se depositó una capa de electrodo de oxígeno sobre la semipila sinterizada por estampación en tamiz de una tinta que comprendía una mezcla en ratio 1:1 en peso de $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{1,05}\text{O}_{3-\delta}$ e YSZ sobre la superficie de la capa del electrolito (E). El espesor de la capa de electrodo de oxígeno era 20-30 μm antes de la sinterización.
- 20 (6) Sinterización de la semipila depositada con una capa de electrodo de oxígeno en un horno a aproximadamente 1100°C durante 2 horas y enfriamiento posterior a la temperatura ambiente.
- (7) Impregnación de la capa de electrodo de oxígeno con manganeso: Se preparó una solución acuosa de nitrato de Mn por disolución de 10 g de nitrato de Mn (pureza 99,999%) en 100 ml de agua destilada. La solución se vertió gota a gota sobre la superficie de la capa porosa de electrodo de oxígeno mediante un cuentagotas. Se repitió el proceso de impregnación al menos dos veces para suministrar una concentración de 0,5-5 mg Mn/cm^2 sobre la superficie de electrodo de oxígeno a fin de obtener una pila de óxido sólido.
- 25 (8) Secado de la pila de óxido sólido impregnada por calentamiento en una plancha caliente a aproximadamente 80°C durante 5 minutos.

30 **Ejemplo 2: Preparación de una pila de óxido sólido que contiene manganeso en exceso de concentración**

Se fabricó una pila como se ha reseñado anteriormente para el Ejemplo 1, con la excepción de que en el paso siguiente la impregnación fue ayudada de vacío.

El proceso de impregnación se repitió al menos dos veces para suministrar una concentración de 0,5-4 mg Mn/cm^2 sobre la superficie de electrodo de oxígeno a fin de obtener una pila de óxido sólido.

35 **Ejemplo 3: Preparación de una pila de óxido sólido que contiene manganeso en exceso de concentración**

Se fabricó una pila de óxido sólido como se reseña en el Ejemplo 1 con la excepción de que en el paso 7 el vacío ayudó a la impregnación de la capa de electrodo poroso de oxígeno con una solución de nitrato de Mn que contenía un surfactante Triton-X100 que se produjo por disolución de 1 g de Triton-X100 en 100 ml de solución de nitrato de Mn.

- 40 El proceso de impregnación se repitió al menos dos veces para suministrar una concentración de 0,5-5 mg Mn/cm^2 sobre la superficie de electrodo de oxígeno a la pila de óxido sólido final.

Ejemplo 4: Preparación de una pila de óxido sólido que contiene manganeso en exceso de concentración

Se fabricó una pila de óxido sólido como se reseña anteriormente para el Ejemplo 1 con la excepción de que en el paso 3 la capa E se estampó en tamiz. El espesor de la capa de electrolito era aproximadamente 10 μm .

- 45 En el paso 5, se depositó una capa de electrodo de oxígeno sobre la semipila sinterizada por pulverización de una lechada que comprendía una mezcla en ratio en peso 1:1 de $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{1,05}\text{O}_{3-\delta}$ e YSZ sobre la superficie de la capa del electrolito (E). El espesor de la capa de electrodo de oxígeno era 20-30 μm antes de la sinterización.

El proceso de impregnación se repitió al menos dos veces para suministrar una concentración de 0,5-5 mg Mn/cm^2 sobre la superficie de electrodo de oxígeno a la pila de óxido sólido final.

50 **Ejemplo 5: Preparación de una pila de óxido sólido que contiene manganeso en exceso de concentración**

Se fabricó una pila de óxido sólido como en el Ejemplo 4, con la excepción de que en el paso 7 la impregnación se ayudó con vacío.

El proceso de impregnación se repitió al menos dos veces para suministrar una concentración de 0,5-5 mg Mn/cm² sobre la superficie de electrodo de oxígeno a la pila de óxido sólido.

5 **Ejemplo 6:**

Se fabricó una pila de óxido sólido como en el Ejemplo 4, con la excepción de que en el paso 7 el vacío ayudó a la impregnación de la capa porosa de electrodo de oxígeno con solución de nitrato de Mn que contenía un surfactante Triton-X100 producido por disolución de 1 g de Triton-X100 en 100 ml de solución de nitrato de Mn.

10 El proceso de impregnación se repitió al menos dos veces para suministrar una concentración de 0,5-5 mg Mn/cm² sobre la superficie de electrodo de oxígeno a fin de obtener una la pila de óxido sólido.

Ejemplos 7-12: Preparación de una pila de óxido sólido que contenía manganeso en exceso de concentración utilizando sulfato de manganeso para impregnación

Estos ejemplos se realizaron del mismo modo que en los Ejemplos 1 a 6. Sin embargo, se utilizó sulfato de Mn en lugar de nitrato de Mn para preparar la solución acuosa por impregnación.

15 **Ejemplos 13-18: Preparación de una pila de óxido sólido que contenía manganeso en exceso de concentración utilizando cloruro de manganeso**

Estos experimentos se realizaron como en los Ejemplos 1 a 6, pero se utilizó cloruro de Mn en lugar de nitrato de Mn para preparar la solución acuosa para impregnación.

Ejemplo 19: Preparación de una pila de óxido sólido que contenía manganeso en exceso de concentración

20 Se fabricó una pila de óxido sólido como en el Ejemplo 1, con la excepción de que en el paso 1 la suspensión comprendía polvo de aleación Fe-Cr, aglomerante orgánico y formador de poros. El espesor en crudo de la capa colada en cinta del soporte del electrodo de combustible era aproximadamente 400 µm. La porosidad de esta capa estaba comprendida en un intervalo de 20-30% después de la sinterización.

25 El proceso de impregnación se repitió al menos dos veces para suministrar una concentración de 0,5-5 mg Mn/cm² sobre la superficie de electrodo de oxígeno para obtener una pila de óxido sólido.

Ejemplo 20: Preparación de una pila de óxido sólido que contenía manganeso en exceso de concentración por síntesis por combustión

30 Se fabricó una pila de óxido sólido como en el Ejemplo 1, con la excepción de que en el paso 7 se utilizó un proceso de síntesis por combustión para impregnar Mn (II) sobre el electrodo de oxígeno. Un precursor que combinaba glicina con nitrato de Mn en solución acuosa se vertió por goteo sobre el electrodo de oxígeno, mientras se calentaba la pila. El precursor se calentó para evaporar el exceso de agua produciendo un líquido viscoso. El calentamiento ulterior a aproximadamente 180°C hizo que el líquido precursor entrara en autoignición, y se impregnó Mn (II) en el electrodo de oxígeno.

35 El efecto positivo de la adición de Mn (II) a la interfase electrólito/electrodo de oxígeno por impregnación con una solución acuosa que contenía Mn (II) se documenta en las 5 figuras siguientes.

Fig. 1 ilustra tests de envejecimiento de dos pilas estándar (convencionales) de óxido sólido A y B y 3 pilas de óxido sólido de la invención, C, D y E. El voltaje de la pila se registró a corriente constante en función del tiempo de operación. Las pilas se envejecieron a 750°C bajo polarización intensa (densidad de corriente, $i = 0,75 \text{ A/cm}^2$) durante 1500 horas de prueba.

40 Las tres pilas de óxido sólido de la invención C, D y E se habían impregnado con manganeso después de deposición de la capa de electrodo de oxígeno y sinterización, y tenían una concentración comprendida en el intervalo de 0,5-5 mg Mn/cm². Puede verse que las pilas C, D y E se estabilizan con respecto a voltaje de la pila mucho antes que A y B, que continúan perdiendo voltaje de la pila a todo lo largo del tiempo de operación. La eficiencia de las pilas de óxido sólido de la invención exhibe por tanto mejor durabilidad a largo plazo que las pilas estándar testadas que exhiben degradación intensa.

El efecto beneficioso de la impregnación de la capa de electrodo de oxígeno con Mn es supuestamente suprimir la formación de circonato de La y circonato de Sr y otros productos de degradación mencionados anteriormente. El hecho de que la fuerte degradación observada para las pilas estándar está relacionado probablemente con la formación de circonato se ve respaldado por los descubrimientos reproducidos en Fig. 2.

50 Fig. 2 ilustra difractogramas de rayos X de mezclas de polvo YSZ/LSM después de varios tratamientos térmicos en aire o nitrógeno. La muestra F exhibe los resultados obtenidos después de exposición de la mezcla de polvos

YSZ/LSM a 1000°C en nitrógeno durante 9 semanas, mientras que la muestra G muestra los resultados obtenidos después de exposición de la mezcla de polvos YSZ/LSM a 1000°C en nitrógeno durante 9 semanas seguido por exposición a 1000°C en aire durante 4 semanas.

5 En este caso, se muestran los resultados de los tests de reactividad del polvo y puede verse que ambas muestras F y G exhiben picos para YSZ (a $2\theta \approx 30,1$) y LSM (a $2\theta \approx 32,4$, $32,6$). Sin embargo, la muestra F exhibe un pico adicional para SrZrO_2 a $2\theta \approx 30,9$. Se observó también el mismo pico para la muestra G. Sin embargo, desapareció después de 4 semanas de exposición al aire.

10 Se demuestra así que la formación de circonato es fuertemente dependiente de la presión parcial de oxígeno, $p\text{O}_2$. Se forman productos de degradación de circonato si las mezclas de polvo se tratan térmicamente en N_2 . Éste desaparece nuevamente si los polvos se tratan a continuación térmicamente en aire. Este descubrimiento respalda la hipótesis de trabajo de que la razón para que la tasa de degradación de la pila aumente con la polarización creciente está relacionada con la formación de circonato, dado que el aumento de la polarización corresponde a una reducción en la $p\text{O}_2$ en la interfase electrodo de oxígeno-partícula-electrólito. A baja densidad de corriente ($i = 0,25 \text{ A/cm}^2$) donde la presión parcial relevante de oxígeno, $p\text{O}_2$, en la interfase electrodo oxígeno/electrólito está mucho más próxima a la característica del aire no se observaba degradación alguna.

15 Se sabe que la adición de cantidades superestequiométricas de manganeso proporciona una reducción en la degradación. Sin embargo, esta reducción no es eficaz a largo plazo cuando la operación de las pilas de óxido sólido se lleva a cabo durante periodos prolongados o a polarización alta.

20 Fig. 3 muestra una imagen SEM de la interfase electrólito/electrodo de oxígeno de una pila SOFC de la invención después de 1500 horas de prueba a 750°C, $i = 0,75 \text{ A/cm}^2$. La microestructura de la interfase difiere notablemente de la pila SOFC estándar (véase Fig. 4). Se observa una capa con contenido incrementado de Mn por EDS en la pila de la invención, pero no en la pila estándar. El electrodo de oxígeno en la pila de la invención se adhiere mejor al electrólito que en la pila estándar.

25 Fig. 4 muestra una imagen SEM de la interfase electrólito/electrodo de oxígeno de una pila estándar SOFC después de 1500 horas de prueba a 750°C, $i = 0,75 \text{ A/cm}^2$.

Fig. 5 muestra una imagen SEM de la interfase electrólito/electrodo de oxígeno de la misma pila que en Fig. 3 pero con mayor aumento. Se observan fases secundarias en la región de la interfase.

30 Fig. 6 muestra una imagen SEM de la superficie del electrólito después de la retirada de electrodo de oxígeno de la pila SOFC de la invención al cabo de 1500 horas de prueba a 750°C, $i = 0,75 \text{ A/cm}^2$. Al contrario que la pila estándar representada en Fig. 7, la mayoría de los cráteres LSM están exentos de nanopartículas. Además de cráteres LSM, existen también un gran número de marcas de forma irregular. Las mismas son debidas probablemente a una nueva fase que se introdujo en la interfase por impregnación con Mn y ayudó a anclar el electrodo de oxígeno al electrólito.

35 Fig. 7 muestra una imagen SEM de la superficie del electrólito después de la retirada de electrodo de oxígeno de la pila al cabo de 1500 horas de prueba a 750°C, $i = 0,75 \text{ A/cm}^2$. Se observan pequeños cráteres LSM con nanopartículas de circonato en el borde de los cráteres.

REIVINDICACIONES

1. Una pila de óxido sólido que puede obtenerse por un proceso que comprende los pasos de:
 - depositar una capa de electrodo de combustible sobre una capa de soporte del electrodo de combustible,
 - 5 - depositar una capa de electrolito que comprende circonia estabilizada sobre la capa de electrodo de combustible para proporcionar un montaje de soporte del electrodo de combustible, electrodo de combustible y electrolito,
 - opcionalmente, sinterizar el montaje conjunto de soporte del electrodo de combustible, electrodo de combustible y electrolito para proporcionar una semipila pre-sinterizada,
 - 10 - depositar sobre la capa de electrolito de la semipila pre-sinterizada una o más capas de electrodo de oxígeno, comprendiendo al menos una de la una o más capas de electrodo de oxígeno una composición de lantano-estroncio-manganito y circonia estabilizada para proporcionar una pila de óxido sólido completa y
 - 15 - sinterizar la una o más capas de electrodo de oxígeno conjuntamente con la semipila pre-sinterizada para proporcionar una pila de óxido sólido sinterizada completa,

caracterizado por que la una o más capas de electrodo de oxígeno de la pila de óxido sólido sinterizada completa está/están impregnadas con manganeso para obtener una pila de óxido sólido impregnada con manganeso y en donde la ratio atómica de manganeso a lantano y estroncio en el lantano-estroncio-manganito es mayor que 1.
2. Una pila de óxido sólido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la circonia está estabilizada con itria, escandia, magnesia u óxido de calcio.
3. Una pila de óxido sólido de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la circonia está estabilizada con itria.
4. Una pila de óxido sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la impregnación de la una o más capas de electrodo de oxígeno con manganeso se realiza repetidamente hasta que se ha impregnado al menos una de la una o más capas de electrodo de oxígeno con una cantidad predeterminada de manganeso.
5. Una pila de óxido sólido de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la impregnación de la una o más capas de electrodo de oxígeno con manganeso se realiza repetidamente hasta que la capa de electrodo de oxígeno que comprende una composición de lantano-estroncio-manganito y circonia estabilizada se ha impregnado con una cantidad predeterminada de manganeso.
6. Una pila de óxido sólido de acuerdo con la reivindicación 4 ó 5, en donde la superficie de al menos una de la una o más capas de electrodo de oxígeno está impregnada con manganeso en concentraciones de 0,5 a 5 mg/cm².
7. Una pila de óxido sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la impregnación con manganeso se lleva a cabo utilizando una solución acuosa de sal de manganeso (II).
8. Una pila de óxido sólido de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la sal es un nitrato, sulfato o cloruro.
9. Una pila de óxido sólido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la una o más capas de electrodo de oxígeno está/están depositada(s) sobre la capa de electrolito por estampación en tamiz, pulverización, colada en cinta o pirólisis en spray.
10. Una pila de óxido sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la pila de óxido sólido es una pila de combustible de óxido sólido o una celda de electrolisis de óxido sólido.
11. Apilamiento de pilas de óxido sólido, **caracterizado por que** el mismo comprende una o más celdas de óxido sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Apilamiento de pilas de óxido sólido de acuerdo con la reivindicación 11, en donde la pila de óxido sólido es una pila de combustible de óxido sólido o una celda de electrolisis de óxido sólido.

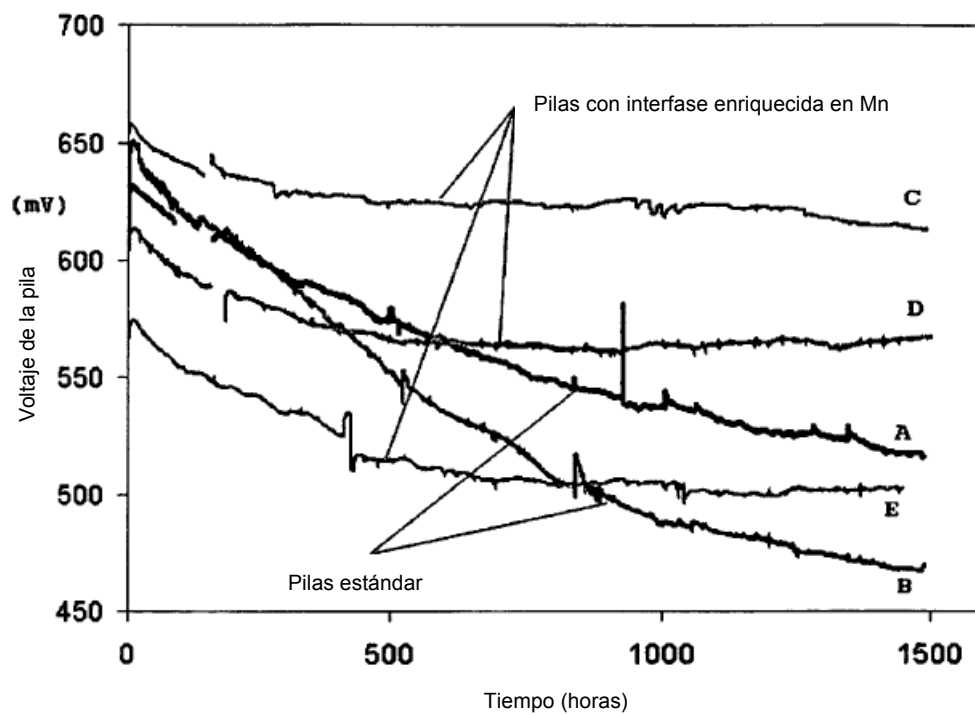


Fig. 1

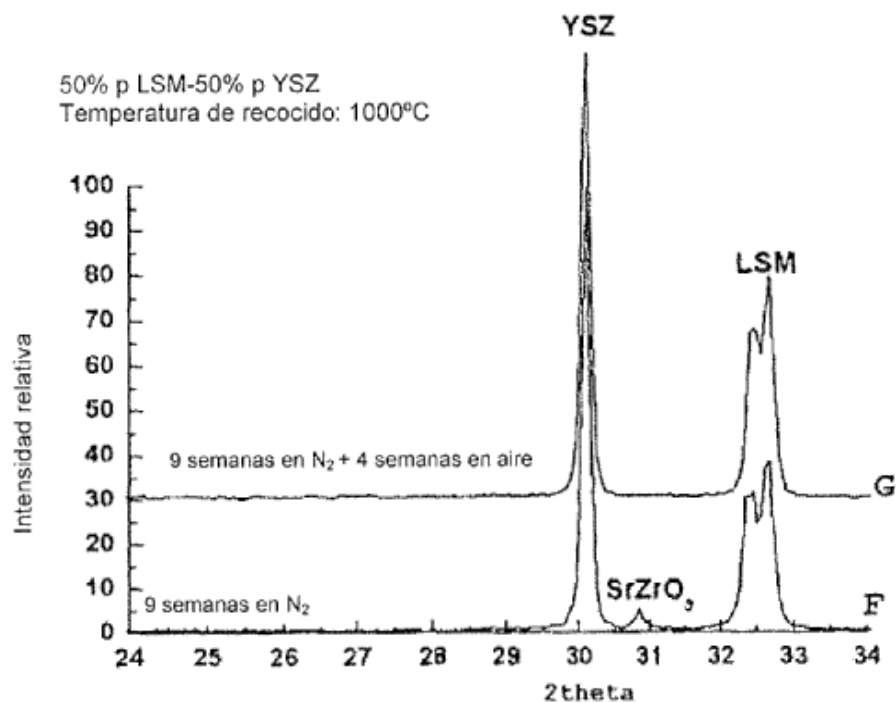


Fig. 2

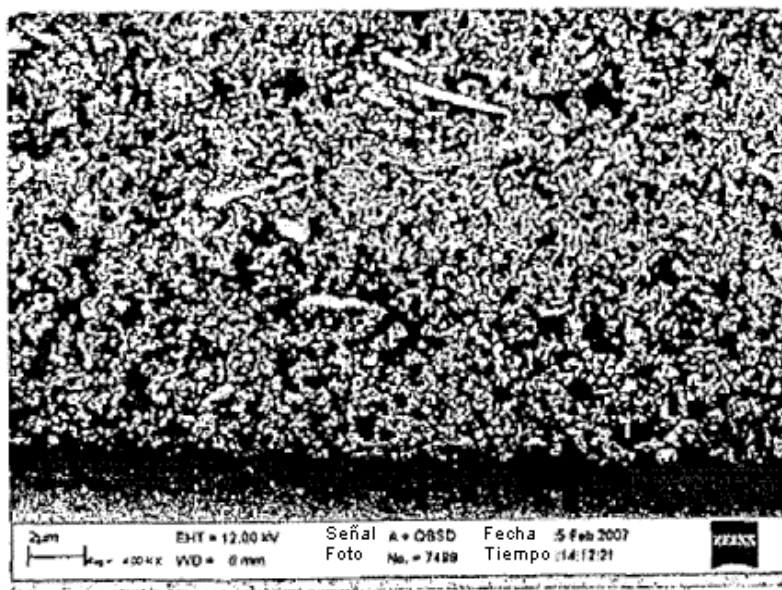


Fig. 3

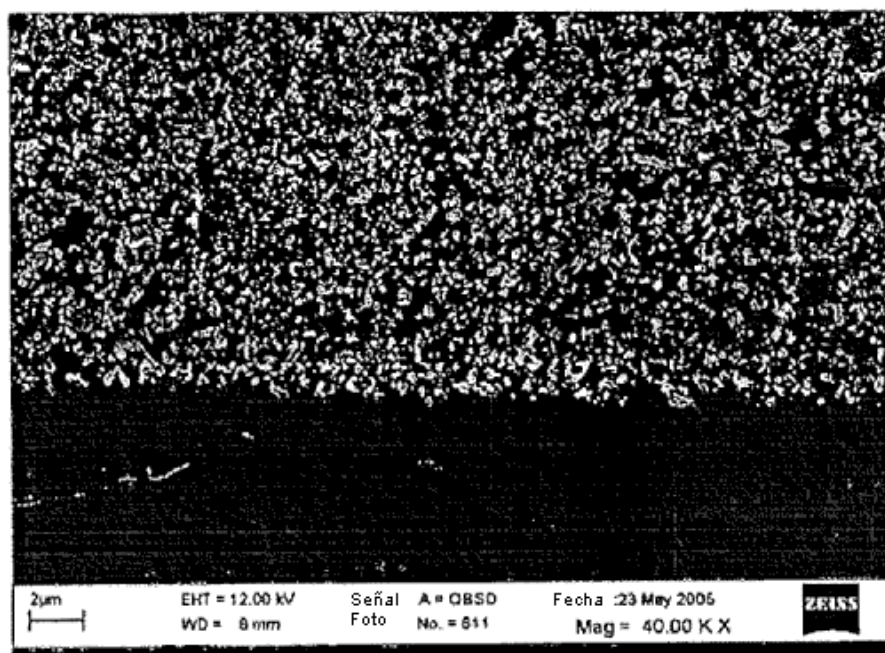


Fig. 4

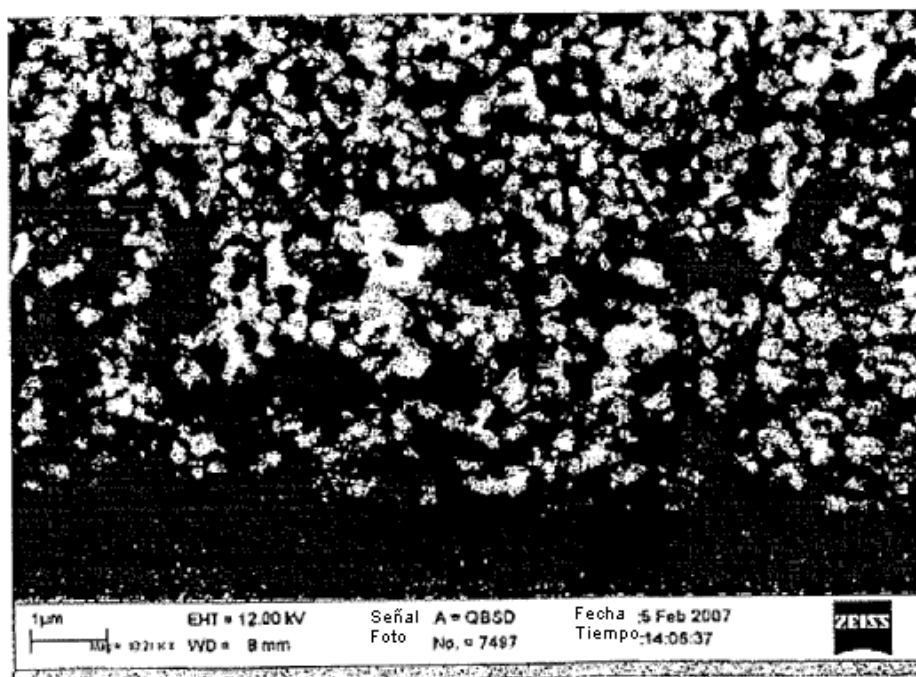


Fig. 5

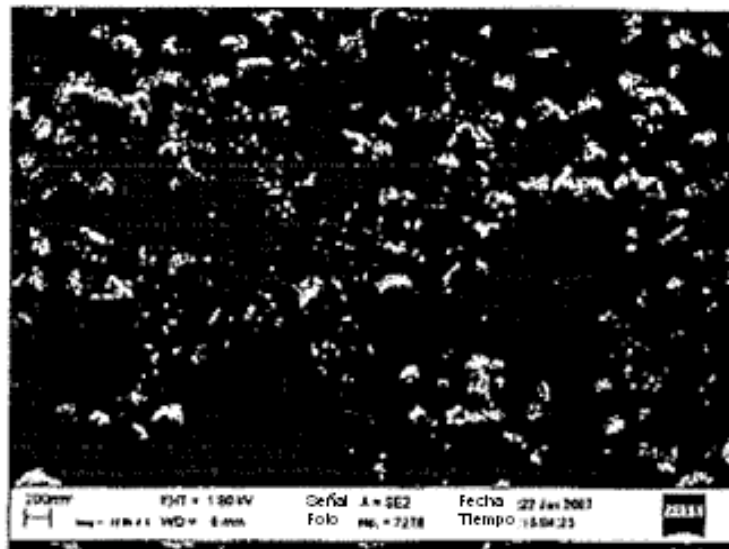


Fig. 6

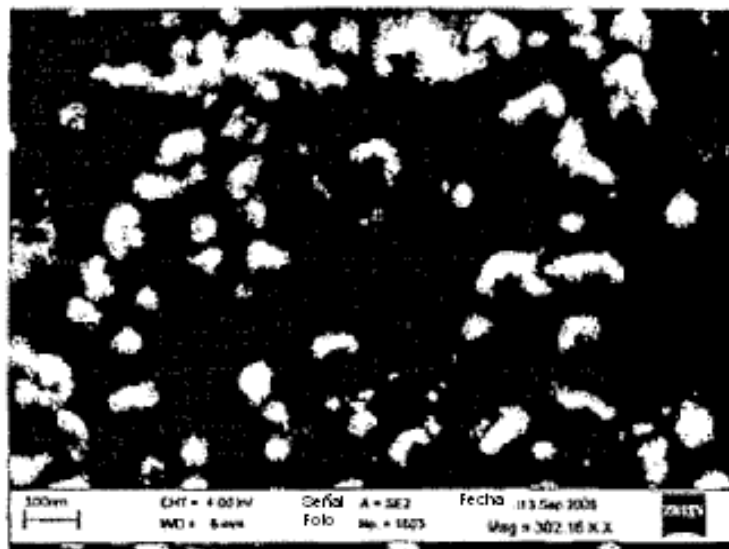


Fig. 7