(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional

(43) Fecha de publicación internacional
3 de junio de 2011 (03.06.2011)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2011/064428 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
B23K 26/40 (2006.01) *H01M 8/12* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2010/070750

(22) Fecha de presentación internacional:
18 de noviembre de 2010 (18.11.2010)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P 200931058
25 de noviembre de 2009 (25.11.2009) ES

(71) Solicitantes *(para todos los Estados designados salvo US)*: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, E-Madrid 28006 (ES). **UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA** [ES/ES]; Campus Plaza San Francisco, Edif. Interfacultades, C/ Pedro Cerbuna, 12, E-50009 Zaragoza (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes *(para US solamente)*: **LARREA ARBAIZAR, Ángel** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), Fac. Físicas, Plaza San Francisco, s/n, E-50009 Zaragoza (ES). **MERINO RUBIO, Rosa** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), Fac. Físicas, Plaza San Francisco, s/n, E-50009 Zaragoza (ES). **ORERA CLEMENTE, Víctor** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), Fac. Físicas, Plaza San Francisco, s/n, E-50009 Zaragoza (ES). **PEÑA TORRE, José Ignacio** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), Fac. Físicas, Plaza San Francisco, s/n, E-50009 Zaragoza (ES). **SOLA MARTÍNEZ, Daniel** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), Fac. Físicas, Plaza San Francisco, s/n, E-50009 Zaragoza (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Rubén Darío, 4, E-28010 Madrid (ES).

(81) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: SYSTEM AND METHOD FOR PRODUCING SELF-SUPPORTING THIN ELECTROLYTE MEMBRANES BY MEANS OF LASER MACHINING

(54) Título : SISTEMA Y PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE MEMBRANAS ELECTROLÍTICAS DELGADAS Y AUTOSOPORTADAS MEDIANTE MECANIZADO LÁSER

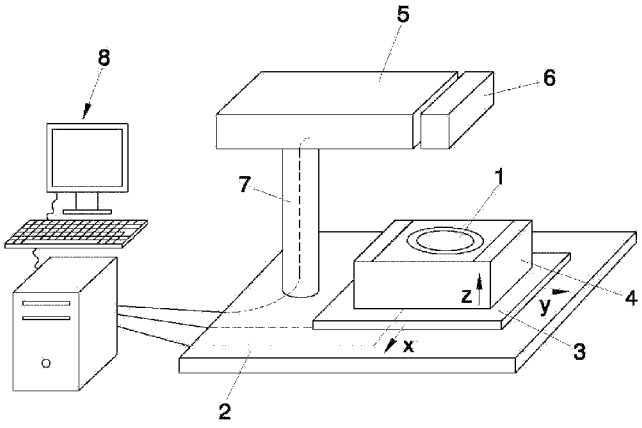


FIG. 1

(57) Abstract: According to the invention, compact ceramics (1) with good ionic conduction at high temperatures, such as yttria-stablised zirconia (YSZ), scandia-stabilised zirconia (SSZ), gadolinium-doped ceria (GDC) or any other, are used to obtain self-supporting thin electrolyte membranes by means of laser machining, the ends of which membranes are supported by a material having the same composition and, consequently, the same thermal expansion coefficient, thereby providing said electrolyte membranes with an absolute thermal stability and sufficient structural strength so that solid oxide fuel cells, electrolyser cells or oxygen sensors can be constructed thereon.

(57) Resumen:

[Continúa en la página siguiente]

WO 2011/064428 A1

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

— *antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))*

A partir de compactos cerámicos (1) de gran conducción iónica a altas temperaturas, ya sea circona estabilizada con itria (YSZ), circona estabilizada con escandia (SSZ), ceria dopada con gadolinio (GDC) o cualquier otro, se consigue obtener mediante mecanizado láser membranas electrolíticas delgadas y autosoportadas, cuyos extremos se encuentran soportados por un material de la misma composición y en consecuencia del mismo coeficiente de dilatación térmica, dotando a dichas membranas electrolíticas de una estabilidad térmica absoluta y que presentan una resistencia estructural suficiente como para poder construir sobre ellas pilas de combustible de óxido sólido, celdas electrolizadoras o sensores de oxígeno.

SISTEMA Y PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE MEMBRANAS ELECTROLÍTICAS DELGADAS Y AUTOSOPORTADAS MEDIANTE MECANIZADO LÁSER

D E S C R I P C I Ó N

OBJETO DE LA INVENCIÓN

La presente invención pertenece al campo de los procedimientos de conversión de energía química en energía eléctrica, y más concretamente a pilas electroquímicas de óxido sólido.

El objeto principal de la presente invención es un sistema y procedimiento para la fabricación de láminas o tubos cerámicos de pared fina auto-soportada, cuyos extremos estén soportados por el mismo material.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Actualmente son bien conocidas las pilas electroquímicas, las cuales incluyen a las pilas de combustible, a los electrolizadores y a los sensores que funcionan en base a mediciones de fuerza electromotriz y/o mediciones de corriente. Estos dispositivos están constituidos por apilamientos de celdas formadas por un conductor iónico que a alta temperatura (500 - 1000ºC) actúa como electrolito sólido, empaquetado entre dos electrodos porosos (ánodo y cátodo). La geometría de las celdas puede ser plana o tubular. En ambos casos el electrolito debe ser denso y estanco al paso de los gases para no mezclar los de las cámaras anódica y catódica.

Los electrolitos más comúnmente utilizados son circona estabilizada con itria (en inglés Yttrium Stabilized Zirconia, YSZ), circona estabilizada con escandia (en inglés Scandium Stabilized Zirconia, SSZ) y ceria dopada con gadolinio (en inglés Gadolinium Doped Ceria, GDC), auque existen muchos más.

Uno de los electrodos, que se mantiene en una atmósfera oxidante, normalmente es un óxido que está dopado para que presente una elevada conductividad eléctrica, tal como manganita de lantano dopado con estroncio. Por otra parte, el otro electrodo se mantiene en una atmósfera reductora y normalmente es un cermet, tal como el níquel-circona.

Las celdas de óxido sólido pueden funcionar en un modo de electrólisis así como en un modo de pila de combustible. En el modo de electrólisis, se suministra a la celda una energía eléctrica de CC así como vapor o dióxido de carbono, o una mezcla de los mismos, y la celda a continuación descompone el gas para formar hidrógeno o monóxido de carbono o sus mezclas, así como oxígeno. En el modo de pila de combustible, la celda funciona oxidando electroquímicamente a un combustible gaseoso, tal como el hidrógeno, el monóxido de carbono, el metano u otros combustibles para producir electricidad y calor.

La resistencia específica por unidad de área del electrolito (en inglés “Area Specific Resistance”, ASR), definida como el cociente entre la caída de potencial en los extremos del electrolito y la densidad de corriente eléctrica que lo atraviesa, es uno de los parámetros fundamentales de una celda de combustible y se considera generalmente que el valor límite para que una celda ofrezca buenas prestaciones está por debajo de 0.15 $\Omega \cdot cm^2$. Para conseguir minimizar las pérdidas de potencial causadas por el electrolito es necesario desarrollar membranas cerámicas que posean una alta conductividad iónica y un bajo espesor.

Como la resistencia de un conductor viene dada por $R=\rho \cdot l/A$, donde ρ es la

resistividad del material, *l* su longitud (el espesor en el caso de una placa) y *A* la superficie, la forma inmediata de producir electrolitos con baja ASR es prepararlos en forma de película delgada, para que tengan baja *l*, o utilizar materiales con baja resistividad. Como la resistividad de los conductores iónicos disminuye con la temperatura, se aumenta la temperatura de operación de la celda hasta conseguir que la resistividad del electrolito alcance los valores necesarios. Otra posibilidad es utilizar electrolitos corrugados con objeto de aumentar la superficie efectiva del electrolito, *A*, sin variar la superficie total de la celda.

Los métodos de preparación del electrolito se pueden dividir en dos grandes tipos: deposición del electrolito sobre un substrato, o compactación del polvo cerámico seguido de densificación a alta temperatura (Subash C. Singhal and Kevin Kendall, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Ed. Elsevier 2003).

El primer método se utiliza para fabricar celdas cuyo soporte mecánico es cualquier parte distinta del electrolito (electrodos, interconectores u otros soportes). Este procedimiento tiene el inconveniente de que si es el cátodo el elegido como soporte, al tener que ser más grueso suele haber problemas de transporte de gases, mientras que si es el ánodo pueden surgir problemas de re-oxidación que llevan a la pérdida de prestaciones de la celda y eventualmente a su rotura. Si se utilizan otros elementos como soporte (los interconectores u otro soporte metálico) la complejidad del método de procesado cerámico va aumentando. Como la capa de electrolito debe ser densa y se deposita sobre un substrato que finalmente tiene que resultar poroso, hay que ajustar muy cuidadosamente el tratamiento térmico de la celda para co-sinterizar el electrolito junto al resto de componentes y obtener finalmente la microestructura deseada.

Otra alternativa son las celdas soportadas sobre un electrolito previamente compactado y sinterizado. Las técnicas más habituales para el conformado del electrolito son colaje en cinta ("tape casting") y laminado en cinta ("tape calendering") para celdas planas, y extrusión y prensado isostático para celdas tubulares. El gran inconveniente de estas celdas es que el

electrolito no es tan fino como los depositados sobre un electrodo. Generalmente tienen más de 100 µm de espesor, por lo que presentan mayor resistencia a la conducción iónica y requieren en consecuencia temperaturas de funcionamiento más altas. Por otro lado fabricar electrolitos más delgados conlleva lógicamente una pérdida de robustez estructural de la celda.

Asimismo, se han preparado membranas delgadas y autosoportadas de YSZ y GDC para pilas de combustible utilizando la tecnología de micromecanizado. El inconveniente de este tipo de membranas es que no son realmente autosoportadas, ya que se hayan soportadas en los bordes por un material de distinta composición que la membrana, lo que provoca que al calentar el electrolito para llevarlo a la temperatura de operación la dilatación térmica de la membrana y del soporte sea distinta, ocasionando la rotura de la membrana.

Lo ideal sería disponer de electrolitos delgados (por debajo de 20 µm) con baja resistencia eléctrica, pero que posean la suficiente resistencia mecánica para que constituyan el soporte estructural del resto de capas cerámicas.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Mediante la presente invención se resuelven los inconvenientes anteriormente citados proporcionando un sistema y procedimiento para la fabricación de membranas electrolíticas delgadas y autosoportadas mediante mecanizado láser, cuyos extremos se encuentran soportados por un material de la misma composición y en consecuencia del mismo coeficiente de dilatación térmica, dotando a dichas membranas de una resistencia estructural suficiente como para poder construir sobre ellas una celda electrolizadora, de combustible o un sensor de oxígeno.

Dichas membranas electrolíticas están constituidas por un compacto cerámico de geometría laminar o tubular según los requerimientos de cada aplicación. Además, dicho compacto cerámico puede encontrarse en estado de "cuerpo verde" (sin sufrir proceso de sinterización), presinterizados o sinterizados completamente. Cada membrana electrolítica (lámina o tubo cerámico) está formada por zonas de espesor reducido producidas por ablación láser, y zonas de mayor espesor o barrotes, las cuales son zonas sin escarbar o parcialmente escarbadas.

El sistema para la fabricación de membranas electrolíticas delgadas y autosoportadas objeto de invención comprende:

- una mesa óptica, que presenta un portamuestras regulable en altura en el cual se encuentra el compacto cerámico que se quiere mecanizar,
- un equipo láser adaptado para la mecanización de cerámicas, mediante el cual se elimina material de dicho compacto cerámico,
- un soporte que vincula la mesa óptica con el equipo láser, y que sirve de apoyo y sustentación de éste último, y
- un ordenador vinculado al portamuestras y el equipo láser, mediante el cual se introducen las coordenadas de posición adecuadas, y se controlan los parámetros necesarios para obtener un perfecto proceso de

ablación.

Se ha previsto que la mesa óptica comprenda adicionalmente un tablero motorizado adaptado para el desplazamiento XY coincidente con el plano horizontal de la mesa óptica, sobre el cual se encuentra apoyado el portamuestras.

Preferentemente el equipo láser presenta al menos un cabezal galvanométrico adaptado para el movimiento y/o control del equipo láser. Por otra parte, los parámetros controlados por el ordenador son preferiblemente: potencia y frecuencia del láser, velocidad lineal de barrido, geometría y número de barridos.

De acuerdo con otro objetivo de la presente invención, el procedimiento de fabricación de estas membranas electrolíticas comprende las siguientes etapas:

- se parte de un compacto cerámico (laminar o tubular) de espesor comprendido entre 20 y 500 µm, preferentemente entre 100 y 200 µm,
- se sitúa el compacto cerámico en el portamuestras y bajo el haz del equipo láser,
- se regula la coordenada Z del portamuestras según convenga, y, en caso de emplear tablero motorizado se introducen en el ordenador las coordenadas XY de dicho tablero motorizado,
- se seleccionan en el ordenador los parámetros adecuados para conseguir un preciso y exacto proceso de ablación, y
- se comienza con el proceso de ablación, incidiendo con el haz del equipo láser sobre el compacto cerámico, de forma que se elimina material cerámico en las zonas previamente seleccionadas en el ordenador.

Dicho compacto cerámico presenta gran conductividad iónica a altas temperaturas (500ºC-1000ºC), empleando preferentemente circona estabilizada con itria (YSZ), pudiendo utilizarse también circona estabilizada con escandia (SSZ), ceria dopada con gadolinio (GDC) o cualquier otro.

Preferentemente se dispone de tres modos de realización posibles para realizar el proceso de ablación sobre el compacto cerámico:

- uno en la que dicho compacto cerámico permanece fijo y el equipo láser es movido y controlado mediante al menos un cabezal galvanométrico;
- otro en el que es el equipo láser el que se encuentra fijo y el compacto cerámico es colocado sobre el tablero motorizado adaptado para desplazarse y/o rotar según convenga; y
- uno último en el que se combinan los dos modos anteriores, en el que tanto el equipo láser como el tablero motorizado pueden desplazarse y/o rotar para un adecuado proceso de ablación del compacto cerámico.

Dicho proceso de ablación se puede realizar por un lado del compacto cerámico o por los dos. En caso de tratarse de éste último caso, tras realizar el mecanizado láser por un lado se pasa a voltear el compacto cerámico para proceder con el mecanizado de la otra cara. También es posible realizar esta operación mediante el empleo de dos cabezales galvanométricos dispuestos a ambos lados del compacto cerámico, de manera que actúan simultáneamente, escarbando y realizando surcos o formas geométricas diversas, preferentemente hexágonos.

Preferentemente estos surcos o zonas escarbadas de reducido espesor están solapados unos con otros, de forma total o parcial, de manera que entre ellos queda un barrote o zona sin escarbar. Estos barrotes, que presentan una altura similar o inferior a la del compacto cerámico original, están adaptados para proporcionar a dicho compacto cerámico una robustez y resistencia estructural adecuadas. Según los requerimientos de cada aplicación, se pueden obtener membranas electrolíticas de distintas resistencias estructurales, sin más que variar la anchura y espesor de dichos barrotes.

Se ha previsto que con objeto de obtener un óptimo proceso posterior de sellado, las zonas circundantes a la escarbada se dejen libres, sin mecanizar, de manera que la presión ejercida en dichas zonas al realizar el sellado no rompa ni

quiebre el compacto cerámico. En estas zonas sin mecanizar, es posible practicar unos asientos adaptados para alojar los sellos o juntas de estanqueidad.

Por tanto, mediante la presente invención se consigue obtener membranas electrolíticas delgadas y autosoportadas, a partir de la ablación láser de un compacto cerámico con buenas propiedades de conducción iónica a altas temperaturas, ya sea circona estabilizada con itria (YSZ), circona estabilizada con escandia (SSZ), ceria dopada con gadolinio (GDC) o cualquier otro, de manera que se reduce el espesor de dicho compacto cerámico, disminuyendo en consecuencia la resistencia específica por unidad de área y aumentando el rendimiento total de la celda electrolizadora, pila de combustible o sensor de oxígeno, o bien disminuyendo su temperatura de operación.

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, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

Figura 1.- Muestra una vista general de los elementos que conforman el sistema de mecanizado por haz láser.

Figura 2.- Muestra una vista en planta y en sección de una membrana electrolítica mecanizada por un solo lado.

Figura 3.- Muestra una vista en planta y en sección de una membrana electrolítica mecanizada por los dos lados, produciendo un efecto de corrugación.

Figura 4.- Muestra una vista en planta donde se aprecia el procedimiento

de barrido en “zig-zag” para el escarbado de hexágonos en un compacto cerámico.

Figura 5.- Muestra una vista en planta de una compacto cerámico donde se aprecian los hexágonos escarbados mediante mecanizado láser, de acuerdo con una realización preferente.

Figura 6.- Muestra una vista transversal de un hexágono donde se aprecia la zona escarbada por el equipo láser.

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCIÓN

En la figura 1 se muestra el sistema para la fabricación de membranas electrolíticas delgadas y autosoportadas, las cuales están constituidas por un compacto cerámico (1) de geometría laminar o tubular, y que comprende:

- una mesa óptica (2) que presenta un tablero motorizado (3) adaptado para el desplazamiento XY, en el cual está destinado a apoyarse un portamuestras (4) regulable en altura sobre el que se posiciona el compacto cerámico (1) que se quiere mecanizar,
- un equipo láser (5) especialmente adaptado para la mecanización de cerámicas, y que presenta un cabezal galvanométrico (6) adaptado para mover y controlar el equipo láser (5),
- un soporte (7) vertical que vincula la mesa óptica (2) con el equipo láser (5), y que sirve de apoyo y sustentación de éste último, y
- un ordenador (8) adaptado para controlar al tablero motorizado (3), el portamuestras (4), y el equipo láser (5), mediante el cual se introducen las coordenadas de posición adecuadas, así como los parámetros necesarios para obtener un preciso proceso de ablación.

Dichos parámetros controlados por el ordenador (8) son: potencia y

frecuencia del láser, velocidad lineal de barrido, geometría y número de barridos.

De acuerdo con otro objetivo de la presente invención el procedimiento de fabricación de estas membranas electrolíticas comprende las siguientes etapas:

a) se parte de un compacto cerámico (1), laminar o tubular, de espesor comprendido entre 100 y 200 µm,

b) se sitúa el compacto cerámico (1) sobre el portamuestras (4) de la mesa óptica (2), y bajo el haz del equipo láser (5),

c) se introducen en el ordenador (8) las coordenadas XY del tablero motorizado (3), y se regula la coordenada Z del portamuestras (4) según convenga,

d) se seleccionan en el ordenador (8) los parámetros adecuados para conseguir un preciso y exacto proceso de ablación, y

e) se comienza con el proceso de ablación, incidiendo con el haz del equipo láser (5) sobre la membrana cerámica (1), de forma que se elimina material cerámico en las zonas previamente seleccionadas.

El equipo láser (5) empleado es de tipo pulsado, con longitudes de onda entre el ultravioleta (λ=100-200 nm) hasta el infrarrojo (λ=1064 nm). La potencia del pico del pulso, P, está preferentemente entre 1 kW y 1 TW, y las anchuras de pulso, Δt, preferentemente entre 100 ns y 100 fs. Asimismo las frecuencias, f, suelen estar entre 1 Hz y 100 kH.

En la figura 2 se muestra un compacto cerámico (1) circular mecanizado por una sola cara, en las cuales se aprecian las zonas escarbadas en forma de hexágonos (9), las zonas sin escarbar o barrotes (10) situados entre dichos hexágonos (9) y el borde (11) del compacto cerámico (1) que se ha dejado libre sin mecanizar.

Por otro lado en la figura 3 está representado un compacto cerámico (1) rectangular mecanizado por ambas caras formando surcos (12), con sus bordes

(11) sin mecanizar. De esta forma, además de reducir el espesor del compacto cerámico (1) se consigue producir un efecto de corrugado, aumentando así la superficie conductora iónica de la membrana electrolítica.

A continuación se describen dos ejemplos de mecanización láser para la obtención de membranas electrolíticas delgadas y autosoportadas, en los cuales se parte de un compacto cerámico (1) de circona estabilizada con itria, YSZ, el cual tiene las siguientes características:

- Composición: ZrO_2 con 8 mol% de Y_2O_3
- Coeficiente lineal de expansión térmica (20-1000°C): ~ $11 \cdot 10^{-6}$ 1/K
- Resistencia a la flexión: > 265 N/mm²
- Módulo de Weibull: 7
- Estanqueidad a gases verificada
- Conductividad iónica a 850ºC:>10 S/m
- Energía de activación: ~ 0.8 eV
- Espesor: 150 µm (±15 µm)
- Planaridad: < 50 µm (en 50x50x0.2 mm³)
- Dimensiones: 50 x 50 mm²
- Densidad: 5.85 g/cm³ (>98% densidad teórica)

Asimismo en ambos ejemplos se ha empleado un procedimiento de barrido en “zig-zag”, con una velocidad de barrido de 150 mm/s. El sistema de focalización del equipo láser (5) emplea una lente plana de 100mm de distancia focal, colocando el compacto cerámico (1) a 2mm por debajo del foco para así aumentar el rendimiento del escarbado.

- Ejemplo 1: Tal y como se puede apreciar en la figura 4, la geometría de las zonas escarbadas por el equipo láser (5) presenta una configuración hexagonal. En total, se mecanizan 23 hexágonos (9) de lado L=200 µm.

Para la mecanización de estos hexágonos (9) el haz del equipo láser (5)

comienza incidiendo sobre el vértice 1, mostrado en la figura 4, y traza una línea (13) hasta el vértice 2, una vez alcanzado este vértice el haz del equipo láser (5) se desplaza una distancia Δ=10 µm hacia el interior del hexágono (9), punto 2' de la figura 4, siendo Δ la distancia de separación entre líneas (13) adyacentes.

Cuando el haz del equipo láser (5) llega al punto 2', vuelve a trazar una nueva línea (13) en sentido contrario, así hasta barrer todo el hexágono (9), completando un barrido. En este ejemplo para cada hexágono (9) se hacen 6 barridos, de manera que la zona escarbada queda bien definida, comenzando siempre cada uno de estos 6 barridos en el vértice 1.

El tiempo empleado para mecanizar completamente un hexágono (9) es 560 ms. Una vez mecanizado el primer hexágono (9) el haz del equipo láser (5) se desplaza una distancia D=100 µm, siendo D la distancia entre hexágonos (9) adyacentes, que actúa de soporte mecánico del compacto cerámico (1).

Mediante este mecanizado se obtiene una membrana electrolítica de espesor promedio de la zona escarbada entre 50-55 µm, con un tiempo total empleado de 12.96 segundos.

En la figura 5 se puede observar una vista en planta de un compacto cerámico (1) mecanizado, donde se muestran varios hexágonos (9) escarbados, así como los barrotes (10) o zonas sin escarbar que quedan entre ellos.

En la figura 6 se puede apreciar más en detalle la sección transversal de uno de los hexágonos (9) escarbados donde se observa que las paredes de la zona escarbada no son perpendiculares, sino que presentan una leve inclinación.

- Ejemplo 2: Para la realización de este ejemplo se parte del mismo compacto cerámico (1) de YSZ, donde el equipo láser (5) y el sistema de focalización son los mismos que los descritos en el ejemplo 1. En este caso se mecanizan 7 hexágonos (9), de lado L=2 mm. y distancia entre líneas (13) Δ=10 µm, con una

distancia de separación entre hexágonos (9) D=50 µm. El espesor promedio obtenido de la zona escarbada es aproximadamente 60 µm.

Para la mecanización de estos 7 hexágonos (9) se ha seguido un procedimiento ligeramente distinto al del ejemplo 1, en el cual el haz del equipo láser (5) realiza 9 barridos para cada hexágono (9), pero a diferencia del ejemplo 1, el ángulo con el que el que el haz del equipo láser (5) barre la superficie se modifica en cada iteración del proceso 45º con respecto a la anterior, siendo el ángulo de barrido inicial 0º. Finalmente se realizan dos barridos más a velocidades de barrido de 400 mm/h. El tiempo total empleado para mecanizar completamente los 7 hexágonos (9) es de 504.48 segundos.

REIVINDICACIONES

1.- Sistema para la fabricación de membranas electrolíticas delgadas y autosoportadas mediante mecanizado láser, las cuales están constituidas por un compacto cerámico (1) de geometría laminar o tubular según los requerimientos de cada aplicación, caracterizado porque comprende:

- una mesa óptica (2) que presenta un portamuestras (4) regulable en altura adaptado para recibir el compacto cerámico (1) que se quiere mecanizar,
- un equipo láser (5) adaptado para la mecanización de cerámicas, mediante el cual se elimina material del compacto cerámico (1),
- un soporte (7) que vincula la mesa óptica (2) con el equipo láser (5), y que sirve de apoyo y sustentación de dicho equipo láser (5), y
- un ordenador (8) adaptado para controlar el portamuestras (4) y el equipo láser (5), mediante el cual se introducen las coordenadas de posición adecuadas, así como los parámetros necesarios para obtener un preciso proceso de ablación.

2.- Sistema para la fabricación de membranas electrolíticas delgadas y autosoportadas mediante mecanizado láser de acuerdo con reivindicación 1 caracterizado porque la mesa óptica (2) comprende adicionalmente un tablero motorizado (3) adaptado para el desplazamiento XY, sobre el cual se apoya el portamuestras (4).

3.- Sistema para la fabricación de membranas electrolíticas delgadas y autosoportadas mediante mecanizado láser de acuerdo con reivindicación 1 caracterizado porque el equipo láser (5) presenta al menos un cabezal galvanométrico (6) adaptado para mover y/o controlar dicho equipo láser (5).

4.- Sistema para la fabricación de membranas electrolíticas delgadas y autosoportadas mediante mecanizado láser de acuerdo con reivindicación 1 caracterizado porque los parámetros controlados por el ordenador (8) son:

potencia y frecuencia del láser, velocidad lineal de barrido, geometría y número de barridos.

5.- Procedimiento para la fabricación de membranas electrolíticas delgadas y autosoportadas mediante el sistema de mecanizado láser descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1-4 caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

a) se parte de un compacto cerámico (1), laminar o tubular, de espesor comprendido entre 20 y 500 µm,

b) se sitúa el compacto cerámico (1) sobre el portamuestras (4) de la mesa óptica (2), y bajo el haz del equipo láser (5),

c) se regula la coordenada Z del portamuestras (4) según convenga,

d) se seleccionan en el ordenador (8) los parámetros adecuados para conseguir un preciso y exacto proceso de ablación, y

e) se comienza con el proceso de ablación, incidiendo con el haz del equipo láser (5) sobre la membrana cerámica (1), de forma que se elimina material cerámico en las zonas previamente seleccionadas en el ordenador (8).

6.- Procedimiento para la fabricación de membranas electrolíticas delgadas y autosoportadas de acuerdo con reivindicación 5, caracterizado porque el compacto cerámico (1) puede encontrarse en estado de “cuerpo verde”, presinterizado o sinterizado completamente.

7.- Procedimiento para la fabricación de membranas electrolíticas delgadas y autosoportadas de acuerdo con reivindicación 5, caracterizado porque el compacto cerámico (1) se selecciona entre circona estabilizada con itria (YSZ), circona estabilizada con escandia (SSZ), ceria dopada con gadolinio (GDC) y cualquier otro tipo de compacto cerámico (1) que presente buena conductividad iónica a altas temperaturas.

8.- Procedimiento para la fabricación de membranas electrolíticas delgadas y autosoportadas de acuerdo con reivindicación 5, caracterizado porque en caso de que la mesa óptica (2) disponga de un tablero motorizado (3), se introducen en el ordenador (8) las coordenadas XY de dicho tablero motorizado (3).

9.- Procedimiento para la fabricación de membranas electrolíticas delgadas y autosoportadas de acuerdo con reivindicación 5, caracterizado porque el proceso de ablación se realiza con el compacto cerámico (1) fijo y el equipo láser (5) moviéndose y controlándose mediante al menos un cabezal galvanométrico (6).

10.- Procedimiento para la fabricación de membranas electrolíticas delgadas y autosoportadas de acuerdo con reivindicación 5 y 8, caracterizado porque el proceso de ablación se realiza con el equipo láser (5) fijo y el compacto cerámico (1) situado sobre el tablero motorizado (3), el cual está adaptado para desplazarse y/o rotar según convenga.

11.- Procedimiento para la fabricación de membranas electrolíticas delgadas y autosoportadas de acuerdo con reivindicación 5 y 8, caracterizado porque tanto el equipo láser (5) como el tablero motorizado (3) pueden desplazarse y/o rotar según convenga para un adecuado proceso de ablación del compacto cerámico (1).

12.- Procedimiento para la fabricación de membranas electrolíticas delgadas y autosoportadas de acuerdo con reivindicación 5 caracterizado porque el proceso de ablación se puede realizar por un lado del compacto cerámico (1) o por los dos.

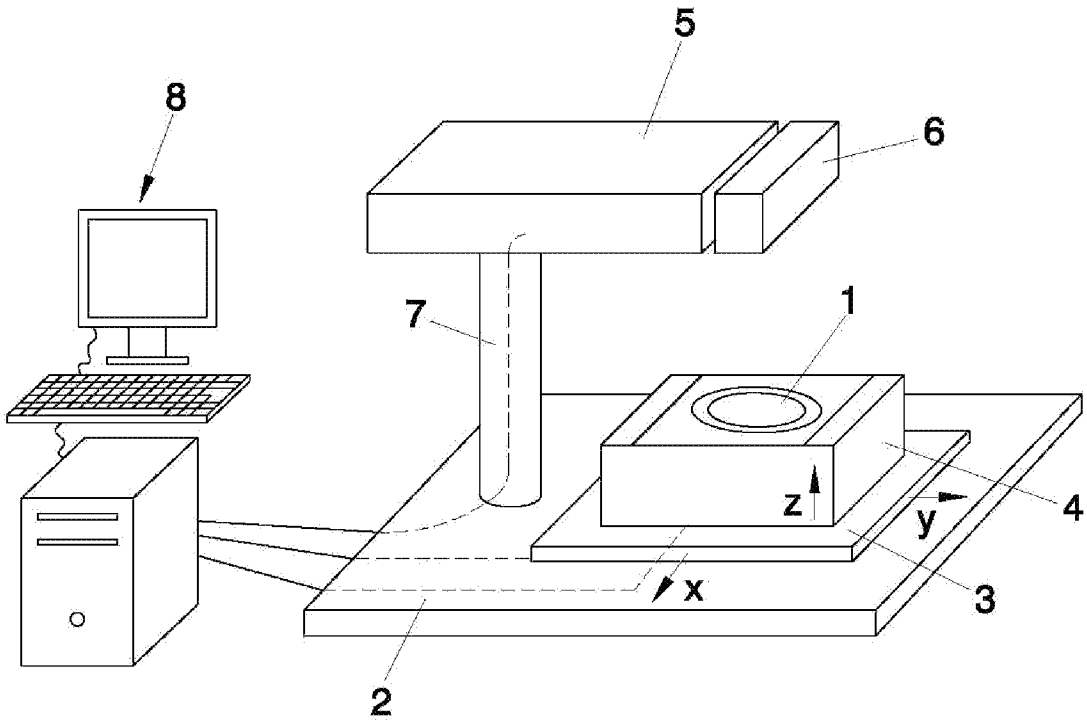


FIG. 1

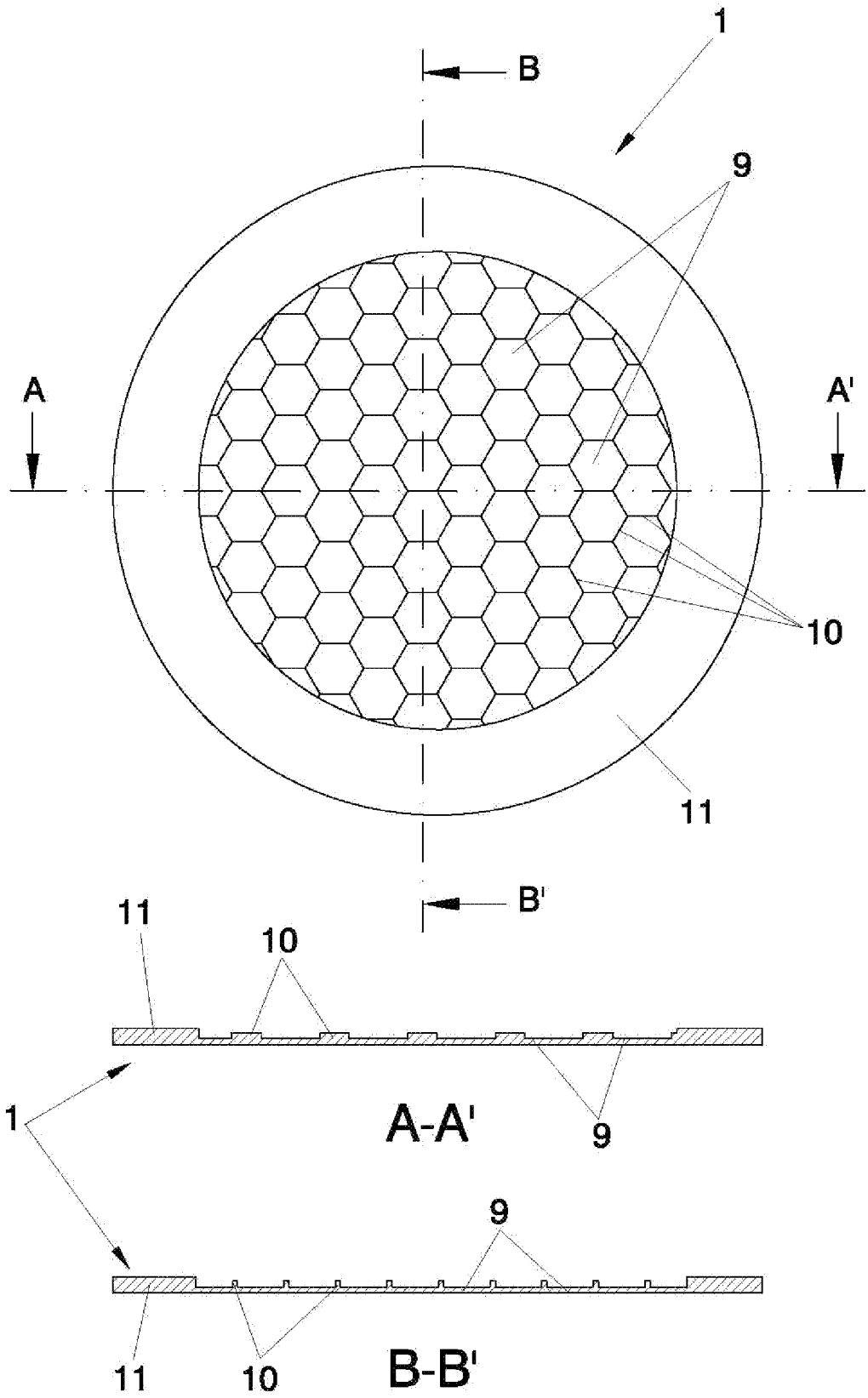


FIG. 2

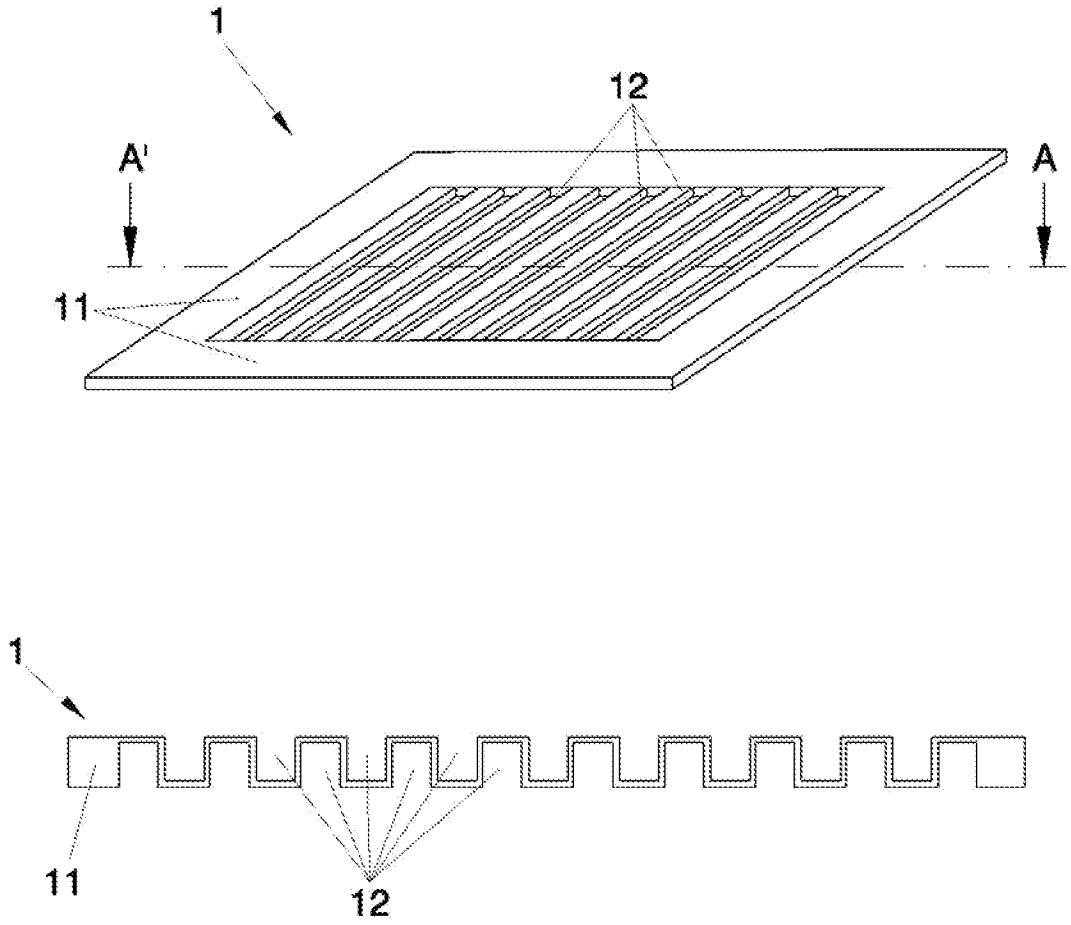


FIG. 3

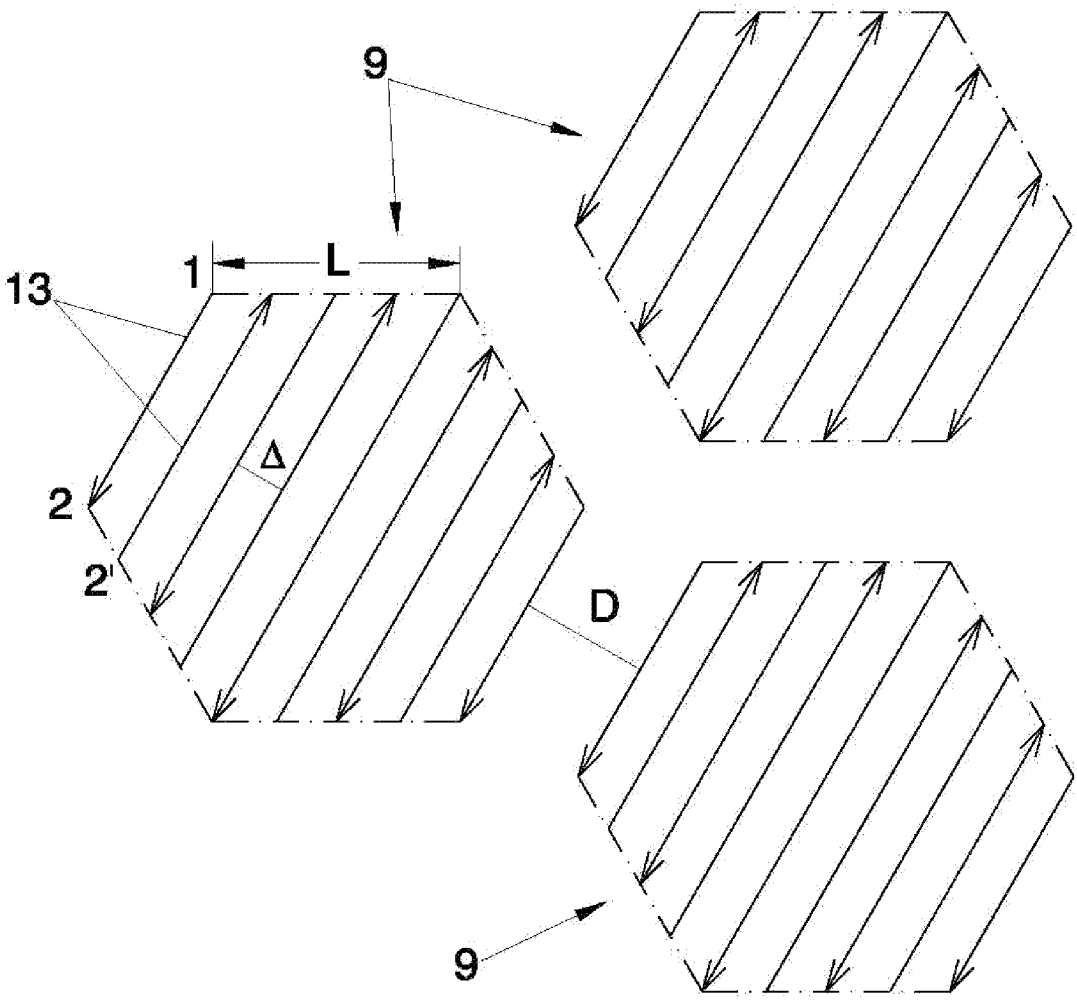


FIG. 4

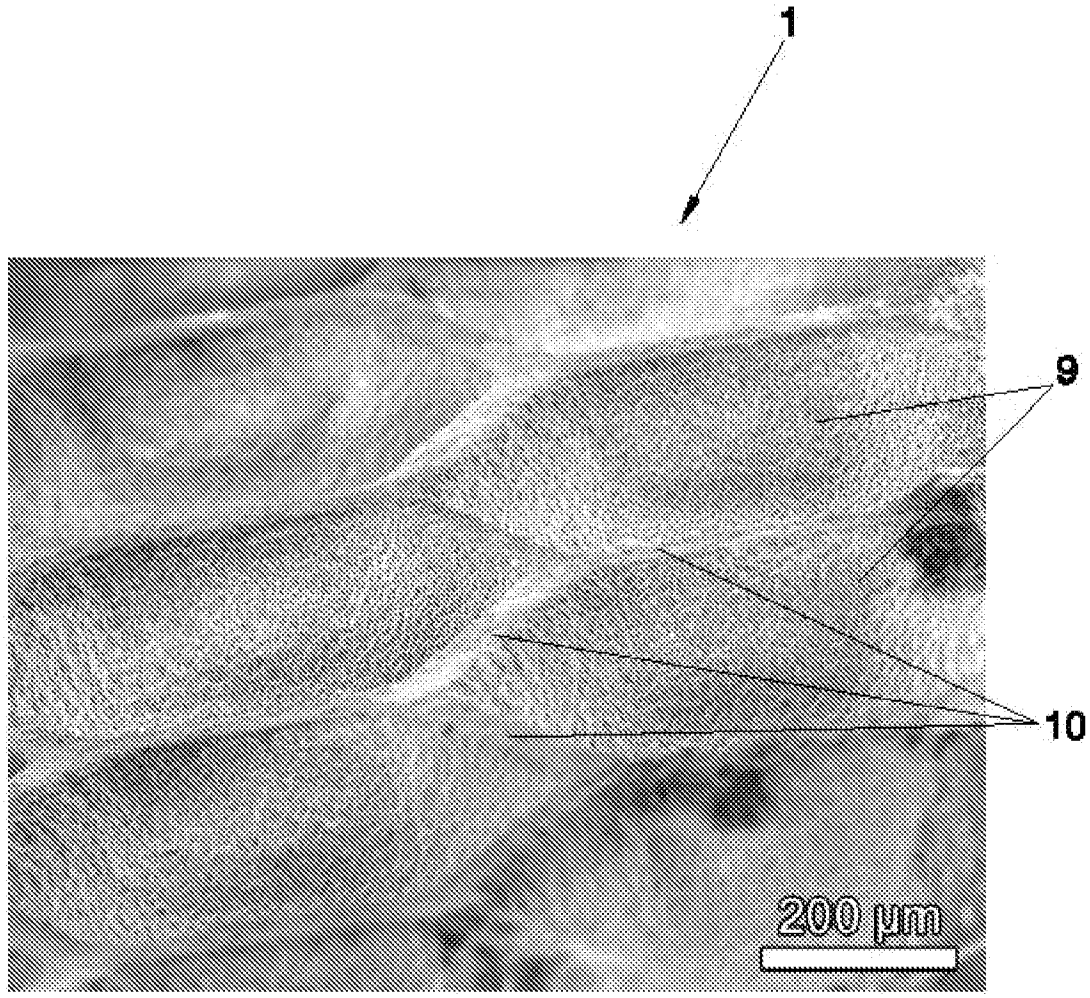


FIG. 5

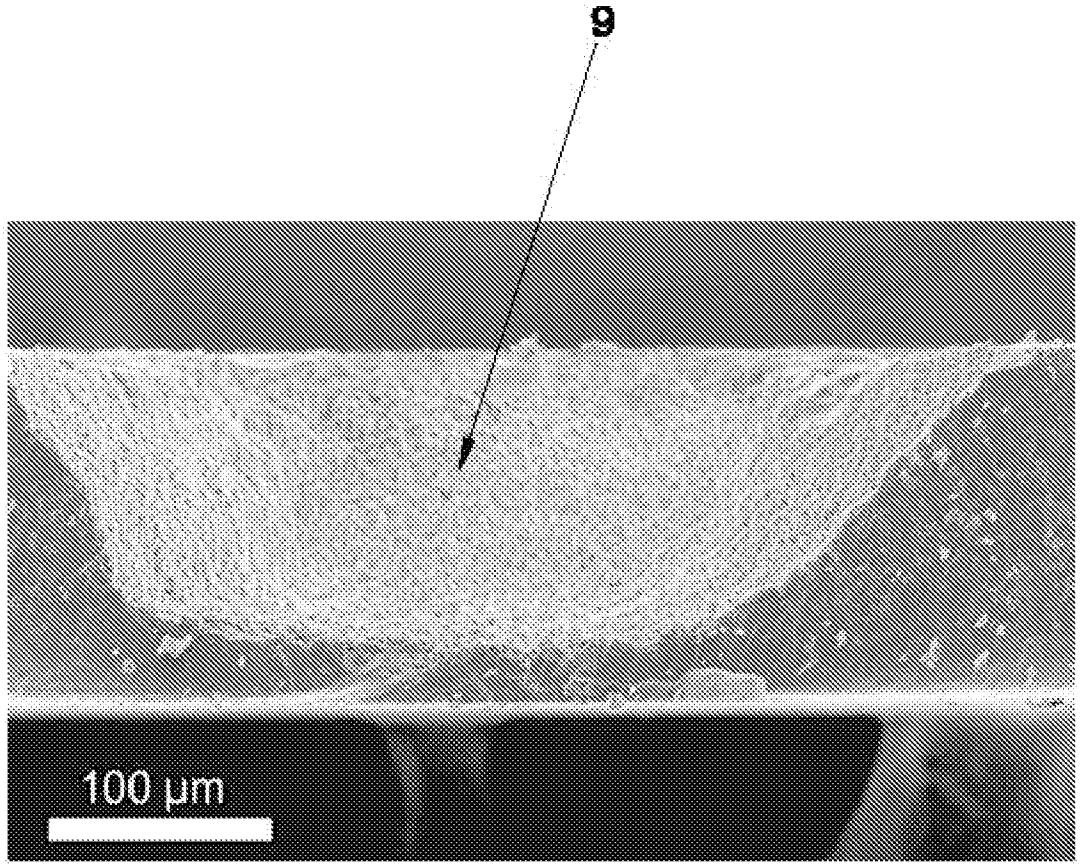


FIG. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2010/070750

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B23K26/40 (2006.01)
H01M8/12 (2006.01)
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B23K, H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, TXTEN, Internet

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2009081512 A1 (BLANCHARD ET AL.) 26/03/2009, abstract; paragraphs[2 - 6]; paragraphs[13 - 19]; paragraphs[50 - 52]; paragraphs[57 - 58]; paragraphs[78 - 95]; paragraphs[138 - 139]; figures 5, 8, 26a-27b	1 - 12
Y	US 2005205539 A1 (BORGOLTZ ET AL.) 22/09/2005, the whole document.	1 - 12
A	US 2005074650 A1 (SRIDHAR K R ET AL.) 07/04/2005, abstract; paragraph[4]; paragraphs[180 - 181]; paragraph[189]; figure 17.	4, 6, 7, 12
A	Several authors. Solid oxide fuel cell. Wikipedia, October 31, 2009 [on line], [retrieved on 2011-04-19]. Retrieved from Internet <URL:http://in.wikipedia.org/w/index.php?title=Solid_oxide_fuel_cell&oldid=323149987>	7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
03/05/2011	**(09/05/2011)**
Name and mailing address of the ISA/ OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Facsimile No.: +34 91 349 53 04	Authorized officer A. Figuera González Telephone No. +34 91 3495516

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/ES2010/070750

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US2009081512 A	26.03.2009	WO2008054774 A	08.05.2008
		AU2007314330 A	08.05.2008
		EP2078320 A	15.07.2009
		KR20090082263 A	29.07.2009
		CN101536235 A	16.09.2009
		JP2010517208 T	20.05.2010
US2005205539 A	22.09.2005	FR2842131 AB	16.01.2004
		CA2491652 AC	22.01.2004
		WO2004007136 A	22.01.2004
		AU2003273427 A	02.02.2004
		AU2003273427 B	24.01.2008
		EP1521661 AB	13.04.2005
		RU2322334 C	20.04.2008
		RU2005103613 A	27.07.2005
		CN1668413 A	14.09.2005
		CN100406188 C	30.07.2008
		US7714250 B	11.05.2010
		JP2005532170 T	27.10.2005
		AT325681 T	15.06.2006
		ES2263019 T	01.12.2006
		DE60305183 T	01.03.2007
US2005074650 A	07.04.2005	US2003157386 A	21.08.2003
		US7067208 B	27.06.2006
		WO03071618 A	28.08.2003
		US2003162067 A	28.08.2003
		WO03071619 A	28.08.2003
		US2003165732 A	04.09.2003
		US7255956 B	14.08.2007
		AU2003211129 A	09.09.2003
		AU2003215311 A	09.09.2003
		US2003170527 A	11.09.2003
		US2003180602 A	25.09.2003
		US7135248 B	14.11.2006
		US2003224238 A	04.12.2003
		US7144651 B	05.12.2006
		EP1497871 A	19.01.2005
		US7045237 B	16.05.2006
		JP2005518643 T	23.06.2005
		CN1646449 A	27.07.2005

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2010/070750

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD
B23K26/40 (2006.01)
H01M8/12 (2006.01)
De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
B23K, H01M

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)
EPODOC, INVENES, WPI, TXTEN, Internet

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
Y	US 2009081512 A1 (BLANCHARD ET AL.) 26/03/2009, resumen; párrafos[2 - 6]; párrafos[13 - 19]; párrafos[50 - 52]; párrafos[57 - 58]; párrafos[78 - 95]; párrafos[138 - 139]; figuras 5, 8, 26a-27b	1 - 12
Y	US 2005205539 A1 (BORGOLTZ ET AL.) 22/09/2005, todo el documento.	1 - 12
A	US 2005074650 A1 (SRIDHAR K R ET AL.) 07/04/2005, resumen; párrafo[4]; párrafos[180 - 181]; párrafo[189]; figura 17.	4, 6, 7, 12
A	Varios autores. Solid oxide fuel cell. Wikipedia, 31de octubre de 2009 [en línea], [recuperado el 2011-04-19]. Recuperado de Internet <URL:http://en.wikipedia.org/w/index.php?title= Solid_oxide_fuel_cell&oldid=323149987>	7

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
03/05/2011	**09 de mayo de 2011 (09/05/2011)**
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Nº de fax: +34 91 349 53 04	Funcionario autorizado A. Figuera González Nº de teléfono +34 91 3495516

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2010/070750

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
US2009081512 A	26.03.2009	WO2008054774 A	08.05.2008
		AU2007314330 A	08.05.2008
		EP2078320 A	15.07.2009
		KR20090082263 A	29.07.2009
		CN101536235 A	16.09.2009
		JP2010517208 T	20.05.2010
US2005205539 A	22.09.2005	FR2842131 AB	16.01.2004
		CA2491652 AC	22.01.2004
		WO2004007136 A	22.01.2004
		AU2003273427 A	02.02.2004
		AU2003273427 B	24.01.2008
		EP1521661 AB	13.04.2005
		RU2322334 C	20.04.2008
		RU2005103613 A	27.07.2005
		CN1668413 A	14.09.2005
		CN100406188 C	30.07.2008
		US7714250 B	11.05.2010
		JP2005532170 T	27.10.2005
		AT325681 T	15.06.2006
		ES2263019 T	01.12.2006
		DE60305183 T	01.03.2007
US2005074650 A	07.04.2005	US2003157386 A	21.08.2003
		US7067208 B	27.06.2006
		WO03071618 A	28.08.2003
		US2003162067 A	28.08.2003
		WO03071619 A	28.08.2003
		US2003165732 A	04.09.2003
		US7255956 B	14.08.2007
		AU2003211129 A	09.09.2003
		AU2003215311 A	09.09.2003
		US2003170527 A	11.09.2003
		US2003180602 A	25.09.2003
		US7135248 B	14.11.2006
		US2003224238 A	04.12.2003
		US7144651 B	05.12.2006
		EP1497871 A	19.01.2005
		US7045237 B	16.05.2006
		JP2005518643 T	23.06.2005
		CN1646449 A	27.07.2005