



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 193**

51 Int. Cl.:

**H01M 8/02** (2006.01)

**H01M 8/24** (2006.01)

**H01M 8/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07000359 .5**

96 Fecha de presentación : **09.01.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1950824**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.07.2008**

54

Título: **Procedimiento para producir una estructura de barrera multicapa para una célula de combustible de óxido sólido.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**14.06.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**14.06.2011**

73

Titular/es: **The Technical University Of Denmark  
Anker Engelundsvej 1 Bldg. 101A  
2800 Kgs. Lyngby, DK  
Topsøe Fuel Cell A/S**

72

Inventor/es: **Nielsen, Karsten Agersted;  
Linderoth, Søren;  
Hendriksen, Peter Vang;  
Persson, Åsa;  
Mikkelsen, Lars;  
Christiansen, Niels y  
Larsen, Jørgen Gutzon**

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 361 193 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Un procedimiento para producir una estructura de barrera multicapa para una célula de combustible de óxido sólido

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una estructura de barrera multicapa en una célula de óxido sólido, tal como un apilamiento de células de combustible de óxido sólido (SOFC) o un apilamiento de células electrolíticas de óxido sólido (SOEC), y a una estructura multicapas que se puede obtener por dicho proceso, que es especialmente adecuado para usar en la parte de oxígeno de las células adyacentes que separa el componente de interconexión de dichos apilamientos.

**Antecedentes de la técnica**

10 Las células de óxido sólido (SOC) en general incluyen células diseñadas para aplicaciones diferentes, tales como células de combustible de óxido sólido (SOFC), o células electrolíticas de óxido sólido (SOEC). Estos tipos de células son bien conocidas en la técnica. Normalmente, una célula de combustible de óxido sólido comprende una capa electrolítica intercalada entre dos capas de electrodos. Durante la operación, usualmente a una temperatura de aproximadamente 500°C a aproximadamente 1100°C, un electrodo se pone en contacto con oxígeno o aire y el otro electrodo está en contacto con un gas combustible.

15 En las condiciones operativas típicas, una célula de combustible de óxido sólido individual produce menos de 1 voltio. Para obtener voltaje y potencia altos de las SOFC, en consecuencia es necesario apilar muchas células juntas. Debido a que los procedimientos de fabricación para los apilamientos planares de SOFC comprenden la fabricación de células individuales, las células obtenidas posteriormente se apilan entre sí con capas adicionales tales como interconexiones, colectores de corriente, capas de contacto y sellos para formar un apilamiento de células de combustible para la aplicación deseada.

20 Uno de los problemas que limitan la producción en masa de célula de combustible a un nivel industrial hasta la fecha es el alto costo de las células finales. En consecuencia, para las células de combustible y las células de electrólisis que operan en un intervalo de temperatura medio (aproximadamente 500°C a 900°C), se ha sugerido emplear componentes metálicos de interconexión relativamente económicos que separan las células individuales.

25 Los materiales adecuados para dichas capas de interconexión metálica necesitan ser resistentes a la oxidación contra los gases del ánodo y el cátodo a temperaturas de operación elevadas, y también deben exhibir un coeficiente de expansión térmica (TEC) que coincida con el TEC de los componentes cerámicos de la célula. En vista de estos requerimientos, se han investigado en particular aleaciones formadoras de óxido de cromo como materiales de soporte durante el proceso de fabricación, que formará la capa de interconexión última. Dichas aleaciones comprenden un alto contenido de cromo, es decir aproximadamente 15 a 22% en peso, que en condiciones oxidativas, migra hacia la superficie y forma una capa de barrera de óxido de cromo o depósito de óxido de cromo sobre la superficie que protege el componente contra la oxidación adicional. Al mismo tiempo, dicho depósito exhibe una conductividad eléctrica suficientemente alta a fin de no impedir el rendimiento global del dispositivo.

30 Sin embargo, durante la operación de la célula, los iones de cromo pueden difundir desde los materiales de interconexión que contienen cromo a las capas del electrodo al aire adyacente y afectar desventajosamente el desempeño del catalizador y de este modo afecta desventajosamente el desempeño de la célula con el tiempo. Este fenómeno se conoce generalmente como 'envenenamiento por cromo'. El envenenamiento por cromo se debe a que el cromo de la interconexión metálica se transporta desde el metal por medio de los óxidos y oxi-hidróxidos que contienen cromo gaseosos y por difusión en superficie sobre los componentes de óxido metálico formadores de puente a los sitios electroquímicamente activos cerca o en la parte de aire del electrodo, en la que deterioran rápidamente la actividad electroquímica en un grado considerable.

35 A fin de obtener una resistencia eléctrica baja y reducir el envenenamiento por cromo de las aleaciones formadoras de depósito de óxido de cromo empleadas como el material de interconexión, se ha sugerido aplicar una espinela de manganeso y cromo en la parte superior de una capa de óxido de cromo. El documento US-A1-2003/0059335 por ejemplo propone una aleación basada en hierro que forma óxido de cromo, que comprende 12 a 28% en peso de cromo y pequeñas cantidades de La, Mn, Ti, Si, y Al. El material es capaz de formar en su superficie una fase de espinela de  $MnCr_2O_4$  a las temperaturas de 700°C a 950°C. Se espera que la espinela de manganeso y cromo así formada tenga una presión de vaporización ligeramente menor para especies que contienen cromo que el cromo mismo.

40 Sin embargo, se halló que en forma desventajosa la difusión de Cr en efecto procede más rápido en la espinela de  $MnCr_2O_4$  que en la capa de cromo. En consecuencia, la formación de un depósito doble  $Cr_2O_3-(Mn,Cr)_3O_4$  no proporciona ningún aumento significativo en la protección del envenenamiento por cromo, en comparación con el depósito de óxido de cromo puro.

Se han descrito diferentes revestimientos que impiden el desarrollo de vapores que contienen cromo en la aleación de hierro-cromo empleada usada como la interconexión en las células en patentes y bibliografía de revistas científicas, por ejemplo en Tietz, F. et al. (2004) DE 103 06 649 A1, Tietz, & Zahid (2004) DE 103 06 647 A1, Hilliard D.B. (2003) US2003194592-A1, Orlovskaya N et al. (2004). J. Am. Cer. Soc 87, pp. 1981-7, Chen, X. et al. (2004) Solid State Ionics 176, pp. 425-33. El concepto de revestimiento común abarca la formación de una espinela o capa de perovskita con su microestructura final en la parte superior de la interconexión metálica antes de la inserción en un apilamiento de SOFC, en el que dicho revestimiento actúa como una capa de barrera para la migración de cromo desde la interconexión metálica en el compartimiento de electrodo al aire. A fin de que estos revestimientos sean suficientemente herméticos, la adhesión entre revestimiento y sustrato debe ser perfecta en el inicio así como en plazos más largos, es decir, después del ciclado térmico, lo que pone severas limitaciones tanto en el procesamiento como en la coincidencia de coeficientes de expansión térmica de las capas y el acero.

En vista de estos problemas, los revestimientos reactivos ofrecen una mejor solución ya que ellos se transforman en una capa de barrera que crece a temperatura alta y normalmente exhiben un cambio más gradual en la microestructura entre el sustrato metálico y el revestimiento de óxido suprayacente. Los revestimientos reactivos como tales se han descrito en, por ejemplo, los informes sobre el análisis de espinelas y revestimientos de perovskita: Fujita, K. et al. (2004) J. Power Sources 131, pp. 261-9; y Larring & Norby (2000), J. of the Electrochem. Soc. 147, pp. 3251-6. Los revestimientos desvelados son revestimientos de fase única o sustancia única, y se aplican a fin de formar un revestimiento protector de la corrosión conductivo eléctricamente sobre la superficie metálica. Dichos revestimientos contienen tan poco cromo como sea posible a fin de reducir el transporte de cromo desde la superficie metálica por el mayor tiempo posible, y reducir el transporte de oxígeno desde la atmósfera en el metal.

Se desvelan revestimientos protectores que actúan como captadores de cromo, por ejemplo, en Jiang S.P et al. (2002) J. Eur. Cer. Soc. 22, pp. 361-73; y Matsuzaki & Yasuda (2001) J of the Electrochem. Soc. 148, pp. A126-31. Se describe cómo las fases que contienen cromo se precipitan en varios materiales de electrodos al aire y en diferentes materiales de electrolitos. El interés se centra particularmente en el cromo precipitado en los materiales del electrodo al aire que incluyen LSM y LSCF sin polarización catódica.

También se desvela que el cromo se une fácilmente con los elementos, tales como Mn, de la estructura de perovskita del cátodo de LSM, y crea las fases de la espinela bien cristalina que se pueden recuperar en la superficie del límite entre el electrolito y el material de electrodo al aire si el electrodo al aire LSM se expone en una polarización electroquímica. Los electrodos al aire LSCF no son dependientes del potencial electroquímico del electrodo, pero no obstante las fases que contienen cromo generalmente precipitan en el volumen de poro del electrodo.

El documento DE-C1-19627504 desvela una interconexión metálica conectada a una estructura multicapa, la estructura que comprende una primera capa de óxido metálico sobre dicha interconexión metálica, seguida por dos capas cerámicas sobre la parte superior de dicha primera capa de óxido metálico.

El documento WO-A-2006/059943 se refiere a un componente de célula de combustible que consiste en material de base metálica, en el que dicho material base se proporciona con un revestimiento que comprende al menos una capa metálica basada en un metal o aleación metálica, y al menos una capa reactiva que contiene al menos un elemento o compuesto que forma al menos un óxido mixto complejo con el metal o aleación metálica cuando se oxida.

El documento DE-A1-4422624 se refiere a un procedimiento para proteger una superficie que contiene cromo contra la pérdida de óxidos de cromo volátiles a temperaturas superiores por la aplicación de un revestimiento protector formado de un cromato de magnesio en la superficie de la capa metálica.

En síntesis, las capas de barrera sugeridas en la técnica previa hasta ahora actúan para suprimir la formación de vapores que contienen cromo durante la operación de la célula desde el comienzo, pero que también requiere un procesamiento adicional y frecuentemente costos de las interconexiones metálicas antes de su uso en un apilamiento de SOFC, en consecuencia impide la producción en masa de los apilamientos. Por otra parte, los revestimientos de superficie aplicados deben ser, química y termomecánicamente compatibles con los materiales de la interconexión metálica en un intervalo amplio de temperaturas, es decir, temperaturas operativas de la célula de aproximadamente 500-900°C, lo que limita gravemente el uso de materiales de otro modo adecuados. Finalmente, si bien la difusión de cromo o evaporación inicial se puede reducir en cierto grado, la mayor parte de las capas no pueden impedir la difusión de cromo durante la vida de la célula y en consecuencia no pueden impedir el envenenamiento por cromo de las capas de electrodo durante el tiempo.

En consecuencia aún se necesita un procedimiento rentable para eliminar la evaporación de cromo de la superficie de interconexión en las células de óxido sólido, que hace posible alojar especies de vapor de cromo y que minimiza la resistencia de contacto eléctrica entre la interconexión y la capa de electrodo al aire.

En vista de lo anterior, la presente invención proporciona en forma ventajosa revestimientos reactivos, aplicados mediante un procedimiento económico, tal como pulverización de una suspensión de partículas sobre la superficie

de interconexión y/o la parte de aire de las células de óxido sólido antes de ensamblar el apilamiento de la célula, el revestimiento minimiza la evaporación de cromo de la superficie metálica una vez que se ha formado una capa densa, preferentemente en reacción libre de cromo, con un espesor de capa suficiente. En el mismo momento, un revestimiento suprayacente captura especies que contienen cromo que difunden desde la superficie metálica durante el período inicial antes de que alcancen las localizaciones activas de la capa de electrodo al aire.

Los revestimientos multifuncionales de la presente invención reducen el problema de envenenamiento por cromo a un nivel tecnológicamente insignificante, al mismo tiempo que evitan procedimientos de aplicación mucho más costosos para aplicar los revestimientos con un alcance similar sugerido en la técnica previa hasta la fecha, y proporcionan una estructura de barrera multicapa rentable que extiende el tiempo de vida de un SOC.

## 10 **Sumario de la invención**

En vista de las desventajas de la técnica previa que se describió anteriormente, la presente invención proporciona un procedimiento para producir una estructura de barrera multicapa en una célula de óxido sólido, de acuerdo con la reivindicación 1.

15 La presente invención también proporciona una estructura de barrera multicapa, que se puede obtener por el procedimiento anterior.

La presente invención también proporciona una célula de óxido sólido que comprende una capa de contacto anódica y estructura de soporte, una capa anódica, una capa electrolítica, una capa catódica, una capa de contacto catódica, una interconexión metálica, y la anterior estructura de barrera multicapa.

Las realizaciones preferidas se definen en las reivindicaciones 2 a 10.

20 En el procedimiento de la presente invención la secuencia de calentamiento y la composición de la fase gaseosa, preferentemente la presión parcial de oxígeno, durante la inicialización de dicha célula de óxido sólido preferentemente está controlada de modo de transformar la capa de barrera en un producto de reacción eléctricamente conductivo y denso.

25 Además la afinidad entre el electrodo al aire y el cromo durante la secuencia de inicialización del apilamiento anterior puede reducirse por un procedimiento, que comprende la etapa de aplicar un potencial eléctrico constante o alternativo entre el electrodo al aire y la interconexión.

Las realizaciones preferidas se exponen en las sub-reivindicaciones.

## **Breve descripción de las Figuras**

La Figura 1 ilustra una realización preferida de la estructura multicapa de la presente invención.

30 Las Figuras 2a y 2b son micrografías que muestran una sección transversal de una estructura de barrera de acuerdo con la presente invención en función del espesor de la capa.

La Figura 3 es una micrografía que muestra una sección transversal de una estructura de barrera de acuerdo con la presente invención.

35 La Figura 4 ilustra la diferencia de rendimiento eléctrico de la tasa de degradación de un elemento del apilamiento de los componentes similares con y sin el revestimiento protector sobre la cara del electrodo al aire de la interconexión.

## **Descripción detallada de la invención**

La presente invención proporciona un procedimiento para producir una estructura de barrera multicapa en una célula de óxido sólido, que comprende las etapas definidas en la reivindicación 1.

40 Con el procedimiento de la presente invención, se aplica una estructura de barrera multicapa entre la interconexión metálica y la capa de electrodo al aire en un apilamiento de SOC. Cuando se inicia el apilamiento, se facilita la formación de una barrera crecida térmicamente, que a su vez minimiza la evaporación de cromo de la superficie de interconexión, contiene especies de vapor de cromo y en el mismo momento minimiza la resistencia de contacto eléctrica entre los dos componentes, la interconexión y el electrodo al aire.

45 La interconexión metálica es una capa de acero inoxidable ferrítica. Los aceros ferríticos son comparativamente económicos y permiten una producción en gran escala rentable. De acuerdo con la invención, la interconexión metálica comprende una aleación de FeCrMx, en la que Mx se selecciona del grupo que consiste en Ni, Ti, Ce, Mn, Mo, W, Co, La, Y, Al, Nb, o sus mezclas. Las concentraciones de Mx en la aleación están preferentemente en una cantidad tal que evita la formación de austenita. Preferentemente, la concentración de Mx está en el intervalo de 0 a 15% en peso, y más preferentemente de aproximadamente 0,1 a 10% en peso, sobre la base del peso total de la aleación. La concentración de Mn en la aleación es de 0,25% a 0,55% en peso.

Los aceros ferríticos, ejemplificados por productos comerciales tales como Crofer 22APU (de Krupp-Thyssen) desarrollan un depósito doble bien definido de óxido de cromo y una espinela de Cr-Mn o un depósito de óxido de cromo-espinela mixto con una separación de fases menos evidente, por ejemplo en caso de OYC44 (se puede obtener de Sandvik) y Hitachi ZMG232 (se puede obtener de Hitachi).

- 5 La primera capa de óxido metálico se puede aplicar por cualquier procedimiento adecuado conocido por los expertos. Se prefiere la pintura para pulverización de la capa o laminado con una película de colada en cinta.

- 10 La primera capa de óxido metálico en la estructura de barrera multicapa final reacciona al menos parcialmente con oxígeno y los elementos metálicos que difunden hacia afuera forman la interconexión durante la etapa de inicialización, de este modo se forma una transición continua entre la segunda capa y el depósito de cromo protector formado que crecen en la superficie metálica cuando se somete a condiciones oxidantes a temperatura alta. Como se ilustra en la Figura 1, la primera capa de óxido metálico 2 forma una capa densa de óxido mixto que tiene un contenido de cromo tan bajo como sea posible, tal como una capa de  $MnCo_2O_4$ , en la que el Mn de la interconexión metálica 1 reacciona con el óxido de cobalto aplicado. Dicha capa forma de este modo una capa de barrera eficiente que minimiza efectivamente el transporte de cromo a partir del metal a través del depósito.

- 15 La Figura 1 es una ilustración esquemática de una realización preferida de la estructura multicapa que abarca la interconexión metálica 1, una primera capa de óxido metálico 2, una segunda capa de óxidos metálicos mixtos que tiene una estructura de perovskita 3, una tercera capa de óxidos metálicos mixtos que tienen estructuras de perovskita 4, y en forma adicional espaciadores para la admisión de aire en el electrodo al aire 6, que se deposita en el electrolito y, opcionalmente, el soporte de célula de óxido sólido 7.

- 20 El espesor de dicha primera capa de óxido metálico preferentemente está en un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 20  $\mu m$ , más preferentemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 15  $\mu m$ .

- 25 A fin de desarrollar una microestructura con una resistencia eléctrica mínima, es decir, en la que la primera capa densa escasa en cromo tiene buen contacto con la segunda capa, se debe minimizar la cantidad de material de la primera capa. A la inversa, a fin de desarrollar una capa con bajo contenido de cromo, deben estar disponibles cantidades suficientes de óxido metálico, tal como se sintetiza en la Tabla 1. Se halló que el contenido de cromo cae por un factor de dos, es decir de 0,7 a 0,3, cuando el espesor de la primera capa aumenta de 7  $\mu m$  a 15  $\mu m$ . Esto también se ilustra con las Figuras 2a y 2b, que muestran la microestructura del revestimiento resultante en función del espesor de capa del primer revestimiento, 7  $\mu m$  de  $Co_3O_4$  (Figura 2a) y 15  $\mu m$  de  $Co_3O_4$  (Figura 2b), después de 1000 hs a 900°C. El revestimiento de  $Co_3O_4$  de espesor de 15  $\mu m$  no ha reaccionado por completo con el acero.

Tabla 1

Esesor de la 1ra capa	Esesor de la 2da capa	500 h	1000 h	2000 h	4000 h
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 7µm	LSM, 15µm	Cr <sub>0,7</sub> Mn <sub>1,4</sub> CO <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,1</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>0,7</sub> Mn <sub>1,6</sub> Co <sub>0,6</sub> Fe <sub>0,1</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>0,9</sub> Mn <sub>1,5</sub> Co <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,1</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>1,3</sub> Mn <sub>1,2</sub> Co <sub>0,5</sub> O <sub>4</sub>
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 15µm	LSM, 15µm	Cr <sub>0,3</sub> Mn <sub>0,9</sub> Co <sub>1,7</sub> Fe <sub>0,1</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>0,4</sub> Mn <sub>0,9</sub> Co <sub>1,6</sub> Fe <sub>0,1</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,1</sub> Co <sub>1,4</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>0,7</sub> Mn <sub>0,8</sub> Co <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>

Una compensación entre la función de barrera contra cromo y la microestructura deseada para reducir la resistencia eléctrica se logra preferentemente a través de la adición de más óxido metálico en la segunda capa de estructura multicapa a la vez que se mantiene el espesor de la capa de la primera capa en un mínimo.

5 La segunda capa de óxido metálico comprende una mezcla de un óxido metálico que tiene al menos dos cationes metálicos diferentes y un óxido de metal de transición. Los óxidos metálicos adecuados para la capa de óxido incluyen óxidos seleccionados del grupo que consiste en óxidos de metal alcalinotérreo, preferentemente óxido de magnesio, óxido de bario, óxido de estroncio, óxido de calcio, y óxidos de metal de transición, preferentemente óxido de cobalto, óxido de manganeso, óxido de cobre, óxido de lantano, y sus mezclas.

10 Por otra parte, dicho óxido metálico de la segunda capa de óxido que tiene al menos dos cationes metálicos diferentes preferentemente tiene una estructura de perovskita y se selecciona del grupo que consiste en manganita de lantano dopada, cobaltita de lantano dopada, ferrita de lantano dopada, y sus mezclas.

El segundo revestimiento de óxido metálico se puede aplicar por cualquier procedimiento adecuado conocido por los expertos. Se prefiere la pintura para pulverización de la capa o laminación con una película de colada en cinta.

15 El espesor de la segunda capa de óxido metálico preferentemente está en un intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 25  $\mu\text{m}$ .

20 La segunda capa de la estructura de barrera multicapa ayuda a la formación de la capa de barrera, y los materiales captadores de cromo que son capaces de capturar especies de vapor rico en cromo que se evaporan y migran del depósito metálico durante el primer período de inicialización antes de formar completamente la primera capa de barrera, y posteriormente si una pequeña cantidad de vapor de cromo migra continuamente del depósito. Como se señaló antes, una capa sola no es capaz de minimizar el envenenamiento por cromo a un nivel tecnológicamente aceptable.

25 El procedimiento también comprende la etapa de formar una tercera capa de óxido metálico sobre la parte superior de dicha segunda capa de óxido metálico. En caso de aplicar una tercera capa de óxido metálico, el óxido metálico para dicha tercera capa se selecciona del grupo que consiste en niquelato de lantano dopado, manganita de lantano dopada, cobaltita de lantano dopada, ferrita de lantano dopado, cerio dopado, y sus mezclas.

El tercer revestimiento de óxido metálico se puede aplicar por cualquier procedimiento conocido por los expertos. Sin embargo se prefiere pintura para pulverización o laminado con película de colada en cinta.

El espesor de la tercera capa de óxido metálico es preferentemente en un intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 35  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ .

30 La tercera capa también puede actuar como una capa colectora de corriente directamente en contacto con el electrodo al aire. En este caso, se logra un máximo de conductividad en el plano para distribuir la conductividad tan uniformemente como sea posible conseguir para la tercera capa.

35 Después de aplicar las respectivas capas de óxido metálico sobre la interconexión metálica, se completa la fabricación del apilamiento. Más específicamente, las capas de contacto se aplican en ambos lados de la célula de óxido sólido y las células y las interconexiones se ensamblan en una secuencia alternada con componentes de sellado interpuestos.

40 La Figura 3 ilustra un ejemplo de una estructura de barrera multicapas final. En forma adicional, se muestra el resultado de un llamado barrido de línea, en el que la respuesta EDS de un intervalo seleccionado de elementos químicos se registra a lo largo de un camino predefinido del rayo electrónico ingresante, lo que ha sido indicado por la línea blanca continua en la micrografía. La fase metálica, gris claro a la izquierda, está cubierta por una capa de óxido de cromo de 4-6  $\mu\text{m}$  de espesor, gris más oscuro, y una capa de 6-10  $\mu\text{m}$  de espesor de una capa de espinela de Mn-Co formada con solo una concentración de óxido de cromo baja, cf. el perfil de Cr del barrido de línea. Las capas se han formado en aire a 950°C después de aplicar una primera capa de óxido de cobalto de 10  $\mu\text{m}$  de espesor, y hacer reaccionar óxido de cobalto con manganeso que difunde hacia fuera del acero que forma la interconexión. La microestructura formada es densa y se adhiere bien al depósito protector formado entre la superficie de acero y la capa de espinela de Mn-Co. El segundo revestimiento poroso de 24  $\mu\text{m}$  de espesor está compuesto de LSM.

45 La etapa de inicialización del apilamiento obtenido se lleva a cabo a una temperatura elevada, preferentemente a una temperatura de al menos aproximadamente 500°C, más preferentemente entre aproximadamente 700°C y aproximadamente 1100°C. Además, la etapa de inicialización se lleva a cabo en condiciones controladas para la atmósfera o carga de corriente dentro de los intervalos reales que dependen de la temperatura y el material de revestimiento. Por ejemplo, si la temperatura de inicialización es aproximadamente 950°C y la primera capa de revestimiento es preferentemente de óxido de cobalto principalmente, el aire de la atmósfera se puede usar directamente en combinación con una carga de corriente de 0,02-0,1 A/cm<sup>2</sup> de área de célula de combustible, invertida con respecto a la dirección en una célula de combustible. Si la temperatura de inicialización es aproximadamente 850°C y la primera capa de revestimiento es preferentemente de óxido de cobalto principalmente,

la presión parcial de oxígeno se mantiene por debajo de aproximadamente 0,06 bar y se combina con dicha carga de corriente.

5 Durante la inicialización, ocurre una reacción entre la interconexión metálica y la primera capa de óxido metálico aplicada. Preferentemente, el producto de reacción de la reacción entre el óxido metálico de dicha primera capa de óxido metálico y el metal de la interconexión metálica es eléctricamente conductivo y denso, más preferentemente tiene una estructura de espinela.

10 Durante la operación de un apilamiento de células, se formará una capa rica en cromo directamente sobre la superficie metálica debido a la reacción del metal con oxígeno. Sin embargo, en la estructura de barrera multicapa de la presente invención, el producto de reacción del óxido metálico del primer óxido metálico con los componentes metálicos de la interconexión forma una capa libre de cromo o con escaso cromo, preferentemente una capa de espinela libre de cromo, sobre la parte superior de esta. La capa formada por la reacción del óxido metálico del primer óxido metálico con la interconexión forma de este modo una capa de barrera que suprime efectivamente el transporte de cromo del metal a través de la capa.

15 La segunda capa de óxido metálico actúa como un material de barrera para la evaporación y migración de las especies que contienen cromo durante la inicialización de la célula antes de completar la formación de la capa formada por la reacción del óxido metálico del primer óxido metálico con la interconexión. En consecuencia, el electrodo se protege efectivamente contra el envenenamiento con cromo incluso durante la inicialización de la célula. Además, en el caso de que las especies que contienen cromo difundan a través de la primera capa durante la operación de la célula en cualquier punto de la vida de esta, la segunda capa de óxido metálico actúa como un captador de cromo adicional y de este modo protege efectivamente a la capa de electrodo del envenenamiento por cromo.

20 En una realización preferida, se aplica una tercera capa de óxido metálico sobre la parte superior de la segunda capa de óxido metálico. La tercera capa de óxido metálico maximiza los contactos en el plano eléctrico de la capa de barrera y el contacto con la capa del electrodo así como maximiza la difusión en superficie de cromo desde la segunda capa de óxido metálico al electrodo al aire activo. Como resultado, la aumenta la conductividad en el plano, se puede suprimir el envenenamiento por cromo, y aumenta la duración de la célula.

25 La presente invención además proporciona una estructura de barrera multicapa, que se puede obtener por el procedimiento descrito antes. La estructura de barrera multicapa es adecuada para usar en la producción de una estructura de barrera multicapa en un apilamiento de células de combustible de óxido de sólido (SOFC) o una célula electrolítica de óxido sólido (SOEC).

30 En forma ventajosa, con la capa de barrera de la presente invención, se suprime efectivamente el envenenamiento por cromo de las capas del electrodo, lo que aumenta la duración de la célula. Al mismo tiempo, la capa de barrera de la presente invención logra resistencia interfacial baja de modo de no interferir en la eficiencia global de la célula.

35 El procedimiento de la presente invención es un procedimiento simple para obtener dicha capa de barrera, y en consecuencia más rentable que los procedimientos propuestos en la técnica previa, que emplean etapas de producción complicadas y costosas, tales como pulverización del plasma y similares.

Más aún, la capa de barrera se forma efectivamente durante la inicialización del apilamiento, y de este modo no es necesario el pretratamiento separado de la interconexión antes de la incorporación en un apilamiento de la célula, de este modo se simplifica la fabricación de la célula.

40 Finalmente, como se pueden emplear materiales baratos, los componentes para la capa de barrera no aumentan significativamente los costos totales de las células, en cambio permiten que la producción en masa de las células tenga una capa de barrera contra el envenenamiento por cromo.

A continuación se ilustrará la invención con referencia al ejemplo detallado.

### **Ejemplo**

#### **- Preparación de las interconexiones metálicas**

45 Los materiales de la interconexión de un acero ferrítico al cromo se cortaron para moldearse antes de tratarlos con los revestimientos de superficie. Los óxidos de superficie del metal de la interconexión inherente de la producción de acero se eliminaron antes del revestimiento por el lijado uniforme de los especímenes con papel Sic grano 1000 seguido por el pulverizado de las superficies con aire presurizado y el lavado primero en acetona y posteriormente en etanol, ambos por medio del uso de un baño ultrasónico.

#### **50 - Aplicación de los revestimientos del óxido metálico**

Los revestimientos se aplicaron a temperatura ambiente por pulverización de mezclas en suspensión de aproximadamente 6-14 vol% de polvos granulares dispersos en un vehículo orgánico que abarca disolvente, dispersante y aglutinante, los que posteriormente se secaron a aproximadamente 50-60°C en una corriente de aire.



Los polvos de perovskitas, lantano-estroncio-manganita ( $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ ), en adelante denominado como LSM, lantano-estroncio-cobaltita ( $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{CoO}_3$ ), en adelante denominado como LSC y ( $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{CoO}_3$ ), en adelante denominado como LSC', estroncio-cobaltita ( $\text{SrCoO}_{2,5}$ ), en adelante denominado como SC, Lantano-ferro-niquelato ( $\text{LaNi}_{0,59}\text{Fe}_{0,41}\text{O}_{3-d}$ ) en adelante denominado como LNF y lantano-estroncio-ferri-cobaltita ( $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ), en adelante denominado como SLFC, se produjeron por la vía de Glicina-nitrato a partir de soluciones de nitrato [L. A. Chick, L. R. Pederson, G. D. Maupin, J. L. Bates, L. E. Thomas y G. J. Exarhos, *Materials Letters*, 10, (1990), p. 6-12], se calcinaron y molieron para una distribución de tamaño del grano deseado ( $0,8 \mu\text{m} < d_{50} < 5 \mu\text{m}$ ) con molino de bolas.

Los polvos de óxidos individuales ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$ ) se obtuvieron como materiales de grado analítico provenientes de fuentes comerciales y molieron en la distribución de tamaño del grano deseado ( $0,6 \mu\text{m} < d_{50} < 2,5 \mu\text{m}$ ) con molino de bolas. Las distribuciones del tamaño de grano se midieron con un analizador de tamaño de partículas Beckman coulter I/S.

#### - Formación del apilamiento

Las interconexión metálicas revestidas se apilaron en forma alternada con las células de combustible, y se suministraron componentes de sellado basados en vidrio entre cada capa en un apilamiento de SOFC, basado en un diseño de célula plana.

Durante la inicialización, se suministró aire a los compartimientos del ánodo y cátodo a velocidades de flujo de 5-6 ml/min  $\text{cm}^2$  de área de superficie hasta la terminación de la secuencia de combustión del aglutinante a 500-650°C, después de lo cual la composición de la atmósfera difirió entre los dos compartimientos, ejemplificado por la reducción del ánodo combinado y la secuencia de reacción del revestimiento del cátodo, por ejemplo a 950°C durante 2,5 horas, en la que se incorporó hidrógeno seco al revestimiento anódico y se incorporó aire al compartimiento catódico, a la vez que se pasaba una carga de corriente de 0,02-0,1 A/ $\text{cm}^2$  de área de la célula de combustible a través del apilamiento, invertida con respecto a la dirección de una célula de combustible operativa.

#### - Evaluación de las células

Después de la inicialización, los apilamientos se calentaron hasta las temperaturas operativas entre aproximadamente 650°C y aproximadamente 850°C, en las que se midió la degradación en condiciones constantes para la carga de corriente específica y temperaturas para periodos entre 200 horas y 1500 horas.

El envenenamiento por cromo del electrodo al aire, cuando está activo, causó reducción significativa de la máxima densidad de potencia dentro de algunos centenares de horas de la inicialización, lo que se observó cuando se usaron interconexiones metálicas no revestidas como referencia. Se evaluó la degradación por espectroscopia de impedancia y cambio del voltaje normalizado o resistencia específica del área con el tiempo. Se realizó la comparación en las partes metálicas no revestidas, la degradación del apilamiento por ejemplo, a 750°C alcanzó el intervalo de 10-30% por 1000 horas, y en las partes metálicas revestidas con un revestimiento denso de óxido hermético al gas preparado con pulverización de plasma de los polvos de óxido metálico sobre el acero, en el que la degradación del apilamiento se registró de modo similar en el intervalo de 0,2-0,5% por 1000 horas, que también está cerca del límite de detección establecido a través de células individuales de prueba de modo similar pero en un ambiente libre de cromo. Para las partes metálicas multicapas de acuerdo con la presente invención, la degradación del apilamiento se midió de modo similar en el intervalo de 0,2-3% por 1000 horas, cf. figura 4.

Figura 4: Validación experimental del revestimiento de la interconexión del ejemplo de referencia 1 mediante la prueba del apilamiento a 750°C durante 1000 horas

#### Ejemplo de referencia 1

Se limpió Crofer 22APU y revistió en suspensión con una capa de óxido de cobalto de 7  $\mu\text{m}$  de espesor ( $d_{50} = 2,5 \mu\text{m}$ ), se secó y posteriormente se revistió en suspensión con una capa de 20  $\mu\text{m}$  de espesor de 90% en peso de LSM y 10% en peso de óxido de cobalto. Con la parte revestida orientada al cátodo de una célula de combustible de óxido sólido (SOFC) e incorporada en un apilamiento de SOFC, la parte metálica se calentó en flujo de aire (5,4 ml/min/ $\text{cm}^2$  área de superficie) a 3°C por minuto a 650°C y se mantuvo a la temperatura durante 2 horas para quemar cualquier aglutinante orgánico residual antes de calentar en las mismas condiciones a 950°C, en las que se mantuvo durante 3 horas a fin de formar la capa de barrera de espinela en la superficie metálica del compartimiento catódico. El apilamiento de SOFC después se enfrió a la temperatura operativa (750°C) y se conectó a una carga eléctrica, en la que se evaluó la tasa de degradación, 0,2% por 1000 horas, a una carga de corriente de 0,25 A/ $\text{cm}^2$  de área de la célula.

#### Ejemplo de referencia 2

Se limpió Sandvik OYC44 y se revistió en suspensión con una capa de óxido de cobalto de 7  $\mu\text{m}$  de espesor y óxido de cobre (2:1 peso/peso), se secó y posteriormente se revistió en suspensión con una capa de 20  $\mu\text{m}$  de espesor de 60% en peso de LSM 30% en peso LSFC y 10% en peso de óxido de cobalto. Con la parte revestida orientada al cátodo de una célula de combustible de óxido sólido e incorporada en un apilamiento de SOFC la parte metálica se

5 calentó en flujo de aire (5,4 ml/min/cm<sup>2</sup> área de superficie) a 3°C por minuto a 550°C y se mantuvo a la temperatura durante 2 horas para quemar cualquier aglutinante orgánico residual antes de calentar en una mezcla de flujo de aire y nitrógeno (1:50 vol:vol) a 3°C por minuto a 950°C, en la que se mantuvo durante 4,5 horas a fin de formar la capa de barrera de espinela en la superficie metálica del compartimiento catódico. El apilamiento de SOFC después se enfrió a la temperatura operativa (750°C) y se conectó a una carga eléctrica, mientras que se incorporaba aire en el compartimiento catódico.

### **Ejemplo de referencia 3**

10 ZMG232 se limpió y revistió en suspensión con una capa de 5 µm de espesor de óxido de cobre y óxido de manganeso (4:1 mol/mol), se secó y posteriormente se revistió en suspensión con una capa de 25 µm de espesor de 50% en peso de LSM, 30% en peso de LSC y 20% en peso de óxido de cobalto. Con la parte revestida orientada al cátodo de una célula de combustible de óxido sólido e incorporada en un apilamiento de SOFC, la parte metálica se calentó en flujo de aire a 3°C por minuto a 550°C y se mantuvo a la temperatura durante 2 horas para quemar cualquier aglutinante orgánico residual antes de calentar en una mezcla de flujo de aire y nitrógeno (1: 9 vol:vol) a 5°C por minuto a 950°C, en la que se mantuvo durante 4 horas a fin de formar la capa de barrera de espinela en la superficie metálica del compartimiento catódico. El apilamiento de SOFC después se enfrió a la temperatura operativa (850°C) y se conectó a una carga eléctrica.

### **Ejemplo de referencia 4**

20 Se limpió Crofer 22APU y se revistió en suspensión con una capa de óxido de cobalto de 7 µm de espesor ( $d_{50} = 0,6$  µm), se secó y posteriormente se revistió en suspensión con una capa de 20 µm de espesor de 90% en peso de LSM y 10% en peso de óxido de cobalto. Con la parte revestida orientada al cátodo de una célula de combustible de óxido sólido e incorporada en un apilamiento de SOFC la parte metálica se calentó en flujo de aire a 3°C por minuto a 550°C y se mantuvo a la temperatura durante 2 horas para quemar aglutinante orgánico residual antes de calentar la mezcla de flujo de aire y nitrógeno (1:30 vol:vol) a 3°C por minuto a 750°C, en la que se mantuvo durante 15 horas a fin de formar la capa de barrera de espinela en la superficie metálica del compartimiento catódico. Durante esta última secuencia se pasó una corriente (0,05 A/cm<sup>2</sup>) a través del apilamiento de SOFC desde los terminales anódicos a los catódicos. El apilamiento de SOFC después se enfrió a la temperatura operativa (650°C) y se conectó a una carga eléctrica, mientras que se incorporaba aire en el compartimiento catódico.

### **Ejemplo de referencia 5**

30 Se limpió y revistió en suspensión Sandviken OYC44 con una capa de 10 µm de espesor de óxido de cobalto ( $d_{50} = 2,51$  µm), se secó y posteriormente se revistió en suspensión con una capa de 30 µm de espesor de 85% en peso de LSM y 15% en peso de óxido de cobalto. Con la parte revestida orientada al cátodo de una célula de combustible de óxido sólido e incorporada en un apilamiento de SOFC, la parte metálica se calentó en flujo de aire a 3°C por minuto a 550°C y se mantuvo a la temperatura durante 2 horas para quemar aglutinante orgánico residual antes de calentar en las mismas condiciones a 1050°C, en la que se mantuvo durante 2,5 horas a fin de formar la capa de barrera de espinela en la superficie metálica del compartimiento catódico. El apilamiento de SOFC después se enfrió a la temperatura operativa (850°C) y se conectó a una carga eléctrica.

### **Ejemplo de referencia 6**

40 Una parte metálica (ZMG232) se limpió y se revistió en suspensión con una capa de 10 µm de espesor de óxido de cobalto y óxido de manganeso (4:1 mol/mol), se secó y posteriormente se revistió en suspensión con una capa de 25 µm de espesor de 55% en peso de LSC 25% en peso de LSC' y 20% en peso de SC. Con la parte revestida orientada al cátodo de una célula de combustible de óxido sólido e incorporada en el apilamiento de SOFC, la parte metálica se calentó en flujo de aire a 3°C por minuto a 550°C y se mantuvo a la temperatura durante 2 horas para quemar aglutinante orgánico residual antes de calentar en una mezcla de flujo de aire y nitrógeno (1:100 vol:vol) a velocidad similar a 850°C, en la que se mantuvo durante 5 horas a fin de formar la capa de barrera de espinela en la superficie metálica del compartimiento catódico. Durante esta última secuencia se pasó una corriente alterna (1 kHz, 0,05 A/cm<sup>2</sup>) a través del apilamiento de SOFC entre los polos del ánodo al cátodo. El apilamiento de SOFC después se enfrió a la temperatura operativa (750°C) y se conectó a una carga eléctrica.

### **Ejemplo de referencia 7**

50 Se limpió Crofer 22APU y se revistió en suspensión con una capa de 5 µm de espesor de óxido de cobalto ( $d_{50} = 0,6$  µm), se secó y posteriormente se revistió en suspensión con una capa de 25 µm de espesor de 75% en peso de LSM, 10% en peso de óxido de bario, 10% en peso de carbonato de calcio y 5% en peso de óxido de magnesio. Con la parte revestida orientada al cátodo de una célula de combustible de óxido sólido e incorporada en un apilamiento de SOFC, la parte metálica se calentó en flujo de aire (5,4 ml/min/cm<sup>2</sup> área de superficie) a 3°C por minuto a 550°C y se mantuvo a la temperatura durante 2 horas para quemar aglutinante orgánico residual antes de calentar en condiciones similares a 900°C, en la que se mantuvo durante 3,5 horas a fin de formar la capa de barrera de espinela en la superficie metálica del compartimiento catódico. El apilamiento de SOFC después se enfrió a la temperatura operativa (750°C) y se conectó a una carga eléctrica.

**Ejemplo de referencia 8**

5 Se limpió y revistió en suspensión Sandvik 1C44Mo20 con una capa de 10  $\mu\text{m}$  de espesor de óxido de cobalto y óxido de cobre (2:1 peso/peso), se secó y posteriormente se revistió en suspensión con una capa de 35  $\mu\text{m}$  de espesor de 90% en peso de LSM y 10% en peso de óxido de cobalto. Con la parte revestida orientada al cátodo de una célula de combustible de óxido sólido e incorporada en un apilamiento de SOFC la parte metálica se calentó en flujo de aire a 3°C por minuto a 550°C y se mantuvo a la temperatura durante 2 horas para quemar cualquier aglutinante orgánico residual antes de calentar en flujo de aire a 3°C por minuto a 950°C, en la que se mantuvo durante 4,5 horas a fin de formar la capa de barrera de espinela en la superficie metálica del compartimiento catódico. El apilamiento de SOFC después se enfrió a la temperatura operativa (750°C) y se conectó a una carga eléctrica, mientras que se incorporaba aire en el compartimiento catódico.

**Ejemplo de referencia 9**

15 Se limpió y revistió en suspensión ZMG232 con una capa de 10  $\mu\text{m}$  de espesor de óxido de cobre, óxido de manganeso y LSM (16:4:1 mol/mol), se secó y posteriormente se revistió en suspensión con una capa de 25  $\mu\text{m}$  de espesor de óxido de cobre, óxido de manganeso y LSM (4:1:8 mol/mol). Con la parte revestida orientada al cátodo de una célula de combustible de óxido sólido e incorporada en un apilamiento de SOFC, la parte metálica se calentó en flujo de aire a 3°C por minuto a 550°C y se mantuvo a la temperatura durante 2 horas para quemar cualquier aglutinante orgánico residual antes de calentar en una mezcla de flujo de aire y nitrógeno (1:9 vol:vol) at 5°C por minuto a 950°C, en la que se mantuvo durante 4 horas a fin de formar la capa de barrera de espinela en la superficie metálica del compartimiento catódico. El apilamiento de SOFC después se enfrió a la temperatura operativa (850°C) y se conectó a una carga eléctrica.

**Ejemplo 10**

25 Se limpió Crofer 22APU y se revistió en suspensión con una capa de óxido de cobalto de 7  $\mu\text{m}$  de espesor ( $d_{50} = 2,5 \mu\text{m}$ ), se secó y posteriormente se revistió en suspensión con una capa mixta de 20  $\mu\text{m}$  de espesor de LSM y LSC (1:1 p:p). Después de secar, se aplicó una tercera capa de 25  $\mu\text{m}$  de espesor de LNF por colado de la suspensión y el componente revestido se seco adicionalmente. Con la parte revestida orientada al cátodo de una célula de combustible de óxido sólido (SOFC) e incorporada en un apilamiento de SOFC, la parte metálica se calentó en flujo de aire (5,4 ml/min/cm<sup>2</sup> área de superficie) a 3°C por minuto a 550°C y se mantuvo a la temperatura durante 2 horas para quemar cualquier aglutinante orgánico residual antes de calentar en las mismas condiciones a 950°C, en la que se mantuvo durante 3 horas a fin de formar la capa de barrera de espinela en la superficie metálica del compartimiento catódico. El apilamiento de SOFC después se enfrió a la temperatura operativa (750°C) y se conectó a una carga eléctrica, en la que se evaluó la tasa de degradación a una carga de corriente de 0,25 A/cm<sup>2</sup> de área de la célula.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una estructura de barrera multicapa para una célula de óxido sólido, que comprende las etapas de:
- 5 - proporcionar una interconexión de metal en la que la interconexión es una capa de acero inoxidable ferrítica y comprende una aleación de FeG-Mx, en la que Mx se selecciona del grupo que consiste en Ni, Ti, Ce, Mu, Mo, W, Co, La, Y, Al, No o sus mezclas, con una concentración de Mu de 0,25 a 0,55% en peso de la aleación;
- aplicar una primera capa de óxido metálico en dicha interconexión metálica, en la que dicha primera capa de óxido metálico consiste en óxido de cobalto,
- 10 - aplicar una segunda capa de óxido metálico en la parte superior de dicha primera capa de óxido metálico, en la que la segunda capa de óxido metálico comprende una mezcla de un óxido metálico que tiene al menos dos cationes metálicos diferentes y óxido de metal de transición;
- aplicar una tercera capa de óxido metálico en la parte superior de dicha segunda capa de óxido metálico;
- formar una célula de óxido sólido que comprende dicha interconexión metálica que tiene dichas capas de óxido metálico sobre ella; y
- 15 - hacer reaccionar el óxido metálico de dicha primera capa de óxido metálico con el metal de dicha interconexión metálica durante la SOC-inicialización de la célula.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa de inicialización se lleva a cabo a una temperatura elevada de al menos preferentemente entre 700°C y 1100°C.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que el producto de reacción de la reacción entre el óxido metálico de dicha primera capa de óxido metálico y el metal de dicha interconexión metálica tiene una estructura de espinela.
- 20 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que en dicha segunda capa de óxido metálico dicho óxido metálico que tiene al menos dos cationes metálicos diferentes tiene una estructura de perovskita y se selecciona del grupo que consiste en manganita de lantano dopada, cobaltita de lantano dopada, ferrita de lantano dopada, y sus mezclas.
- 25 5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que el espesor de dicha primera capa de óxido metálico es de 1 a 20  $\mu\text{m}$ .
6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el espesor de dicha segunda capa de óxido metálico es de 10 a 30  $\mu\text{m}$ .
- 30 7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el óxido metálico para dicha tercera capa se selecciona del grupo que consiste en niquelato de lantano dopado, óxido de níquel, manganita de lantano, cobaltita de lantano dopada, ferrita de lantano dopada, cerio dopado, y sus mezclas.
8. Una estructura de barrera multicapa para células de óxido sólido, que se puede obtener de acuerdo con la reivindicación 1.
- 35 9. Un apilamiento de células de óxido sólido que comprende una capa de contacto anódica y estructura de soporte, una capa anódica, una capa electrolítica, una capa catódica, una capa de contacto catódica, una interconexión metálica, y la estructura de barrera multicapa de la reivindicación 8.
10. Uso de la estructura de barrera multicapa de la reivindicación 8 como una estructura de capa de barrera en células de combustible de óxido sólido o células electrolíticas de óxido sólido.
- 40

Figura 1

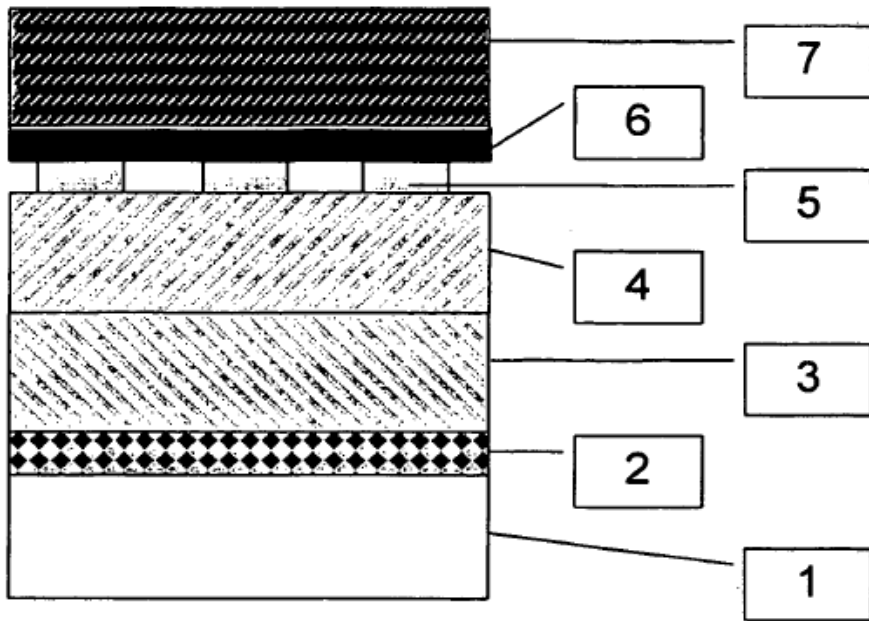


Figura 2a

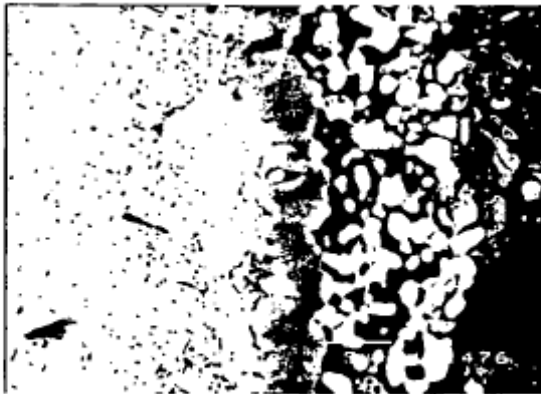


Figura 2b

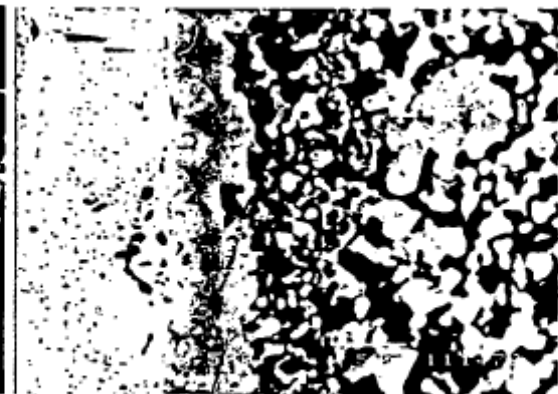


Figura 3

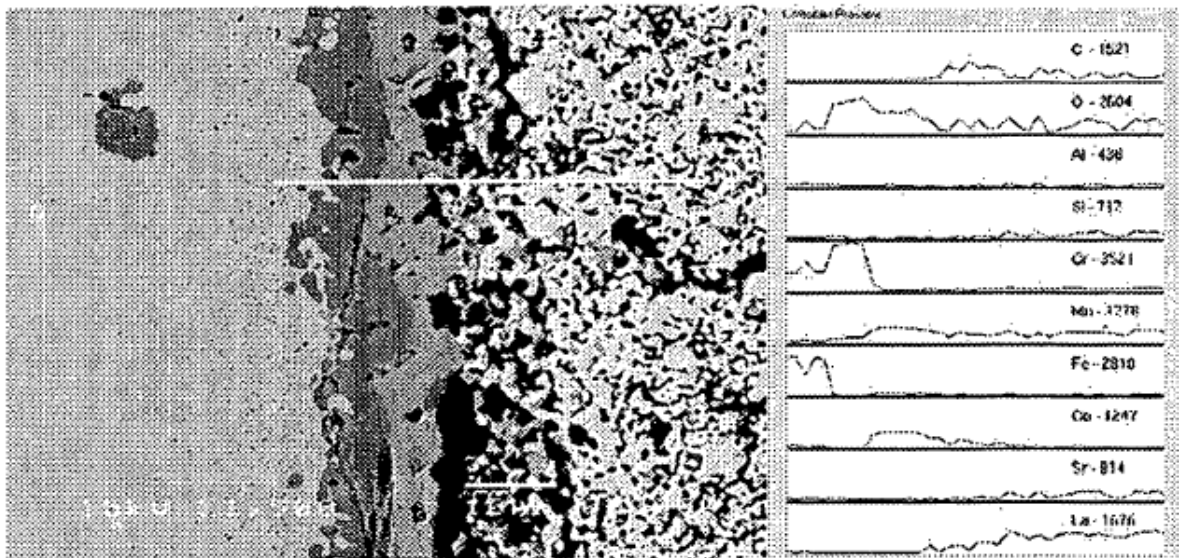


Figura 4

