



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 342 489**

51 Int. Cl.:

H01M 8/12 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06706590 .4**

96 Fecha de presentación : **02.02.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1844517**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.10.2007**

54 Título: **Procedimiento para producir una pila de combustible de óxido sólido reversible.**

30 Prioridad: **02.02.2005 DK 2005 00159**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.07.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.07.2010

73 Titular/es: **Technical University of Denmark
Research and Innovation
Anker Engelundsvej 1 Building 101A
2800 Lyngby, DK**

72 Inventor/es: **Larsen, Peter, Halvor**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

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

Procedimiento para producir una pila de combustible de óxido sólido reversible.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una pila de combustible de óxido sólido reversible (SOFC/SOEC) que comprende un soporte metálico y a una pila de combustible de óxido sólido reversible que se puede obtener mediante dicho procedimiento.

10 Antecedentes de la técnica

Las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) funcionan a temperaturas elevadas que están generalmente en el intervalo de aproximadamente 750°C a aproximadamente 1000°C. Estas temperaturas elevadas son comprometedoras para los materiales empleados y son una preocupación particular con respecto a la estabilidad de las estructuras de los ánodos. Para la oxidación del combustible, el material del ánodo preferido hasta ahora comprende níquel metálico. El níquel es también preferido para el combustible de hidrocarburos reformados, ya que es un buen catalizador para el reformado de hidrocarburos.

Los procedimientos de fabricación sugeridos en la técnica anterior incluyen la provisión de un soporte, la formación de una capa de ánodo sobre el mismo seguido de la aplicación de una capa de electrolito. La semi-pila así formada es secada y posteriormente sinterizada, a menudo en una atmósfera reductora. Finalmente, se forma una capa de cátodo sobre la misma con el fin de obtener una pila completa.

Sin embargo, durante la sinterización de la semi-pila, se pueden producir reacciones no deseadas entre el soporte metálico y los materiales del ánodo, dando lugar a un impacto negativo sobre el rendimiento global de la pila. Además de ello, en el diseño en soporte del ánodo predominante, la oxidación del ánodo se conoce que es perjudicial para el rendimiento de la pila. El procedimiento anteriormente mencionado constituye algunas limitaciones sobre el material del ánodo que va a ser usado.

El documento US 2002/0048699 desvela una pila de combustible de óxido sólido que comprende un sustrato de acero inoxidable ferrítico, que incluye una zona porosa y una zona no porosa unida a la zona porosa. Se coloca una placa bipolar de acero inoxidable ferrítico bajo una superficie de la zona porosa del sustrato y está herméticamente unido a la zona no porosa del sustrato por encima de su zona porosa. Una primera capa de electrodo es colocada sobre la otra superficie de la zona porosa del sustrato, una capa de electrolito es colocada sobre la primera capa del electrodo y una segunda capa del electrodo es colocada sobre la capa de electrolito. Aunque esta pila de combustible de óxido sólido es relativamente barata y evita el uso de sellos quebradizos, la SOFC no es suficientemente robusta. Las enseñanzas del documento US 2002/0048699, además, no resuelve los problemas anteriormente mencionados relacionados con el procedimiento de fabricación de la SOFC.

El documento WO-A2-2005/122300 se refiere a una pila de combustible de óxido sólido que comprende un soporte metálico que termina en un óxido conductor de electrones sustancialmente puro, una capa de ánodo activa que consiste en ceria dopada, ScYSZ, aleación de Ni-Fe, una capa de electrolito que consiste en circonia conjuntamente dopada basada en un conductor de iones de oxígeno, una capa de cátodo activa y una capa de una mezcla de LSM y una ferrita como una capa de transición hasta un colector de corriente del cátodo del un LSM de fase única.

El documento WO-A1-2004/030133 desvela una pila de combustible soportada en el lado del electrodo que comprende un soporte del cátodo, una capa del cátodo, una capa de electrolito y una capa del ánodo por este orden. El cátodo es aplicado preferentemente empleando una técnica de impresión.

El documento WO-A-98/49738 desvela una estructura compuesta de electrodo de oxígeno/electrolito para un dispositivo electroquímico en estado sólido que tiene un electrodo compuesto poroso en contacto con una membrana de electrolito denso, electrodo que incluye:

(a) una estructura porosa que tiene retículos interpenetrantes de un material conductor de iones y un material conductor de la electricidad; y

(b) un electrocatalizador diferente del material conductor de la electricidad, dispersado en los poros de la estructura porosa.

Considerando la técnica anterior, hay todavía una necesidad de una mayor libertad en la elección de materiales adecuados y el diseño de una SOFC, especialmente su parte del ánodo.

Objeto de la presente invención

El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir una pila de combustible de óxido sólido reversible que comprende un soporte metálico, en que el procedimiento permite una mayor libertad en

la elección del material del electrodo y a proporcionar una SOFC reversible que puede ser obtenida mediante dicho procedimiento.

Breve descripción de la invención

Dicho objeto se consigue mediante un procedimiento para producir una pila de combustible de óxido sólido reversible, que comprende en el siguiente orden las etapas de:

- proporcionar una capa de soporte metálico;
- formar una capa precursora del cátodo sobre la capa de soporte metálico;
- formar una capa de electrolito sobre la capa precursora del cátodo;
- sinterizar la estructura multicapas obtenida;
- impregnar la capa precursora del cátodo con el fin de formar una capa del cátodo; y
- formar una capa del ánodo en la parte superior de la capa de electrolito.

Dicho objeto se consigue adicionalmente mediante un procedimiento para producir una pila de combustible de óxido de sólido reversible, que comprende en el siguiente orden, las etapas de:

- proporcionar una capa de soporte metálica;
- formar una capa precursora del cátodo sobre la capa de soporte metálica;
- formar una capa de electrolito sobre la capa precursora del cátodo;
- formar una capa precursora del ánodo sobre la capa de electrolito;
- sinterizar la estructura multicapas obtenida;
- impregnar la capa precursora del cátodo y la capa precursora del ánodo con el fin de formar una capa del cátodo y una capa del ánodo.

Dicho objeto se consigue finalmente mediante una pila de combustible de óxido sólido reversible, que puede ser obtenida mediante los procedimientos anteriores.

Se exponen en las reivindicaciones dependientes las realizaciones preferidas.

Figuras

La invención se explicará en lo que sigue con referencia a las siguientes figuras:

La Fig. 1 ilustra una SOFC con una capa de impregnación del cátodo.

La Fig. 2 ilustra una SOFC con una capa de impregnación doble de los electrodos.

La Fig. 3 ilustra una SOFC con una capa de impregnación del cátodo y una capa de barrera.

Descripción detallada de la invención

En lo que sigue, la invención se describirá más en detalle.

En una primera realización, el procedimiento de la presente invención comprende, en el siguiente orden, las etapas de:

- proporcionar una capa de soporte metálica.
- formar una capa precursora del cátodo sobre la capa de soporte metálica;
- formar una capa de electrolito sobre la capa precursora del cátodo;
- sinterizar la estructura multicapas obtenida;

ES 2 342 489 T3

- impregnar la capa precursora del cátodo con el fin de formar una capa del ánodo;
- formar una capa del ánodo en la parte superior en la capa de electrolito.

5

La capa de soporte metálica es preferentemente un soporte de acero inoxidable ferrítico. El uso de un soporte metálico hace que la pila sea más robusta aumentando la resistencia mecánica y asegurando la estabilidad redox. Además de ello, los aceros ferríticos son comparativamente baratos y el soporte metálico permite una producción a gran escala más económica de la pila.

10

En una realización adicional preferida, el soporte metálico es una capa porosa. La porosidad del soporte puede ser conseguida añadiendo formadores de poros durante el procedimiento de fabricación del soporte. La porosidad deseada puede ser finamente ajustada por medio de la cantidad de formadores de poros añadidos.

15

Según la invención, el soporte metálico puede comprender una aleación de FeCrMx en la que Mx se selecciona entre el grupo que consiste en Ni, Ti, Ce, Mn, Mo, W, Co, La, Y, Al o sus mezclas. Las concentraciones de Mx en la aleación están en cantidades tales que se evite la formación de austenita. Preferentemente, la concentración de Mx está en el intervalo de 0 a 15 partes en peso y, más preferentemente, de 0,1 a 10 partes en peso, basado en el peso total de la aleación. Además de ello, la aleación de FeCrMx comprende preferentemente de 0 a 50% en volumen de óxidos metálicos y, más preferentemente de 0,5 a 30% en volumen. Los óxidos adecuados incluyen circonia dopada, ceria dopada, Mg/Ca/SrO, CoO_x, MnO_x, B₂O₃, CuO_x, ZnO₂, VO_x, Cr₂O₃, FeO_x, MoO_x, WO₃, Ga₂O₃, Al₂O₃, TiO₂ y sus mezclas. La adición de uno o más de dichos óxidos mejora la unión química entre la capa del electrodo y el soporte metálico y, al mismo tiempo ajusta ventajosamente el coeficiente de expansión térmica de las respectivas capas con el fin de reducir la diferencia de TEC de las mismas. También, dichos óxidos pueden ser usados para regular el carácter sinterizable y el crecimiento de granos de la capa. Por ejemplo, en el caso de Mg/Ca/SrO o de CoO_x, la diferencia de TEC aumentará, mientras que en el caso, por ejemplo, de Cr₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, circonia y posiblemente ceria, el TEC se reducirá. Por tanto, la adición del óxido respectivo puede ser usada para diseñar la diferencia de TEC en la medida deseada.

20

25

30

En una realización preferida adicional, la capa de soporte poroso de FeCrMx comprende una capa de óxido en todas las superficies internas y externas. Dicha capa de óxido se puede formar mediante la oxidación de la propia aleación de FeCrMx en una atmósfera adecuada. Alternativamente, la capa de óxido puede ser aplicada como revestimiento en la aleación. La capa de óxido ventajosamente inhibe la corrosión del metal. Las capas de óxidos adecuadas comprende, por ejemplo, Cr₂O₃, CeO₂, LaCrO₃, SrTiO₃ y sus mezclas. La capa de óxido puede además de forma preferente ser adecuadamente dopada, por ejemplo, por medio de óxidos de metales alcalinotérreos.

35

El grosor de la capa de soporte metálico de la presente invención está preferentemente en el intervalo de 200 a 2000 μm y, más preferentemente de 250 a 1000 μm .

40

Las capas precursoras del electrodo se forman preferentemente a partir de circonia dopada y/o ceria dopada y/o una aleación de FeCrMx y, en el caso de una capa precursora del cátodo, puede ser añadido opcionalmente un material seleccionado entre el grupo que consiste en manganato de lantano-estroncio, manganato de lantánido-estroncio, óxido de lantánido-estroncio-hierro-cobalto, (Y_{1-x}Ca_x)Fe_{1-y}CO₃O₃, (Gd_{1-x}Sr_x)Fe_{1-y}CO₃O₃, (Gd_{1-x}Ca_x)Fe_{1-y}Co₃O₃ y sus mezclas. Es más preferido que la capa precursora esté formada a partir de Sc-Y-Ga-Ce, circonia dopada con cualquiera de Sm, Gd, Y, cualquier elemento de Ln, ceria dopada con CaO y sus mezclas y, opcionalmente, un material como se definió anteriormente. También, opcionalmente, pueden ser añadidos metales y aleaciones metálicas como FeCrMx, Ni, NiCrMx y similares, siendo seleccionado Mx entre el grupo que consiste en Ni, Ti, Ce, Mn, Mo, W, Co, La, Y, Al y sus mezclas. En el caso de una adición de los metales o aleaciones metálicas, la aleación poseerá conductividad de iones de oxígeno debido a la capa que comprende circonia dopada/ceria, así como a la conductividad eléctrica al metal. Si la capa comprende ceria dopada, la capa exhibirá también algunas propiedades electrostáticas.

45

50

Las capas precursoras de los electrodos son convertidas en las respectivas capas de los electrodos mediante impregnación después de sinterizar. Si la capa precursora es convertida en un ánodo, la impregnación se realiza, por ejemplo, con Ni con o sin ceria dopada. Preferentemente, la impregnación de la capa precursora del ánodo se lleva a cabo con una solución que comprende nitratos de Ni, Ce y Gd. Si la capa precursora es convertida en una capa del cátodo, la impregnación se lleva a cabo preferentemente con cerritas o cobaltitas.

55

Según la invención, la capa del cátodo final comprende preferentemente un material compuesto que comprende circonia dopada y/o ceria dopada y/o una aleación de FeCrMx, por ejemplo, circonia estabilizada con escandia e itria (ScYSZ) y adicionalmente un material seleccionado entre el grupo que consiste en manganato de lantano-estroncio (LSM) manganato de lantánido-estroncio (LnSrMn), óxido de lantánido-estroncio-hierro-cobalto (LnSrFeCo), (Y_{1-x}Ca_x)Fe_{1-y}CO₃O₃, (Gd_{1-x}Sr_x)Fe_{1-y}Co₃O₃ o (Gd_{1-x}Ca_x)Fe_{1-y}Co₃O₃ y sus mezclas. Se ha encontrado que una capa del cátodo que comprende dicho material compuesto exhibe un mejor rendimiento del cátodo en comparación con otros materiales de cátodos conocidos en la técnica.

65

El grosor de la capa del cátodo está preferentemente en el intervalo de 10 a 100 μm y, más preferentemente de 15 a 40 μm .

En una realización preferida adicional, la capa precursora del cátodo puede ser una capa de impregnación graduada que esté hecha de una o más láminas finas que comprenden una mezcla de un material de electrolito y una aleación metálica, como las anteriormente mencionadas. Cada lámina puede tener tamaños de granos y tamaños de poros variables y un grosor de 10 a 50 μm . La graduación es conseguida, por ejemplo, estratificando la capa de soporte metálico y diversas láminas, preferentemente 1 a 4 láminas, con diferentes tamaños de granos y tamaños de poros laminando o comprimiendo. La capa graduada resultante puede tener, por ejemplo, un tamaño de granos medio que varía en el intervalo de 5 a 10 μm en la lámina más próxima a la capa de soporte metálico y 1 μm en la lámina más próxima a la capa de electrolito.

La capa de electrolito comprende preferentemente circonia dopada o ceria dopada. En una realización más preferida, la capa de electrolito comprende un conductor de iones de oxígeno basado en circonia conjuntamente dopada. Dicha capa de electrolito tiene una conductividad de iones de oxígeno mayor que una capa que comprende YSZ puro y una mejor estabilidad a largo plazo que una capa que comprenda ScSZ puro. Puede ser usada alternativamente ceria dopada. Otros materiales adecuados para la formación de la capa de electrolito incluyen materiales conductores de iones anteriormente mencionados para las capas precursoras de los electrodos y también galatos y electrolitos conductores de protones.

El grosor de la capa de electrolito de la presente invención está preferentemente en el intervalo de 5 a 50 μm y, más preferentemente, de 10 a 25 μm .

En otra realización, la capa del ánodo se forma directamente sobre la estructura multicapas sinterizada que comprende la capa de soporte metálico, la capa del cátodo y la capa de electrolito. Dicha capa del ánodo es una capa porosa que comprende NiO y circonia dopada o ceria dopada.

Alternativamente, puede ser depositado un ánodo estable redox sobre la estructura multicapas. El material del ánodo para el ánodo estable redox comprende Ni-circonia, Ni-ceria o cualquier otro óxido metálico con conductividad de iones de oxígeno o protones, por ejemplo, $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg})\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrCe}(\text{Yb})\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaZr}(\text{Y})\text{O}_{3-\delta}$ o similares, que tienen la propiedad de ser capaces de resistir un ciclo redox mejor que los ánodos hasta ahora conocidos.

La pasivación superficial de la superficies de Ni del ánodo estable redox se consigue mediante la composición que comprende al menos un óxido adicional que es estable bajo condiciones de ánodos y cátodos SOFC, por ejemplo, Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Sc_2O_3 , VO_x , TaO_x , MnO_x , NbO_x , CaO , Bi_2O_3 , LnO_x , MgCr_2O_4 , MgTiO_3 , CaAl_2O_4 , LaAlO_3 , YbCrO_3 , ErCrO_4 , NiTiO_3 , NiCr_2O_4 y sus mezclas. Son preferidos TiO_2 y Cr_2O_3 .

Por ejemplo, si se usan TiO_2 o Cr_2O_3 , se forman NiTi_2O_4 y NiCr_2O_4 en la capa de ánodo estable redox durante la etapa de sinterización. Se crea una microestructura estable redox durante la reducción inicial en la composición del ánodo, dejando una estructura de Ni percolante con partículas de TiO_2 finas distribuidas al azar (con un promedio de aproximadamente 1 micrómetro).

La adición de los óxidos da lugar además preferentemente a una disminución del coeficiente de extensión térmica de la capa de ánodo estable redox que, a su vez, refuerza la estabilidad mecánica global de las capas y la pila resultante. Por lo tanto, los óxidos preferidos son Cr_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , y Sc_2O_3 .

La cantidad de NiO en la composición está preferentemente en el intervalo de 45 a 75% en peso, basado en el peso total de la composición y, más preferentemente, en el intervalo de 50 a 65% en peso. La cantidad de circonia dopada, ceria dopada y/o un óxido metálico con una conductividad de iones de oxígeno o protones en la composición está preferentemente en el intervalo de 25 a 55% en peso, basado en el peso total de la composición y, más preferentemente, en el intervalo de 40 a 45% en peso. Como un material preferido puede ser usado $\text{Zr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$, en la que $\text{M} = \text{Sc}$, C , Ga o sus combinaciones. Puede ser incluido también Y. X está en el intervalo de 0,05 a 0,3. Es también preferido $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ en la que $\text{M} = \text{Ca}$, Sm , Gd , Y y/o cualquier elemento Ln o una combinación de los mismos. X está en el intervalo de 0,05 a 0,3.

La cantidad de al menos un óxido en la composición está preferentemente en el intervalo de 1 a 25% en peso, basado en el peso total de la composición y, más preferentemente, en el intervalo de 2 a 10% en peso.

En una realización adicional preferida, la composición comprende adicionalmente un óxido seleccionado entre el grupo que consiste en Al_2O_3 , Co_3O_4 , Mn_3O_4 , B_2O_3 , CuO , ZnO , Fe_3O_4 , MoO_3 , WO_3 , Ga_2O_3 y sus mezclas. La cantidad del mismo en la composición está preferentemente en el intervalo de 0,1 a 5% en peso, basado en el peso total de la composición y, más preferentemente, en el intervalo de 0,2 a 2% en peso. Los óxidos adicionales son usados como adyuvantes de sinterización para facilitar la reacción durante la etapa de sinterización.

Otros materiales adecuados para la capa de soporte metálico, la capa de precursor del electrodo, la capa de electrolito y la capa del ánodo y cátodo se puede seleccionar entre los materiales descritos en la publicación “*An improved solid oxide fuel cell*”, solicitud de patente danesa n° PA 200400904.

Las capas individuales pueden ser extendidas en cintas y posteriormente estratificadas de forma conjunta. Alternativamente, las capas individuales pueden ser, por ejemplo, laminadas a partir de una pasta o similar. Otros procedimientos

tos de aplicación de las respectivas capas incluyen pulverización, pintura a pistola, serigrafía, depósito electroforético (EPD) y depósito de láser por impulsos (PLD).

5 Las temperaturas de sinterización están preferentemente en el intervalo de 900 a 1500°C, más preferentemente en el intervalo de 1000 a 1300°C.

En una segunda realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para producir una pila de combustible de óxido sólido reversible que comprende, en el siguiente orden, las etapas de:

- 10 - proporcionar una capa de soporte metálico;
- formar una capa precursora del cátodo sobre la capa de soporte metálico;
- formar una capa de electrolito sobre la capa precursora del cátodo;
- 15 - formar una capa precursora del ánodo sobre la capa de electrolito;
- sinterizar la estructura multicapas obtenida;
- 20 - impregnar la capa precursora del cátodo y la capa precursora del ánodo con el fin de formar una capa del cátodo y una capa del ánodo.

25 En esta realización, la capa precursora del ánodo se forma sobre la capa del electrolito antes de sinterizar. De este modo se omite una segunda etapa de sinterización. Después de sinterizar, las respectivas capas de los electrodos son impregnadas como se describió en detalle con anterioridad. La capa que no va a ser impregnada en la respectiva etapa de impregnación es enmascarada con el fin de permitir el uso de diferentes materiales de impregnación. Después de impregnar la primera capa, dicha capa es enmascarada, la otra capa es desenmascarada con el fin de ser impregnada y se impregna la segunda capa.

30 Todas las demás realizaciones preferidas descritas para la primera realización del procedimiento de la presente invención aplican también la segunda realización del procedimiento de la presente invención.

35 El procedimiento puede incluir preferentemente la etapa de proporcionar una capa de barrera para la reacción que comprende ceria dopada. Dicha capa de barrera para la reacción, si se proporciona, es colocada entre la capa de electrolito y la capa del cátodo. El grosor de la capa de barrera es de 0,1 a 1 μm . La capa de barrera evita ventajosamente la difusión de cationes desde la capa del cátodo a la capa de electrolito aumentando así el tiempo de vida de la capa del cátodo.

40 Haciendo referencia ahora a la figura 1, se ilustra una pila de acuerdo con la presente invención que comprende un soporte metálico 1, una capa precursora 2 para impregnar el cátodo, una capa 3 de electrolito y una capa 4 del ánodo 4

La pila ilustrada en la figura 2 corresponde a la de la figura 1, con la excepción de una capa 5 precursora del ánodo.

45 Haciendo referencia a la figura 3, se ilustra una pila que comprende un soporte metálico 1, una capa 2 precursora para la impregnación del cátodo, una capa 3 de electrolito, una capa 4/5 del ánodo y una capa 6 de barrera.

50 La presente invención proporciona también una pila de combustible de óxido sólido reversible, que puede ser obtenida mediante los procedimientos anteriormente descritos. Ventajosamente, la impregnación permite una mayor libertad en el diseño y la selección del material de la SOFC, permitiendo así un ajuste afinado del diseño de la SOFC según la aplicación deseada. Además de ello, la impregnación de las capas de electrodos da lugar a que las partículas de catalizador estén finamente distribuidas sobre la superficie de los poros, lo que a su vez conduce a un rendimiento mejorado de la pila. Las partículas están preferentemente en el intervalo de tamaños de nanopartículas, haciendo que los rendimientos de los electrodos sean incluso más eficaces. Además de ello, es necesario menos material catalítico, ya que todo el material es aplicado a la superficie de la estructura de las capas, en donde puede contribuir a la reacción de los electrodos.

La presente invención proporciona las siguientes ventajas:

60 a) El procedimiento es menos complicado que los procedimientos sugeridos en la técnica anterior, ya que no se necesita ningún cátodo/capa de barrera de soporte metálico;

b) El tiempo de vida del soporte metálico se aumentará; durante el funcionamiento de las SOFC que tienen el ánodo en el soporte metálico, la pH_2O relativamente elevada ($>0,5 \text{ atm}$) en el lado del ánodo puede dar lugar a una corrosión grave del soporte metálico. Al tener el cátodo en el lado del soporte, el metal solo será expuesto al aire que es menos corrosivo;

c) Si el ánodo y el cátodo son impregnados después de sinterizar, sólo es necesaria una etapa de sinterización y, por tanto, el procedimiento se puede hacer más económico;

d) La etapa de sinterización se puede llevar a cabo sin la presencia de materiales del ánodo o cátodo, por lo que no hay que considerar reacciones negativas como engrosamiento, durante la sinterización;

e) Puede ser evitada una reacción química entre los materiales de los electrodos y los demás materiales de la pila porque la temperatura de funcionamiento de la pila final es inferior a la temperatura de sinterización;

f) debido a la impregnación de los electrodos, los electrodos tienen áreas superficiales elevadas;

g) La estructura compuesta de la(s) capa(s) de impregnación asegura una buena unión mecánica entre el electrolito y el soporte metálico, así como una buena conductividad entre las superficies interfaciales.

En lo que sigue, la invención se ilustrará mediante ejemplos. Existen realizaciones y ejemplos alternativos sin apartarse del alcance de la presente invención.

15 Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de una SOFC reversible con capa porosa de impregnación del cátodo

20 Una capa de soporte metálico fue extendida en forma de cinta a partir de una suspensión de polvos que comprendía una aleación de Fe22Cr, seguido de una etapa de secado. La capa de soporte tenía un grosor de 300 μm .

25 Sobre la misma se formó, mediante pintura a pistola, una capa porosa que comprendía $\text{Zr}_{0,78}\text{Sc}_{0,20}\text{Y}_{0,02}\text{O}_{2-\delta}$ para una impregnación posterior del cátodo. La capa tenía un grosor de 50 μm y una porosidad de aproximadamente 40%, con un tamaño medio de poros de aproximadamente 1-3 μm . Seguidamente se formó una capa de electrolito que comprendía $\text{Zr}_{0,78}\text{Sc}_{0,20}\text{Y}_{0,02}\text{O}_{2-\delta}$ sobre la misma, también mediante pintura a pistola. La capa de electrolito se formó a partir de circonia dopada y tenía un grosor de aproximadamente 10 μm .

30 La estructura multicapas obtenidas se secó y seguidamente se sinterizó bajo condiciones reductoras a aproximadamente 1300°C.

35 Después de sinterizar se aplicó una impregnación de solución de nitrato de $(\text{Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9})\text{O}_{2-\delta}$ y $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,98}(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})\text{O}_{3-\delta}$ en la capa precursora del cátodo mediante infiltración a vacío. Los nitratos se descompusieron posteriormente a 500°C durante 2 horas. El procedimiento de impregnación se repitió 5 veces.

40 Posteriormente se depositó por pulverización un ánodo de NiO - $(\text{Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9})\text{O}_{2-\delta}$ sobre la superficie de la estructura multicapas. El ánodo resultante tenía una concentración volumétrica de aproximadamente 45% de Ni y 55% de $(\text{Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9})\text{O}_{2-\delta}$.

Ejemplo 2

45 Una capa de soporte metálico fue extendida en forma de cinta a partir de una suspensión de polvos que comprendía una aleación de FeCrMn0,01 seguido de una etapa de secado. La capa de soporte tenía un grosor de 400 μm .

Después de secar la capa de soporte, se depositó una capa para la impregnación posterior del electrodo (capa 2,50 micrómetros) mediante aplicación por serigrafía de una tinta que comprendía una mezcla 1:1 en volumen de $\text{Zr}_{0,78}\text{Sc}_{0,20}\text{Y}_{0,02}\text{Zr}_{2-\delta}$ y Fe24CrMn0,01. La capa tenía un grosor de 50 μm . Finalmente, se depositó una capa de electrolito que comprendía $\text{Zr}_{0,78}\text{Sc}_{0,20}\text{Y}_{0,02}\text{O}_{2-\delta}$ mediante pintura a pistola.

50 La estructura multicapas fue sinterizada y el cátodo fue impregnado como se describió en el ejemplo 1.

Después de sinterizar se depositó un ánodo estable redox mediante aplicación de pintura a pistola de una suspensión de NiO - $\text{Zr}_{0,78}\text{Sc}_{0,20}\text{Y}_{0,02}\text{Zr}_{2-\delta}\text{-TiO}_2$ (52:43:5% en peso, respectivamente), seguido de una etapa adicional de sinterización a aproximadamente 1000°C en aire. Durante la sinterización del ánodo se formó NiTi_2O_4 en la estructura del ánodo. La microestructura estable redox se creó durante la reducción inicial del ánodo, dejando una estructura de Ni percolante con partículas finas de TiO_2 distribuidas al azar ($\sim 1 \mu\text{m}$).

Ejemplo 3

60 El mismo procedimiento que en el Ejemplo 2, pero con una composición para el ánodo estable redox que comprendía NiTiO_3 previamente reaccionado antes del tratamiento.

Ejemplo 4

65 El mismo procedimiento que en el Ejemplo 2, pero con una composición para el ánodo estable redox que comprendía NiCr_2O_4 antes del tratamiento.

Ejemplo 5

El mismo procedimiento que en el Ejemplo 2, pero con una composición para el ánodo estable redox que comprendía una mezcla de NiTiO_3 previamente reaccionado y NiCr_2O_4 para controlar el cubrimiento de las superficies de níquel.

Ejemplo 6

El mismo procedimiento que en el Ejemplo 2, pero con una composición para el ánodo estable redox que comprendía Sc_2O_3 como el óxido añadido.

Ejemplo 7

El mismo procedimiento que en el Ejemplo 2, pero con una composición para el ánodo estable redox que comprendía NiTiO_3 junto con una cantidad en moles igual de SrZrO_3 . Durante la sinterización tuvo lugar la siguiente reacción.
 $\text{NiTiO}_3 + (\text{SrLa})\text{ZrO}_3 = \text{NiO} + (\text{SrLa})\text{TiO}_3 + \text{ZrO}_2$.

Ejemplo 8

El mismo procedimiento que en el Ejemplo 2, pero con una composición para el ánodo estable redox que comprendía ceria dopada en lugar de circonia.

Ejemplo 9

Igual que en el Ejemplo 1, en que la lámina de soporte se obtuvo mediante extensión en forma de cinta de una suspensión de polvos de aleación de $\text{Fe}_{22}\text{CrTi}_{0,004}$ mezclada con 5% en volumen de $\text{Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{Zr}_{2-\delta}$.

La pila se completó como se describió en el Ejemplo 2.

Ejemplo 10

Una capa de soporte metálico fue extendida en forma de cinta a partir de una suspensión de polvos que comprendía una aleación de Fe_{22}Cr , seguido de una etapa de secado. La capa de soporte tenía un grosor de $400\text{ }\mu\text{m}$.

Se formó una capa precursora de impregnación graduada sobre la misma a partir de tres láminas finas que comprendían $\text{Zr}_{0,78}\text{Sc}_{0,20}\text{Y}_{0,02}\text{Zr}_{2-\delta}$ y una aleación de Fe_{22}Cr . Las láminas con tamaños de granos variables y tamaños de poros variables, que tenían un grosor de aproximadamente $20\text{ }\mu\text{m}$, fueron fabricadas mediante extensión en forma de cinta de respectivas suspensiones de polvos. La estructura de la pila se preparó estratificando la lámina de soporte metálico y las tres láminas de capas de precursoras de la impregnación mediante laminación y compresión. La capa de impregnación obtenida tenía una estructura graduada con un tamaño de poros de $10\text{ }\mu\text{m}$ en la capa directamente sobre la parte superior de la capa de soporte metálico y un tamaño de poros de $2\text{ }\mu\text{m}$ en la capa en la que se formó la capa de electrolito.

La pila se completó como se describió en el ejemplo 1.

Ejemplo 11

Como en el ejemplo 1, pero con la adición de Al_2O_3 como aditivo de sinterización con el fin de controlar la contracción.

La pila se completó como se describió en el ejemplo 1.

Ejemplo 12

Se fabricó una semi-pila como se describió en el ejemplo 1, en la que se aplicó adicionalmente una capa de barrera de cátodo de $(\text{Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9})\text{O}_{2-\delta}$ /electrolito que tenía un grosor de $0,5\text{ }\mu\text{m}$.

La pila se completó como se describió en el ejemplo 1.

Ejemplo 13

Se formó una capa de soporte metálico laminando una pasta de aleación de $\text{Fe}_{22}\text{CrNd}_{0,002}\text{Ti}_{0,03}$ seguido de una etapa de secado. La capa de soporte tenía un grosor de $800\text{ }\mu\text{m}$.

Se depositaron mediante pintura a pistola una capa de impregnación del cátodo que tenía un grosor de $30\text{ }\mu\text{m}$ y una capa de electrolito que tenía un grosor de $10\text{ }\mu\text{m}$. Ambas capas se formaron a partir de una composición de $(\text{Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9})\text{O}_{2-\delta}$. Después de sinterizar, se aplicó por impregnación una solución de nitrato de Ni, La, Sr, Co y Fe en la capa de ceria porosa mediante infiltración a vacío. Después de secar y limpiar la superficie del electrolito, se depositó un ánodo de $\text{NiO}-(\text{Sm}_{0,1}\text{Ce}_{0,9})\text{O}_{2-\delta}$ mediante impresión por serigrafía.

Ejemplo 14

Se fabricó un soporte como se explicó en el ejemplo 1. Después de secar el soporte, se depositó mediante pintura a pistola una capa para una impregnación del cátodo que tenía un grosor de $70\text{ }\mu\text{m}$, se depositaron mediante pintura a pistola una capa de electrolito de $\text{Zr}_{0,70}\text{Sc}_{0,20}\text{Y}_{0,02}\text{O}_{2-\delta}$ que tenía un grosor de $10\text{ }\mu\text{m}$ y finalmente otra capa para la impregnación del ánodo que tenía un grosor de $30\text{ }\mu\text{m}$. Ambas capas de impregnación se formaron a partir de una composición de $\text{Zr}_{0,78}\text{Sc}_{0,20}\text{Y}_{0,02}\text{O}_{2-\delta}$ y 40% en volumen de polvo de Fe22Cr con una porosidad aproximada de ~40%.

Las muestras seguidamente se perforaron en las dimensiones adecuadas y las muestras fueron sinterizadas bajo condiciones reductoras controladas. La capa de soporte metálico fue enmascarada y se impregnó con una solución de nitratos de Ni, Ce y Gd en la capa precursora de impregnación del ánodo mediante infiltración a vacío. El ánodo resultante tendría una concentración en volumen de 40% de Ni y 60% de $(\text{Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9})\text{O}_{2-\delta}$. Después de secar, la máscara se retiró, la capa del ánodo se enmascaró y se usó una solución de nitrato para impregnar la capa precursora del cátodo mediante infiltración a vacío de forma que la composición del cátodo resultante era $(\text{Gd}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,99}(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})\text{O}_{3-\delta}$.

Ejemplo 15

Se fabricó una estructura de pila como se describió en el ejemplo 1. La capa del cátodo se formó mediante impregnación a presión de una suspensión de dimensión nanométrica de $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,99}(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})\text{O}_{3-\delta}$.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una pila de combustible de óxido sólido reversible, que comprende, en el siguiente orden, las etapas de:
 - proporcionar una capa de soporte metálico;
 - formar una capa precursora del cátodo sobre la capa de soporte metálico;
 - formar una capa de electrolito sobre la capa precursora del cátodo;
 - sinterizar la estructura multicapas obtenida;
 - impregnar la capa precursora del cátodo con el fin de formar una capa del cátodo; y
 - formar una capa del ánodo en la parte superior de la capa de electrolito.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ánodo se forma mediante la impregnación de una capa precursora del ánodo.
3. Un procedimiento para producir una pila de combustible de óxido sólido reversible, que comprende, en el siguiente orden, las etapas de:
 - proporcionar una capa de soporte metálica;
 - formar una capa precursora del cátodo sobre la capa de soporte metálica;
 - formar una capa de electrolito sobre la capa precursora del cátodo;
 - formar una capa precursora del ánodo sobre la capa de electrolito;
 - sinterizar la estructura multicapas obtenida;
 - impregnar la capa precursora del cátodo y la capa precursora del ánodo con el fin de formar una capa del cátodo y una capa del ánodo.
4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la capa de soporte metálico comprende una aleación de FeCrMx , en la que Mx se selecciona entre el grupo que consiste en Ni, Ti, Ce, Mn, Mo, W, Co, La, Y, Al o sus mezclas y de aproximadamente 0 a aproximadamente 50% en volumen de óxidos metálicos.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el óxido metálico se selecciona entre el grupo de circonia dopada, ceria dopada, Mg/Ca/SrO , CoO_x , MnO_x , B_2O_3 , CuO_x , ZnO_2 , VO_x , Cr_2O_3 , FeO_x , MoO_x , WO_3 , Ga_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 y sus mezclas.
6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la capa del cátodo comprende circonia dopada y/o ceria dopada y/o una aleación de FeCrMx y adicionalmente al menos un material seleccionado entre el grupo que consiste en un manganato de lantano-estroncio, manganato de lantánido-estroncio, óxido de lantánido-estroncio-hierro-cobalto, $(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Fe}_{1-y}\text{CO}_3\text{O}_3$, $(\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Fe}_{1-y}\text{CO}_3\text{O}_3$, $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ y sus mezclas.
7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la capa de electrolito comprende circonia dopada o ceria dopada.
8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en el que la impregnación de la capa precursora del ánodo se lleva a cabo con una solución que comprende un nitrato seleccionado entre nitratos de Ni, Ce y Gd y sus mezclas.
9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la capa del ánodo formada es un ánodo estable redox.
10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la capa de soporte metálico comprende una capa de óxido sobre su superficie.
11. Una pila de combustible de óxido sólido reversible, que puede ser obtenida mediante el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

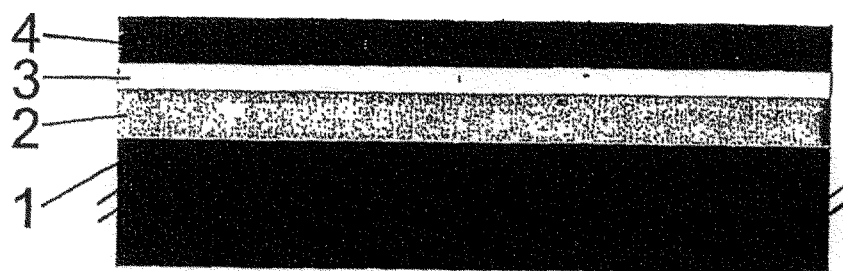


Fig. 1

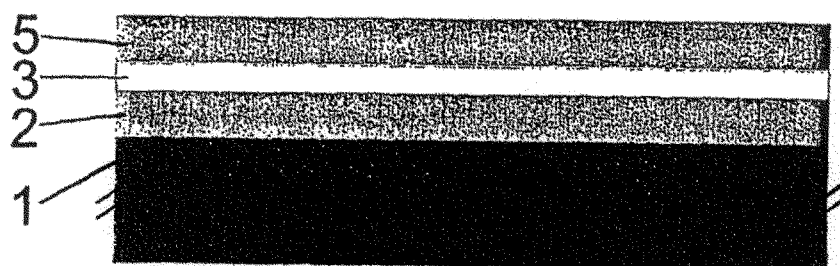


Fig. 2

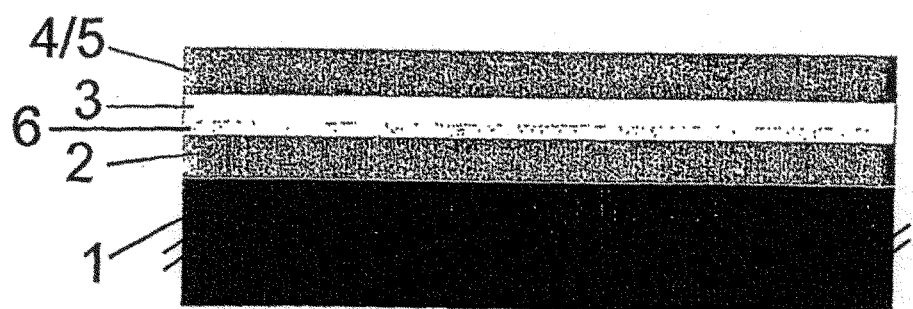


Fig. 3