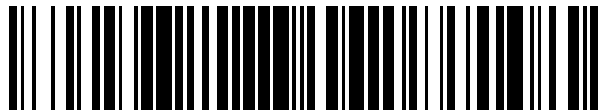


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 360 439**

21 Número de solicitud: 200931058

51 Int. Cl.:
B23K 26/40 (2006.01)
H01M 8/12 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **25.11.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **06.06.2011**

Fecha de la concesión: **10.04.2012**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **20.04.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
20.04.2012

73 Titular/es:
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC)** (Titular al 60%)
SERRANO 117
28006 MADRID, ES y
UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA (Titular al 40%)

72 Inventor/es:
LARREA ARBAIZAR, ANGEL;
MERINO RUBIO, ROSA;
ORERA CLEMANTE, VICTOR;
PEÑA TORRE, JOSÉ IGNACIO y
SOLA MARTÍNEZ, DANIEL

74 Agente/Representante:
Pons Ariño, Ángel

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

57 Resumen:

Sistema y procedimiento para la fabricación de membranas electrolíticas delgadas y autosoportadas mediante mecanizado láser.

A partir de compactos cerámicos (1) de gran conducción iónica a altas temperaturas, ya sea circonita estabilizada con itria (YSZ), circonita estabilizada con escandia (SSZ), ceria dopada con gadolinio (GDC) o cualquier otro, se consigue obtener mediante mecanizado láser unas 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.

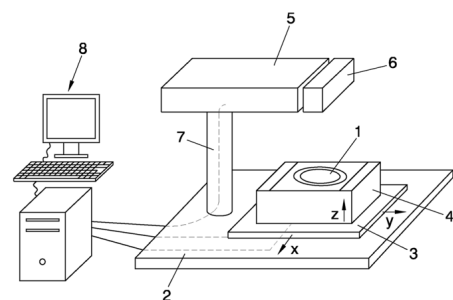


FIG. 1

ES 2 360 439 B1

DESCRIPCIÓN

Sistema y procedimiento para la fabricación de membranas electrolíticas delgadas y autosoportadas mediante mecanizado láser.

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 - 1000°C) 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 circonita estabilizada con itria (en inglés Yttrium Stabilized Zirconia, YSZ), circonita estabilizada con escandio (en inglés Scandium Stabilized Zirconia, SSZ) y ceria dopada con gadolinio (en inglés Gadolinium Doped Ceria, GDC), aunque 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 $0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$. 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 sustrato, 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 sustrato 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 calendaring") 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 $100 \mu\text{m}$ 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 $20 \mu\text{m}$) 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 barrotos, 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

- 5 - se comienza con el proceso de ablación, iniciando 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.

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

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

- 20 - uno en la que dicho compacto cerámico permanece fijo y el equipo láser es movido y controlado mediante al menos un cabezal galvanométrico;
- 25 - 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
- 30 - 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.

35 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.

45 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 barrotos, 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 barrotos.

50 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.

65 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 circonita estabilizada con itria (YSZ), circonita estabilizada con escandía (SSZ), circonita 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 un 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 auto-soportadas, 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 ordena-

dor (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, iniciando 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 ($\lambda=100-200\text{ nm}$) hasta el infrarrojo ($\lambda=1064\text{ nm}$). 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 kHz.

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 auto-soportadas, en los cuales se parte de un compacto cerámico (1) de circonita 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): $\sim 11 \cdot 10^{-6}/\text{K}$
- Resistencia a la flexión: $> 265\text{ N/mm}^2$
- Módulo de Weibull: 7
- Estanqueidad a gases verificada
- Conductividad iónica a 850°C: $> 10\text{ S/m}$
- Energía de activación: $\sim 0.8\text{ eV}$

- Espesor: 150 μm ($\pm 15 \mu\text{m}$)
- 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 100 mm de distancia focal, colocando el compacto cerámico (1) a 2 mm 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 escurbadas 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 $\Delta=10 \mu\text{m}$ 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 escurbada 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 escurbada 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) escurbados, así como los barros (10) o zonas sin escurbar que quedan entre ellos.

En la figura 6 se puede apreciar más en detalle la sección transversal de uno de los hexágonos (9) escurbados donde se observa que las paredes de la zona escurbada 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) $\Delta=10 \mu\text{m}$, con una distancia de separación entre hexágonos (9) D=50 μm . El espesor promedio obtenido de la zona escurbada 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 haz del equipo láser (5) barre la superficie se modifica en cada iteración del proceso 45° con respecto a la anterior, siendo el ángulo de barrido inicial 0°. 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 autoportadas 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 autoportadas 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 autoportadas 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 autoportadas 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 autoportadas 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, iniciando 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 autoportadas 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 autoportadas de acuerdo con reivindicación 5, **caracterizado** porque el compacto cerámico (1) se selecciona entre circonita estabilizada con itria (YSZ), circonita estabilizada con escandía (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 autoportadas 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 autoportadas 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 autoportadas 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 autoportadas 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 autoportadas 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.

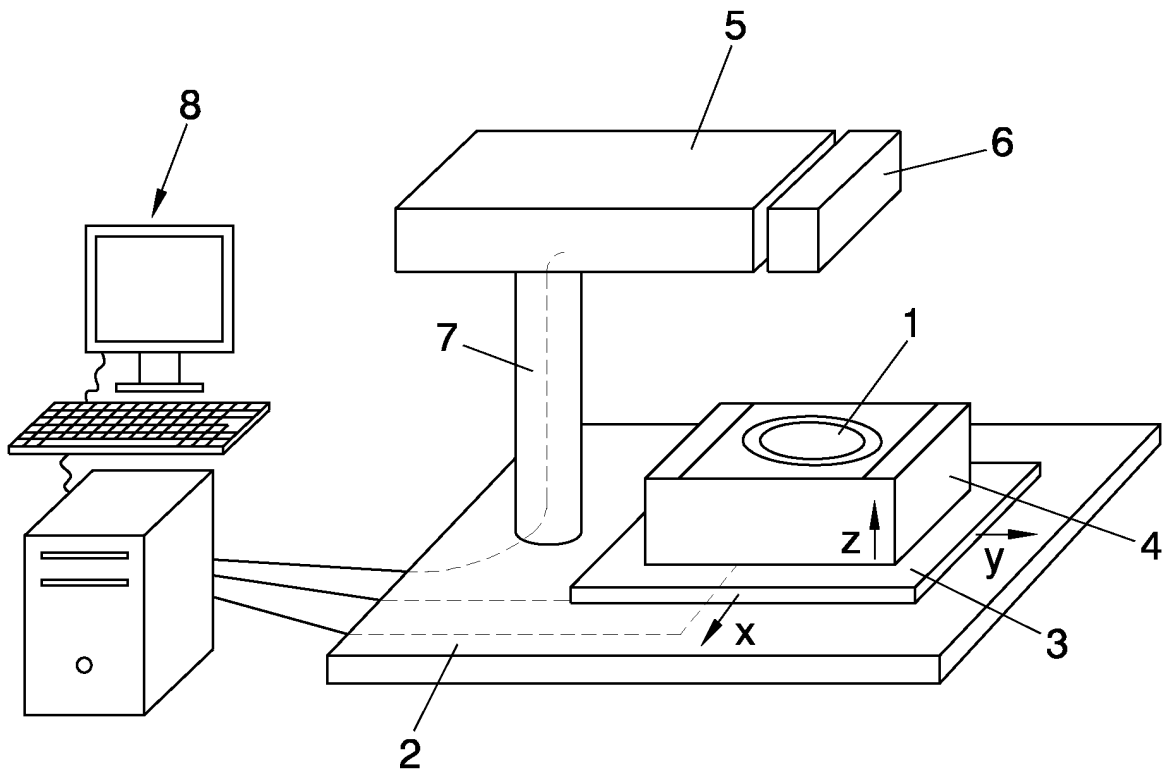


FIG. 1

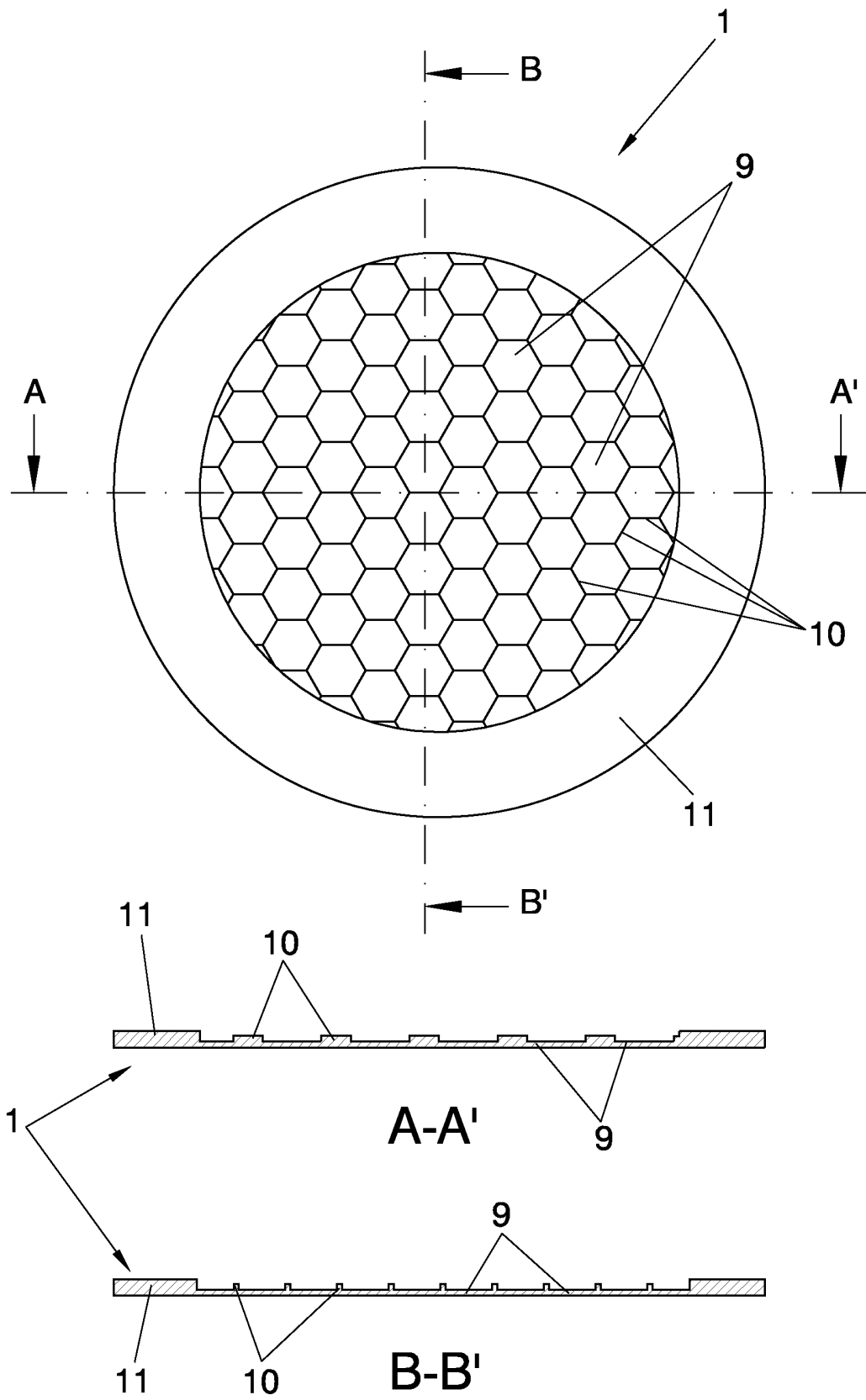


FIG. 2

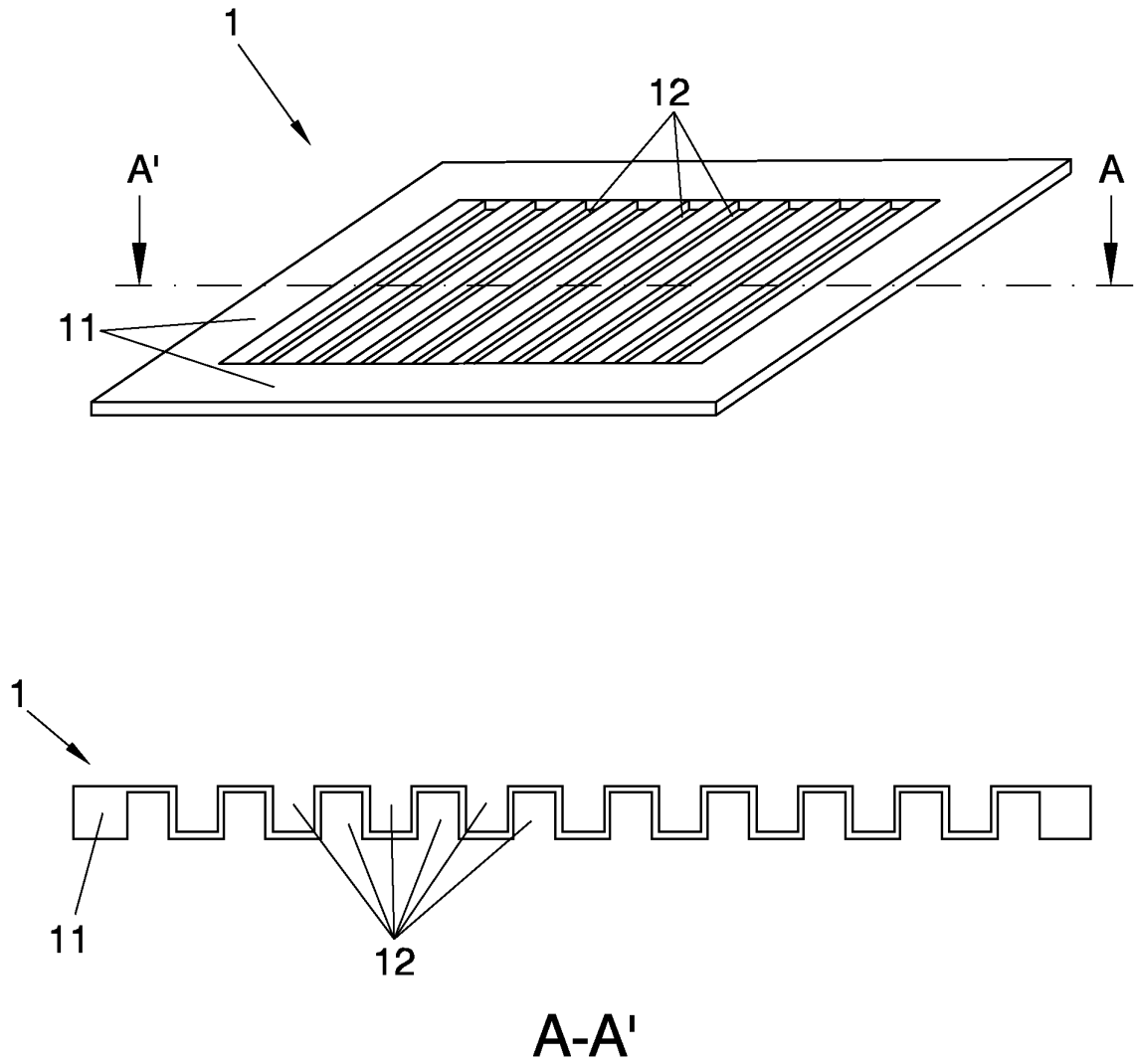


FIG. 3

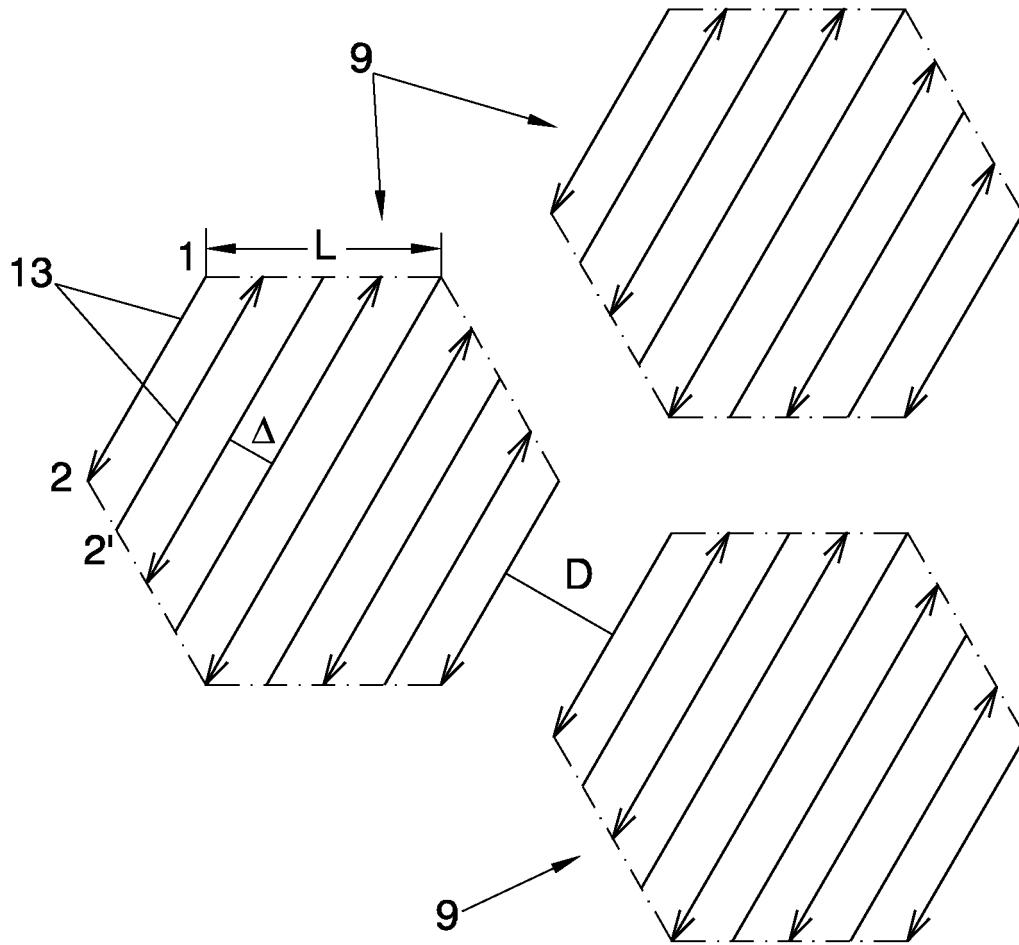


FIG. 4

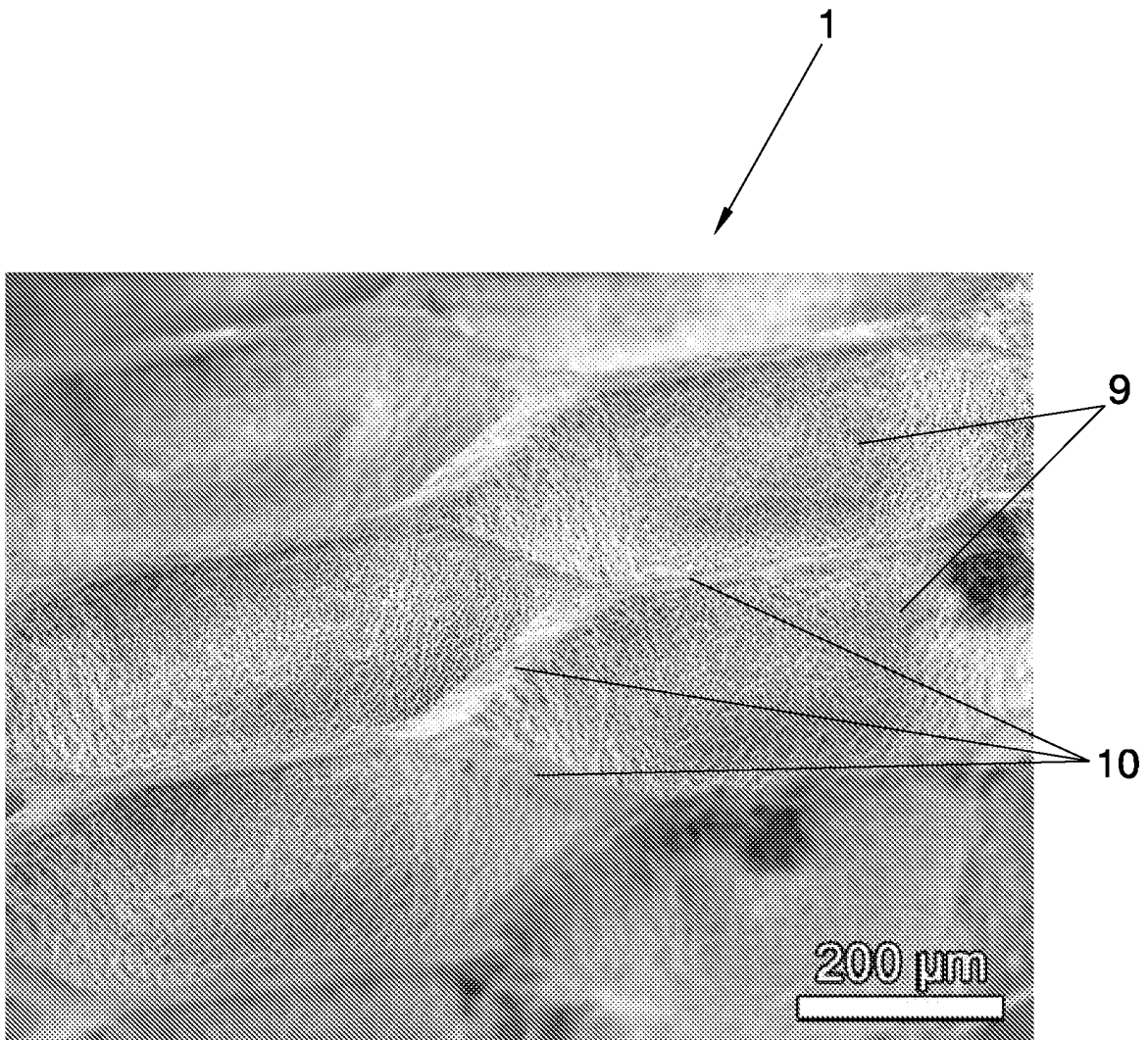


FIG. 5

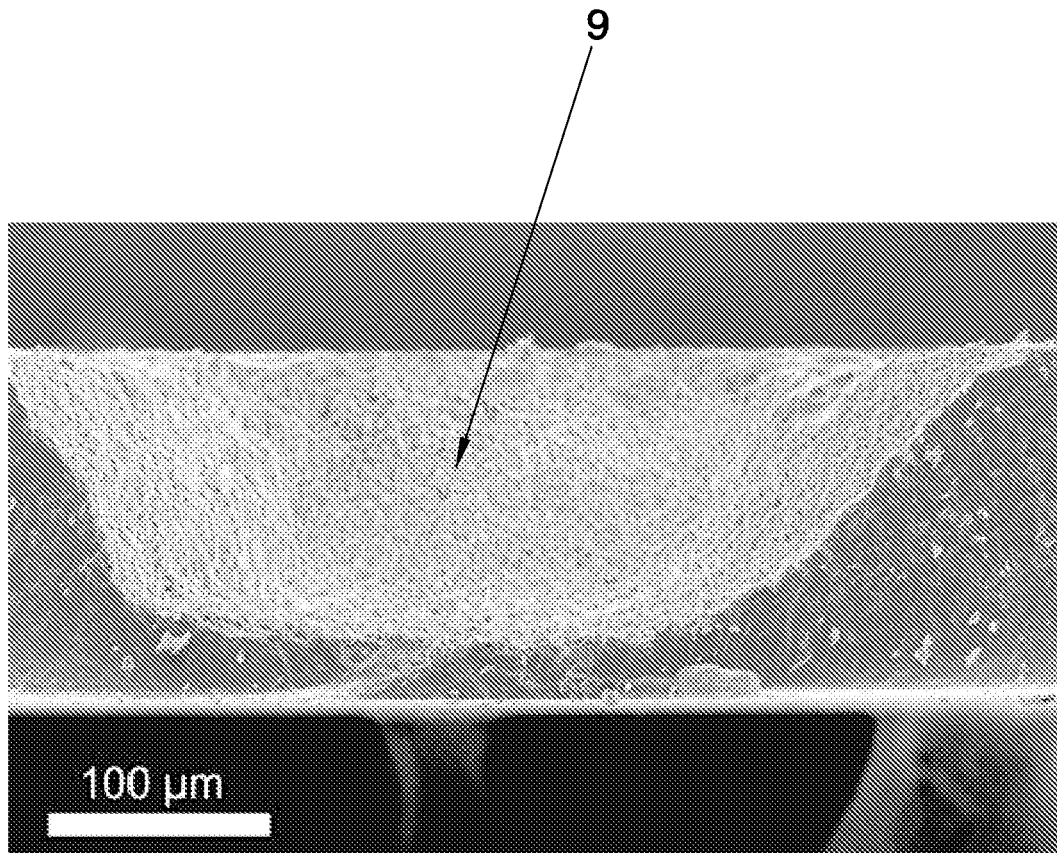


FIG. 6



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200931058

②② Fecha de presentación de la solicitud: 25.11.2009

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **B23K26/40** (2006.01)
H01M8/12 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	US 2009081512 A1 (BLANCHARD et al.) 26.03.2009, resumen; párrafos [2-6],[13-19],[50-52],[57-58],[78-95],[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; párrafos [4],[180-181],[189]; figura 17.	4,6,7,12
A	Varios autores. Solid oxide fuel cell. Wikipedia, 31 de octubre de 2009 [en línea], [recuperado el 19.04.2011]. Recuperado de Internet: <URL:http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Solid_oxide_fuel_cell&oldid=323149987>	7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
04.05.2011

Examinador
A. Figuera González

Página
1/5

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B23K, H01M

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTEN, Internet

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 04.05.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1 - 12	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1 - 12	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2009081512 A1 (BLANCHARD et al.)	26.03.2009
D02	US 2005205539 A1 (BORGOLTZ et al.)	22.09.2005
D03	US 2005074650 A1 (SRIDHAR K R et al.)	07.04.2005
D04	Varios autores. Solid oxide fuel cell. Wikipedia, 31 de octubre de 2009 [en línea], [recuperado el 19.04.2011]. Recuperado de Internet <URL:http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Solid_oxide_fuel_cell&oldid=323149987>	31.10.2009

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

REIVINDICACIÓN 1.

Se considera que el documento D01 es el documento del estado de la técnica más próximo al objeto de la reivindicación 1.

En el documento D01 se describe una invención relacionada con electrolitos cerámicos micromecanizados por láser y con celdas de combustible en las que se utilizan dichos electrolitos. De acuerdo con el documento D01, son conocidas celdas de combustible que emplean hojas cerámicas flexibles como electrolito. En la invención, se utilizan hojas sinterizadas de electrolito de no más de 45 um de espesor. El método de la invención se puede aplicar a la fabricación de celdas de combustible de óxido sólido (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell) soportadas por electrolitos flexibles. Véase D01, párrafos 2 a 5 y 13 a 16.

Se utiliza un sistema como el descrito en la figura 8 que consta de una mesa XY (con referencia S1) que soporta una hoja 100 encima de un portamuestras mientras dura el proceso de micromecanizado láser. El enfoque óptimo se consigue regulando la altura a lo largo del eje Z. El láser permite eliminar material de forma que se perforan agujeros. El láser también permite crear motivos en la superficie en particular micro-ventanas 105 que son regiones muy delgadas en la superficie del electrolito. Véase D01, párrafos 78, 94 y 95, 138 a 139, figura 8, figura 5 "sample platform", figuras 26A a 27D.

Así pues las diferencias entre el objeto de la reivindicación 1 y el sistema del documento D01 son que en D01 no se menciona explícitamente la existencia de un soporte que vincule la mesa con el láser ni la utilización de un ordenador.

No obstante se trata de elementos conocidos en el estado de la técnica en el campo del mecanizado láser. Así por ejemplo, en el documento D02 se describe un sistema y un método de mecanizado de objetos mediante láser. De acuerdo con D02 (véase párrafos 8 a 15), un sistema típico existente de marcado mediante láser puede comprender:

- un láser
- un ordenador que utiliza software para imprimir diversos motivos (caracteres alfanuméricos, logos, códigos de barras...)
- un soporte para el láser con movimiento a lo largo del eje Z
- una mesa con movimientos XY

El ordenador permite controlar los movimientos de la cabeza galvanométrica y de la bandeja 10 (véase D02, párrafo 74 y figura 1).

En definitiva, el experto en la materia, partiendo del sistema del documento D01, e incorporando las enseñanzas del comento D02, hubiera obtenido como resultado un sistema que hubiera cumplido los requisitos de la reivindicación 1.

Por lo tanto la reivindicación independiente 1 no reúne el requisito de actividad inventiva de acuerdo con el artículo 8 de la Ley de Patentes.

REIVINDICACIONES 2 y 3.

En el documento D01 la muestra se coloca sobre un portamuestras apoyado sobre una mesa con movimientos XY. El sistema dispone también de un cabezal galvanométrico ("galvo scan" modelo Scanlab HurryScan 10 scanner). Véase D01, párrafos 94 y 95 y figura 8.

También en el documento D02 se utiliza un cabezal galvanométrico. Véase D02, párrafos 26 a 36, 41 a 45, 65 a 74 y reivindicación 11.

Así pues las reivindicaciones 2 y 3, dependientes de la reivindicación 1 que carece de actividad inventiva, no añaden ninguna característica técnica que no sea ya conocida, por lo que carecen a su vez de actividad inventiva.

REIVINDICACIÓN 4.

En el documento D02 (véase reivindicación 11) no se menciona explícitamente el control de los diferentes parámetros del láser por parte del ordenador si bien se indica que el ordenador controla la fuente láser.

No obstante los parámetros mencionados en la reivindicación 4 son parámetros conocidos para el experto en la materia que se controlan habitualmente en un láser tal y como se ilustra, por ejemplo, en el documento D03 (véase párrafo 189 y figura 17). En efecto, en el documento D03, el ordenador controla la posición del haz láser y/o su potencia y/o el movimiento de la mesa XYZ pueden ser controlados por un ordenador para crear el motivo deseado en el electrolito.

Así pues la reivindicación 4, dependiente de la reivindicación 1 que carece de actividad inventiva, carece a su vez de actividad inventiva.

REIVINDICACIÓN 5.

Se considera que el documento D01 es el documento del estado de la técnica más próximo al objeto de la reivindicación independiente 6.

Por un razonamiento análogo al expuesto para la reivindicación 1, el procedimiento de la reivindicación 6 carece también de actividad inventiva.

REIVINDICACIONES 6 y 8 a 12.

En el documento D01 se realiza el micromecanizado de hojas de electrolito sinterizado. Véase D01, párrafo 13. Pero también es conocida la alternativa de efectuar el micromecanizado láser de una hoja verde tal y como se ilustra, por ejemplo, en el documento D03, párrafo 189.

En el documento D02 (véase párrafo 74), el ordenador es el encargado de controlar el movimiento de la cabeza galvanométrica y de la mesa 10.

En el documento D01 (véase párrafo 58) se mencionan dos posibilidades, que la hoja de electrolito 100 se mueva o que el haz láser sea escaneado sobre la hoja 100 para mayor velocidad de proceso.

En el documento D01, la micromecanización del electrolito se realiza por una cara y no se menciona explícitamente la posibilidad de realizarlo por las dos caras. Esta segunda posibilidad es conocida también en el estado de la técnica tal y como se ilustra en el documento D03 (véase párrafo 181).

Así pues, las reivindicaciones 6 y 8 a 12, dependientes de la reivindicación 5 que carece de actividad inventiva, no aportan ninguna característica técnica que no sea una opción de diseño conocida en el estado de la técnica.

Por lo tanto las reivindicaciones 6 y 8 a 12 carecen a su vez de actividad inventiva.

REIVINDICACIÓN 7.

En el documento D01 (véase párrafo 6) se menciona la utilización de YSZ como material para el electrolito.

También en el documento D03 (véase párrafo 180) se ilustra el uso de YSZ como electrolito.

Además, los diferentes materiales reivindicados, YSZ, SSZ y GDC, son materiales de uso habitual como electrolitos de celdas de combustible de óxido sólido tal y como se ilustra, por ejemplo, en el documento D04 que es el artículo de la wikipedia sobre este tipo de dispositivos, en el apartado "Electrolyte".

Así pues se trata de materiales equivalentes conocidos que se utilizan habitualmente como electrolitos y no parece existir ningún problema técnico asociado a su procesamiento mediante un láser.

Por lo tanto, la reivindicación 7, que depende de la reivindicación 5 que carece de actividad inventiva, carece a su vez de actividad inventiva.