



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 885**

51 Int. Cl.:

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 8/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08014830 .7**

96 Fecha de presentación : **21.08.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2031675**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.03.2009**

54 Título: **Electrodos que se basan en óxido de cerio y un acero inoxidable.**

30 Prioridad: **31.08.2007 DK 2007 01245**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.11.2011

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

72 Inventor/es: **Blennow, Peter y
Mogensen, Mogens**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Electrodos que se basan en óxido de cerio y un acero inoxidable

CAMPO DEL INVENTO

5 El presente invento se refiere a unas celdas (pilas) de combustible de óxidos sólidos (SOFC = acrónimo de solid oxide fuel cells), que comprenden unos ánodos de material compuesto soportados por metales. Particularmente, el invento se refiere a unas estructuras de ánodos de cermet que contienen una fase conductora electrónicamente de una aleación de hierro y cromo, p.ej. un acero inoxidable, y una fase de óxido basada en óxido de cerio, finamente dispersada dentro de dicha fase conductora electrónicamente. Más particularmente, el invento se refiere a unos ánodos de material compuesto de acero inoxidable, que contienen una fase de óxido de cerio dopado con gadolinio (CGO) con cristalitas de
10 óxido de cerio que tienen un tamaño de nanómetros, dispersados en ella.

ANTECEDENTES DEL INVENTO

Con el fin de ser útiles en celdas de combustible tales como celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC's), los ánodos (electrodos de combustible) deben de poseer un alto rendimiento en términos de una alta actividad electroquímica y una alta estabilidad redox. Los ánodos de Ni-YSZ del actual estado de la técnica proporcionan una
15 actividad electroquímica razonable a altas temperaturas de funcionamiento, con frecuencia por encima de 800°C, pero normalmente no son estables en un sistema redox. Unos cambios de volumen en los ánodos de Ni-YSZ, debidos a una reducción y una oxidación de Ni, dan como resultado unos incorrectos esfuerzos mecánicos en el material del ánodo, que perjudican al rendimiento de la celda de combustible.

En el artículo "ánodos de "Ni/YSZ y Ni-CeO₂/YSZ producidos por impregnación de una celda de combustible de óxido sólido", Journal of Power Sources, Qiao y colaboradores describen la producción de ánodos de Ni-CeO₂/YSZ mediante colada en cinta e impregnación en vacío. Se afirma que la adición de CeO₂ acrecienta el rendimiento de la celda.

La patente de los EE.UU. nº 5.350.641 de Mogensen y colaboradores describe el uso de materiales cerámicos basados en CeO₂ como el ánodo en una celda de combustible.

La patente de los EE.UU. 6.752.979 de Talbot y colaboradores describe la producción de partículas de óxido de cerio que tienen un tamaño de nanómetros con agentes tensioactivos formadores de plantillas. La eliminación del agente tensioactivo y la formación consiguiente de partículas con un tamaño de nanómetros que tienen unos tamaños de granos de 2-10 nm, se efectúan por calcinación, p.ej. a 300°C.

En el artículo "películas delgadas mesoporosas de dióxido de cerio cristalino con una alta área de superficie específica", Microporous and Mesoporous Materials 54 (2002), 97-103, Lundberg y colaboradores describen la formación de partículas de óxido de cerio con un tamaño de nanómetros mediante la eliminación de un agente tensioactivo formador de plantillas durante una calcinación a aproximadamente 400°C.

De acuerdo con métodos de producción convencionales, se han producido celdas soportadas por metales mediante una sinterización conjunta de una cinta de soporte metálico en contacto con una cinta de ánodo que contiene Ni. Esto ha dado como resultado una extensa aleación/mezcladura de Ni, Cr y Fe en la capa de ánodo, directamente dependiente de la temperatura de sinterización. La calcinación conjunta de un ánodo basado en Ni a una alta temperatura en una atmósfera reductora conduce también al engrosamiento de las partículas de Ni hasta un tamaño de partículas inaceptablemente grande. Esto puede dar como resultado un mal rendimiento del catalizador y cambios en el coeficiente de expansión térmica, en las propiedades mecánicas o en la resistencia a la oxidación del soporte metálico. Adicionalmente, este tipo de capa de ánodo se oxida parcialmente en las condiciones de funcionamiento y subsiguientemente conduce a una expansión de la capa de ánodo y finalmente a una ruptura del electrolito.

El documento de solicitud de patente internacional WO-A-2005/122300 describe unas estructuras de ánodos soportadas por metales que se producen a partir de unas suspensiones de polvos que contienen una aleación de FeCr, una capa para impregnación del ánodo, que comprende ScYSZ y una aleación de FeCr, y una capa de electrolito. Las mitades de celdas así obtenidas son sinterizadas, y una solución de nitratos de Ni, Ce, Gd es introducida por impregnación dentro de la capa de ánodo mediante infiltración en vacío dando como resultado de esta manera un ánodo que contiene 40 % en volumen de Ni. Subsiguientemente, se deposita una capa de cátodo sobre la superficie del electrolito..

El documento WO-A-2006/116153 describe un método para formar una red continua de finas partículas sobre las paredes de los poros de una estructura porosa en una única etapa por eliminación del disolvente desde una solución que contiene una sal metálica, un agente tensioactivo y un disolvente antes de la infiltración. La eliminación del disolvente se realiza por calentamiento.

El documento de patente europea EP 1760817, y los documentos WO 2006/074932 y WO 2006/082057 describen también unas celdas de combustible que comprenden un soporte metálico y un ánodo de óxido de cerio dopado.

SUMARIO DEL INVENTO

5 Se ha producido una celda (pila) de combustible soportada por un metal con una estructura más estable. El diseño de la celda está basado en la creación de una estructura de ánodo activo por impregnación del soporte metálico directamente con óxido de cerio dopado nano-texturizado, y conteniendo el ánodo resultante por debajo de 10 % en peso de Ni.

10 Los autores del invento hemos encontrado que, aparte de impedir la indeseada expansión del ánodo y de esta manera la mala estabilidad, inesperadamente se obtiene un alto rendimiento, es decir una alta actividad electroquímica en un amplio intervalo de temperaturas, con un nuevo electrodo de cermet, que es obtenible por un procedimiento en el que se proporcionan partículas de óxido de cerio que tienen un tamaño de nanómetros en una fase conductora electrónicamente de una aleación de FeCrMx como se expone seguidamente.

Por lo tanto, de acuerdo con el invento, los autores del invento hemos proporcionado una estructura de ánodo de cermet obtenible por un procedimiento que comprende las operaciones de:

- 15 (a) proporcionar una suspensión por dispersamiento de un polvo de una fase conductora electrónicamente y por adición de un agente aglutinante a la dispersión, en que dicha fase conductora electrónicamente comprende una aleación de FeCrMx, en que **Mx** se selecciona entre el conjunto que consiste en Ni, Ti, Nb, Ce, Mn, Mo, W, Co, La, Y, Al y mezclas de ellos,
- 20 (b) formar una capa de soporte metálico de dicha suspensión de la fase conductora electrónicamente,
- (c) proporcionar una solución precursora de óxido de cerio, conteniendo dicha solución un disolvente y un agente tensioactivo,
- (d) impregnar la estructura de la etapa (b) con la solución precursora de la etapa (c),
- (e) someter a la estructura resultante de la etapa (d) a una calcinación, y
- 25 (f) realizar las etapas (d)-(e) por lo menos una vez,

comprendiendo el procedimiento además combinar la solución precursora de óxido de cerio con una solución precursora de níquel y siendo de 0,1 - 1,0 % en peso la cantidad total de níquel en el ánodo resultante.

La formación de una capa de soporte metálico en la etapa (b) se puede realizar por ejemplo colando en cinta la suspensión de la fase conductora electrónicamente y luego sinterizando.

30 En una forma de realización preferida, un electrólito, es decir una fase conductora de iones de oxígeno, por ejemplo de óxido de zirconio estabilizado con itrio (YSZ = acrónimo de yttrium stabilized zirconia) o de óxido de zirconio estabilizado con escandio e itrio (ScYSZ = acrónimo de scandium-yttrium stabilized zirconia) se proporciona también sobre la estructura de ánodo, por formación de dicho electrólito sobre la capa de soporte metálico que contiene el componente conductor electrónicamente. El invento abarca por lo tanto también una estructura de ánodo de cermet que comprende además un electrólito obtenible por un procedimiento que comprende las etapas de:

- 40 (a) proporcionar una suspensión por dispersamiento de un polvo de una fase conductora electrónicamente y por adición de un agente aglutinante a la dispersión, en que dicha fase conductora electrónicamente comprende una aleación de FeCrMx, en la que **Mx** se selecciona entre el conjunto que consiste en Ni, Ti, Nb, Ce, Mn, Mo, W, Co, La, Y, Al y mezclas de ellos,
- (b) formar una capa de soporte metálico de dicha suspensión de la fase conductora electrónicamente,
- (c) formar un electrólito sobre la estructura de la etapa (b) y sinterizar la estructura obtenida,
- (d) proporcionar una solución precursora de óxido de cerio, conteniendo dicha solución un disolvente y un agente tensioactivo,
- 45 (e) impregnar la estructura sinterizada resultante de la etapa (c) con la solución precursora de la etapa (d).
- (f) someter a la estructura de la etapa (a) a una calcinación, y
- (g) llevar a cabo las etapas (e)-(f) por lo menos una vez,

50 comprendiendo el procedimiento además combinar la solución precursora de óxido de cerio con una solución precursora de níquel, y siendo de 0,1 a 10 % en peso la cantidad total de níquel en el ánodo resultante.

55 El proceso de proporcionar el electrólito es una etapa suplementaria dirigida a la obtención de un dispositivo electroquímico completo tal como una celda de combustible de óxido sólido (SOFC acrónimo de solid oxide fuel cell) y una celda de electrolisis de óxido sólido (SOEC acrónimo de solid oxide electrolysis cell); lo que falta es simplemente otro electrodo tal como un cátodo en una SOFC por el otro lado del electrólito.

En una forma de realización preferida, la fase conductora electrónicamente en la etapa (a) de cualquiera de las anteriores formas de realización contiene inicialmente también una adicional fase conductora de iones de oxígeno, p.ej. de óxido de zirconio estabilizado con itrio (YSZ = acrónimo de yttrium stabilized zirconia) (es decir una fase conductora

de iones de oxígeno en combinación con una fase conductora electrónicamente) o una fase mixta conductora de iones de oxígeno y conductora electrónicamente, p.ej., de óxido de cerio dopado con Gd (CGO ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$)) (es decir una fase mixta conductora de iones de oxígeno y conductora electrónicamente en combinación con una fase conductora electrónicamente). Por lo tanto, el soporte metálico puede ser provisto de aproximadamente 20 % en volumen de YSZ (20 % en volumen de una mezcla 50/50 de YSZ con tamaños de $1\mu\text{m}/7\mu\text{m}$) formando de esta manera un material compuesto con todo el soporte metálico, p.ej. un material compuesto que se ha formado mezclando polvos de la aleación de FeCrMx y de la fase conductora de iones de oxígeno. Se podría entender que mientras que el YSZ solamente conduce iones de oxígeno, el CGO es un conductor mixto, es decir que conduce tanto iones de oxígeno como electrones, en atmósferas reductoras, tales como las que prevalecen en los compartimientos de ánodo de las SOFC's. La fase conductora electrónicamente puede contener inicialmente también otros aditivos, en particular materiales formadores de poros, tales como materiales carbonosos que se pueden eliminar después de un tratamiento térmico.

En la forma de realización con el electrolito formado sobre la capa de soporte metálico, este soporte metálico es formado preferiblemente por colada en cinta de la suspensión de la fase conductora electrónicamente. Una o más etapas de sinterización se pueden realizar también con el fin de formar el soporte metálico sinterizado. En una forma particular de realización, el electrolito es aplicado sobre un soporte metálico y luego es sinterizado conjuntamente, sirviendo la fase conductora electrónicamente como colectora de corriente. El soporte metálico resultante de esta manera es sinterizado para proporcionar una estructura soportada en la que el electrolito, por ejemplo de TZ8Y (de Tosoh) o ScYSZ forma una delgada capa de alrededor de $10\mu\text{m}$, mientras que el espesor del soporte metálico que comprende solamente la fase colectora de corriente, conductora electrónicamente, puede estar situado ventajosamente en el intervalo de $100\text{-}300\mu\text{m}$.

Como se usa en el presente contexto, el término "cermet" significa un material compuesto cerámico y metálico, es decir una combinación de un material cerámico y un metal.

Como se usa en el presente contexto, el término "polvo" define a una colección de partículas con un diámetro medio de partículas situado en el intervalo de $0,2\text{-}100\mu\text{m}$, preferiblemente de $0,1\text{-}10\mu\text{m}$, tal como de aproximadamente $0,2$, $0,5$, $1,0$ o $5\mu\text{m}$,

En esta memoria descriptiva, los términos "fase" y "componente" se usan intercambiamente, por lo tanto, una fase conductora electrónicamente tiene el mismo significado que un componente conductor electrónicamente. Es evidente también que los términos "electrolito" y "fase conductora de iones de oxígeno" se usan intercambiamente a lo largo de la memoria descriptiva. Además, los términos de "fase mixta conductora de iones de oxígeno y conductora electrónicamente" y "fase conductora mixta" tienen los mismos significados y se usan una manera intercambiable.

Como se usa aquí, el término "capa de soporte metálico" sirve para definir la fase conductora electrónicamente de una aleación de FeCrMx, opcionalmente mezclada inicialmente con una fase conductora de iones de oxígeno o con una fase mixta conductora de iones de oxígeno y conductora electrónicamente, que resulta de la sinterización, la colada en cinta o de la colada en cinta y la sinterización de la suspensión que contiene la fase conductora electrónicamente. El soporte metálico puede además ser provisto de una capa de electrolito y/o de una capa de impregnación aplicada sobre ésta, como se expone más adelante.

El término "ánodo resultante" incluye el soporte metálico y la capa de impregnación opcional, puesto que éste y ésta son partes del lado del ánodo de una celda final, pero no incluye el electrolito.

Por lo tanto, en todavía otra forma de realización se proporciona una capa de impregnación que comprende un metal, un cermet, un material cerámico o un material compuesto cerámico, después de haber formado dicha capa de soporte metálico, antes de aplicar el electrolito y antes de la impregnación con la solución precursora de óxido de cerio. Correspondientemente, el soporte metálico es tratado como una estructura graduada. Dicha capa de impregnación es preferiblemente de un metal, un cermet, un material cerámico o un material compuesto cerámico que consiste en una fase conductora electrónicamente o en una fase conductora de iones de oxígeno, p.ej. de YSZ, o en una fase conductora mixta, p.ej. de CGO ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$), o en una fase conductora mixta en combinación con una fase conductora electrónicamente, p.ej. de CGO/FeCrMx, o en una fase conductora de iones de oxígeno en combinación con una fase conductora electrónicamente, p.ej. de YSZ/FeCrMx.

En primer lugar, la fase conductora electrónicamente, que inicialmente puede contener una fase adicional conductora de iones de oxígeno o una fase conductora mixta, como se ha dicho anteriormente, es formada como una capa de soporte metálico mediante por ejemplo una colada en cinta. Luego la capa de impregnación se proporciona aplicando sobre el soporte metálico un metal, un cermet, un material cerámico o un material compuesto cerámico que consiste en una fase conductora electrónicamente o en una fase conductora de iones de oxígeno, p.ej. de YSZ, o en una fase conductora mixta, p.ej. de CGO ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$), o en una fase conductora mixta en combinación con una fase conductora electrónicamente, o en una fase conductora de iones de oxígeno en combinación con una fase conductora electrónicamente. Aquí, la fase conductora electrónicamente se selecciona entre el conjunto que consiste en una

aleación de FeCrMx, titanato de estroncio dopado con niobio, titanato de estroncio dopado con vanadio, titanato de estroncio dopado con tántalo, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, la capa de impregnación contiene alrededor de 50 % en volumen de CGO ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$), y 50 % en volumen de un componente conductor electrónicamente, pero se pueden usar también otras fracciones tales como las de 20 % de CGO y 80 % del componente. El metal, el cermet, el material cerámico o el material compuesto cerámico forma una capa de impregnación con un espesor de 10-50 μm , con frecuencia de alrededor de 20 μm , que es útil tanto para la forma de realización sin el electrolito formado sobre el soporte metálico de acuerdo con la reivindicación 1 como para la forma de realización con el electrolito formado sobre el soporte metálico de acuerdo con la reivindicación 2, particularmente para la última que se describe seguidamente. En la primera, la capa de impregnación es aplicada después de haber formado el soporte metálico pero antes de impregnar la estructura con óxido de cerio.

De acuerdo con esto, para cualquiera de las formas de realización con o sin el electrolito formado sobre la capa de soporte metálico, la etapa (b) puede comprender además la operación de proporcionar una capa de impregnación, en que dicha capa de impregnación consiste en una fase conductora electrónicamente, o en una fase conductora de iones de oxígeno, p.ej. de YSZ, o en una fase conductora mixta, p.ej. de CGO ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$), o en una fase conductora mixta en combinación con una fase conductora electrónicamente, o en una fase conductora de iones de oxígeno en combinación con una fase conductora electrónicamente, en que la fase conductora electrónicamente se selecciona entre el conjunto que consiste en una aleación de FeCrMx, titanato de estroncio dopado con niobio, titanato de estroncio dopado con vanadio, titanato de estroncio dopado con tántalo, y mezclas de los mismos.

El hecho de proporcionar la capa de impregnación hace posible una mejor sujeción del soporte metálico al electrolito, una conductividad iónica más alta cerca del electrolito y facilita la subsiguiente impregnación con la solución de óxido de cerio por tener una porosidad mejorada cerca del electrolito, y formando de esta manera un material compuesto con todo el soporte metálico.

De acuerdo con el invento, la solución de óxido de cerio es introducida por impregnación dentro del soporte metálico y se realiza una calcinación con el fin de formar in situ partículas/cristalitos de óxido de cerio que tienen un tamaño de nanómetros, que cubren a las superficies de dicho soporte metálico y a la capa de impregnación opcional. Las partículas de óxido de cerio que tienen un tamaño de nanómetros quedan finamente dispersadas dentro del soporte metálico de la aleación de FeCrMx (p.ej. un acero inoxidable), cubriendo con ello completamente a las partículas de la aleación de FeCrMx y opcionalmente a las otras superficies del soporte metálico, tales como las superficies de la fase conductora de iones de oxígeno, p.ej. YSZ, inicialmente presente junto con la fase conductora electrónicamente, así como las superficies de la capa de impregnación como se han descrito anteriormente.

Por el término "in situ" se entiende "durante el funcionamiento" o "cuando se está realizando el proceso de producción de la estructura de ánodo".

Por el término "partículas o cristalitos de óxido de cerio que tienen un tamaño de nanómetros" se entienden unas partículas que tienen un tamaño de granos (diámetro medio de partículas) de 1 - 100 nm, de manera preferida de 1 a 50 nm, por ejemplo de 5 a 40 nm, tal como de 5 a 20 nm.

La impregnación se realiza preferiblemente bajo un vacío, para asegurar la penetración de la solución precursora de óxido de cerio que contiene un agente tensioactivo dentro de las porosidades del soporte metálico y dentro de la capa de impregnación opcional.

Las partículas de óxido de cerio que tienen un tamaño de nanómetros se forman por eliminación de un agente tensioactivo formador de plantilla. Las partículas forman una estructura superficial que tiene un tamaño de nanómetros, lo cual, combinado con la alta conductividad eléctrica de la fase conductora electrónicamente, da como resultado una actividad electroquímica sorprendentemente alta (una baja resistencia a la polarización) en una amplia gama de temperaturas.

El hecho de proporcionar una fase conductora electrónicamente en la forma de una aleación de FeCrMx, p.ej. un acero inoxidable, da como resultado la formación de una capa de soporte metálico con un volumen de poros situado por debajo de 70 % en volumen, con frecuencia en el intervalo de 10-60 % en volumen, y un tamaño medio de poros de 1-50 μm , de manera preferida de 2-10 μm . La capa de soporte metálico poroso hace posible el transporte de gases. La aleación de FeCrMx puede comprender también desde aproximadamente 0 hasta aproximadamente 50 % en volumen de óxidos metálicos, en donde el óxido metálico se selecciona entre el conjunto formado por óxido de zirconio dopado, óxido de cerio dopado, Mg/Ca/SrO, CoO_x , MnO_x , B_2O_3 , CuO_x , ZnO_2 , VO_x , Cr_2O_3 , FeO, MoO_x , WO_3 , Ga_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 y mezclas de los mismos. La adición de uno o más de dichos óxidos contribuye al ajuste del coeficiente de expansión térmica TEC (acrónimo de thermal expansion coefficient) de la capa de soporte metálico que se ha formado, estando las otras capas formadas en la estructura de ánodo de manera tal que se reduzca la diferencia de TEC de las mismas. También, dichos óxidos se pueden usar para controlar la aptitud para la sinterización y el crecimiento de los granos de la capa. En el caso de, por ejemplo, Mg/Ca/SrO o CoO_x , el TEC aumentará, mientras que en el caso de, por

ejemplo, Cr_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , óxido de zirconio y posiblemente óxido de cerio, el TEC será reducido. Por lo tanto, la adición del respectivo óxido se puede usar para controlar la diferencia de TEC como se desee.

En una forma de realización preferida adicional, la capa de soporte poroso de FeCrMx comprende una capa de óxido sobre todas las superficies internas y externas. Dicha capa de óxido puede ser formada por oxidación de la propia aleación de FeCrMx en una atmósfera apropiada. Alternativamente, la capa de óxido puede ser aplicada como revestimiento sobre la aleación. La capa de óxido inhibe ventajosamente la corrosión del metal. Unas apropiadas capas de óxidos comprenden, por ejemplo, Cr_2O_3 , CeO_2 , LaCrO_3 , SrTiO_3 y mezclas de los mismos. La capa de óxido puede preferiblemente además estar apropiadamente dopada, p.ej. por óxidos de metales alcalino térreos u otros dopantes, tales como Nb_2O_5 en SrTiO_3 o Gd_2O_3 en CeO_2 .

El espesor de la capa de soporte metálico, que comprende solamente la fase conductora electrónicamente, está situado preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 2.000 μm , más preferiblemente en alrededor de 100 a 1.000 μm , tal como en 100 a 300 μm .

En una forma de realización del invento, el agente tensioactivo se selecciona entre el conjunto que consiste en agentes tensioactivos aniónicos, agentes tensioactivos no iónicos, agentes tensioactivos catiónicos y agentes tensioactivos iónicos híbridos. Preferiblemente, el agente tensioactivo es un agente tensioactivo no iónico, tal como un agente tensioactivo protegido por la marca Pluronic P123 (de BASF).

En una forma de realización adicional, la solución precursora de óxido de cerio contiene gadolinio (Gd). El gadolinio sirve como dopante y da como resultado, después de la impregnación y la calcinación, la formación de partículas de CGO ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$) que tienen un tamaño de nanómetros, las cuales cubren a la aleación de FeCrMx y a otras superficies inicialmente presentes en el soporte metálico. Otros dopantes apropiados incluyen Sm, Y y Ca y mezclas de los mismos. De modo correspondiente, la solución precursora de óxido de cerio puede contener un dopante seleccionado entre el conjunto que consiste en Gd, Sm, Y, Ca y mezclas de los mismos.

Se ha mostrado en la bibliografía, por ejemplo en la cita de Mogensen y colaboradores, Solid State Ionics, 129 (2000) 63-94, que el óxido de cerio dopado con cationes divalentes o trivalentes tiene una conductividad iónica lo suficientemente alta como hacerlo atractivo para aplicaciones de SOFC. Muchos dopantes, tales como óxidos de metales alcalinos, óxidos de elementos de tierras raras e Y_2O_3 , tienen una alta solubilidad en el sub-retículo de Ce. El hecho de reemplazar el Ce^{4+} por cationes +3 o +2 da como resultado la creación de sitios con vacancia de aniones para compensar las cargas en el retículo. Con el fin de aumentar la conductividad, puede ser importante la selección de los dopantes. Las más altas conductividades iónicas se obtienen en retículos sin deformación, es decir en donde el radio iónico del dopante está lo más cerca posible del radio "concordante", véase p.ej. la cita de Mogensen y colaboradores, Solid State Ionics, 174 (2004) 279-286. Los autores del invento hemos encontrado que el Gd, el Sm, el Y y en cierta extensión el Ca son unos apropiados dopantes para el óxido de cerio (CeO_2). La proporción del dopante (Gd, Sm, Y, Ca) en la solución precursora de óxido de cerio está situada en el intervalo de 5 a 50 % en peso, de manera preferible de 10 a 40 % en peso, dependiendo de la solubilidad y del dopante.

Por realización de las etapas de impregnación y calcinación por lo menos una vez, preferiblemente hasta cinco veces, se asegura que penetre una cantidad aumentada de óxido de cerio y que cubra a las partículas de la aleación de FeCrMx y a otras superficies en el soporte metálico así como a la capa de impregnación opcional.

Con el fin de mantener a las partículas de cristallitos de óxido de cerio por debajo de aproximadamente 20 nm y con el fin de impedir la formación de cascarilla de óxidos (corrosión) de la aleación de FeCrMx , la etapa de calcinación se realiza preferiblemente a unas temperaturas de 650°C o por debajo de ellas, más preferiblemente a 350°C o por debajo de ellas, por ejemplo las de 250°C. Para asegurar la calcinación, la temperatura es mantenida durante unos periodos de tiempo de retención de 0,5 h o más, preferiblemente de más que 1 h, por ejemplo de 3 h o 5 h o 10 h. La calcinación se puede realizar en un entorno con oxígeno, preferiblemente en aire (con alrededor de 20 % v/v (volumen/volumen) de oxígeno) pero son también apropiadas otras atmósferas, por ejemplo en una atmósfera de H_2/N_2 que contiene por ejemplo 9% v/v de H_2 con N_2 como el resto). Un menor tamaño de granos (tamaño de cristallitos) de las partículas de óxido de cerio formadas in situ, y de esta manera una mayor área de superficie específica según BET, se consiguen con unas más bajas temperaturas de calcinación, con unos tiempos de retención relativamente cortos y con unas atmósferas que contienen oxígeno. Por lo tanto, en una forma preferida de realización, la etapa de calcinación se realiza a 350°C durante 4 h en aire, con lo que se forman unas partículas de óxido de cerio de aproximadamente 5 nm. Cuanto más pequeñas son las partículas de óxido de cerio tanto más fino se vuelve su dispersamiento en el soporte metálico y en la opcional capa de impregnación del ánodo. Además, unas temperaturas de calcinación más bajas, por ejemplo de aproximadamente 250°C o menores, tales como las de 200°C, pueden acelerar el proceso de calcinación y facilitar de esta manera unos ciclos de impregnación más rápidos, lo que significa que son posibles múltiples impregnaciones dentro de una escala de tiempo más pequeña. El tiempo consumido en el proceso de producción global puede entonces ser reducido significativamente.

La estructura de ánodo del invento es superior a los convencionales SOFC's soportados por metal, que tienen Ni-YSZ como la estructura de ánodo activo. Se ha encontrado sorprendentemente que se pueden usar unas pequeñas proporciones de catalizadores metálicos en la región de unos pocos % en peso, específicamente de menos que aproximadamente 10 % en peso con respecto del peso del ánodo en el soporte metálico y dan como resultado un mejoramiento adicional del rendimiento del ánodo. Particularmente, el hecho de proporcionar pequeñas cantidades de níquel mejora el rendimiento en términos de una actividad electroquímica más alta a unas temperaturas comprendidas entre 500°C y 800°C. Se cree que la fase de óxido de cerio es todavía el principal componente activo electrocatalíticamente, pero el Ni mejora el rendimiento catalítico en alguna extensión mediante la eliminación y/o la distribución de electrones a y desde las partículas de óxido de cerio y la fase conductora electrónicamente. La solución precursora de níquel es preferiblemente una solución acuosa de níquel, por ejemplo $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

La proporción de níquel en la solución de Ni-CGO puede ser de aproximadamente 10 % en peso, mientras que el CGO constituye un 2-3 % del resultante peso del ánodo. El ánodo resultante incluye el soporte metálico y la opcional capa de impregnación, puesto que éste y ésta son parte componente del lado de ánodo de una celda final, pero no el electrólito. La proporción de Ni en la estructura de ánodo resultante es de 0,1-1,0 % en peso, preferiblemente de 0,1-0,5 % en peso, de modo sumamente preferible de 0,2-0,3% en peso, correspondiendo este último intervalo a la solución de Ni-CGO de la que el Ni representa 10 % en peso y en que el CGO constituye un 2-3 % del peso total del ánodo. Esto contrasta con los ánodos de acuerdo con la técnica anterior, en donde la proporción de Ni en el ánodo resultante puede ser mucho más alta, tal como de 40 % en peso o incluso más alta. Una alta proporción de Ni da como resultado unas partículas que coalescen después de la sinterización, y de esta manera crean el engrosamiento del níquel que es responsable de la más alta degradación o pérdida de actividad de la celda a lo largo del tiempo. Los autores del invento hemos encontrado que las celdas de combustible de óxidos sólidos que contienen dichas bajas cantidades de níquel resisten a un calentamiento y un enfriamiento rápidos en unos periodos de tiempo hasta de 20 horas a 800°C, exhiben un rendimiento más alto que por ejemplo las celdas soportadas con Ni-YSZ del estado de la técnica y no en último término exhiben unas velocidades de degradación tan bajas como aproximadamente 4 %/1.000 h a aproximadamente 650°C.

Por el hecho de tener pequeñas cantidades de níquel, las partículas de níquel son aisladas unas de otras y actúan más bien como una especie de centros de ayuda catalítica en la fase de CGO como antes se ha descrito. Ellas no coalescen para dar partículas o aglomerados de níquel de mayor tamaño. Como consecuencia de ello, no solamente el rendimiento sino también el comportamiento de durabilidad de la celda se mantienen durante periodos de tiempo más largos en un amplio intervalo de temperaturas, particularmente en el intervalo altamente atractivo de 500-850°C, y más particularmente a unas temperaturas de aproximadamente 650°C.

Una solución precursora de Ni se puede producir también por separado de una manera similar a la de la solución de óxido de cerio dopado, proporcionando una solución de níquel que contiene un agente tensioactivo y un disolvente. La impregnación con la solución precursora de níquel se puede realizar entonces como una etapa por separado después de la impregnación con óxido de cerio.

Durante el proceso de preparación de la solución precursora de óxido de cerio que contiene un disolvente y un agente tensioactivo, unas soluciones que contienen cerio y gadolinio se pueden mezclar en primer lugar con un disolvente apropiado tal como etanol. Por ejemplo, se pueden preparar por separado unas soluciones en etanol de nitrato de cerio y nitrato de gadolinio. El agente tensioactivo, preferiblemente Pluronic P123, se puede disolver entonces en la solución de nitrato de cerio o en una solución combinada de los nitratos de cerio y de gadolinio, por ejemplo a la temperatura ambiente.

Se pueden preparar por separado dos soluciones, una con los nitratos de cerio y de gadolinio y otra con el agente tensioactivo Pluronic P123. Las soluciones se pueden mezclar cuando las especies químicas están disueltas completamente en los disolventes. No solamente el etanol se puede usar como disolvente; se pueden usar otros disolventes u otras mezclas de disolventes que puedan disolver a los nitratos y al agente tensioactivo, por ejemplo agua.

El agente tensioactivo forma un gel que mantiene juntos al cerio y al gadolinio, lo que al final proporciona una solución más homogénea comparada con unas soluciones que solamente consisten en fases individuales de óxido de cerio y óxido de gadolinio.

Con el fin de mejorar la humectación de la solución precursora de óxido de cerio después de una impregnación de la estructura sinterizada se pueden añadir uno o más agentes tensioactivos adicionales a la solución de agente tensioactivo y nitrato de cerio o a la solución de agente tensioactivo y nitratos de cerio y de gadolinio. El uno o los más agente(s) tensioactivo(s) adicional(es) es/son preferiblemente un agente tensioactivo no iónico que es diferente del primer agente tensioactivo (Pluronic P123) tal como Triton X-45 o Triton X-100.

Se podrá entender que después de una calcinación, la fase de óxidos basada en óxido de cerio consiste en una red de cristallitos cristalinos o semicristalinos con un tamaño de nanómetros, por ejemplo en la región de 5 nm después de una calcinación en aire a 350°C durante 4 h. Estos cristallitos cubren a la superficie de las partículas del soporte metálico y a

la capa de impregnación opcional. Se cree que esta estructura superficial especial, en combinación con la alta conductividad eléctrica del componente conductor electrónicamente, causa la alta actividad electroquímica del ánodo.

La aleación de FeCrMx en el soporte metálico se puede usar como la capa colectora de corriente y/o se puede usar como una capa de soporte del electrodo debido a su alta conductividad eléctrica. A partir de esto se establece el término SOFC soportado por un metal.

Cuando se mide en celdas (pilas) de botón con un voltaje de circuito abierto (OCV = acrónimo de open circuit voltage) en una disposición de dos atmósferas, la actividad electroquímica se mantiene o incluso se mejora en comparación con la de las actuales celdas soportadas por metales con Ni-YSZ como electrodo de combustible activo en aplicaciones de celdas de combustible de óxidos sólidos. Debido a la aparentemente baja energía de activación del electrodo, de alrededor de 0,5 - 0,7 eV, el rendimiento se mantiene asimismo a unas temperaturas de funcionamiento más bajas. En otras palabras, se reduce la sensibilidad a los cambios de temperatura y se mantiene un alto rendimiento dentro de una amplia gama de temperaturas, particularmente en el intervalo de 650-850°C e incluso en el intervalo altamente atractivo de 500-850°C.

Se pueden usar las diversas técnicas de fabricación usadas actualmente para fabricar electrodos para celdas de combustible de óxidos sólidos o aplicaciones similares. La nueva estructura de ánodo de material compuesto puede suplementar o reemplazar a los electrodos (ánodos) de combustible actualmente usados, en celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) y a los cátodos en celdas de electrolisis de óxidos sólidos (SOEC). El invento abarca por lo tanto unas celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) que comprenden la estructura de ánodo del invento, como se expone en la reivindicación 10. Por lo tanto, cuando se usa en una SOFC la estructura de ánodo propiamente dicha no contiene el electrólito. Desde luego, con el fin de tener una SOFC aparte de la estructura de ánodo propiamente dicha de la reivindicación 1, se requieren también un electrólito y una capa de cátodo. Se puede ensamblar entonces un apilamiento de SOFC's, que comprende una pluralidad de tales SOFC's.

La estructura de ánodo del invento se puede usar como electrodo en otras aplicaciones distintas de las celdas de combustible, en donde el ánodo (y el cátodo) pueden trabajar de una manera diferente que en celdas de combustible. Dichas aplicaciones incluyen celdas de electrolisis y membranas de separación. Los autores del invento hemos creado por lo tanto también el uso de la estructura de ánodo producida de acuerdo con el invento, como un electrodo en celdas de electrolisis, membranas de separación de oxígeno, membranas de separación de hidrógeno y celdas electroquímicas de purificación de gases de humo como se exponen en la reivindicación 11.

En particular, la estructura de ánodo se puede usar como un electrodo en celdas de electrolisis de óxido sólido (SOEC), en donde dicho electrodo actúa realmente como el cátodo (electrodo de hidrógeno). Tal como se ha descrito anteriormente, el proceso de proporcionar el electrólito que se ha definido en la reivindicación 2 constituye una etapa suplementaria para la formación de un dispositivo electroquímico completo, tal como una celda de combustible de óxido de cerio sólido (SOFC) y una celda de electrolisis de óxido sólido (SOEC); lo que falta es simplemente otro electrodo en el otro lado del electrólito.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Fig. 1 muestra una imagen obtenida en un microscopio electrónico de barrido (SEM, acrónimo de Scanning Electron Microscopy) de una mitad de celda soportada por un metal, es decir sin el cátodo, con óxido de cerio impregnado, obtenida de acuerdo con el invento.

La Fig. 2 muestra una imagen obtenida en un SEM con un alto aumento de una sección transversal fracturada de una mitad de celda soportada por un metal, con óxido de cerio impregnado, obtenida de acuerdo con el invento.

La Fig. 3 muestra una representación gráfica de la historia de ensayos de una celda de botón que comprende la estructura de ánodo de la Fig. 1.

La Fig. 4 muestra unos espectros de espectroscopia por impedancia eléctrica (EIS, acrónimo de electrical impedance spectroscopy) a 650°C, al comienzo y al final del período de tiempo de ensayo.

La Fig. 5 muestra unos espectros de espectroscopia por impedancia eléctrica (EIS) a 650°C al comienzo del período de tiempo de ensayo con diferentes flujos (caudales) de H₂, que ilustran el problema que se presenta con la difusión en el arco de baja frecuencia.

La Fig. 6 muestra unos espectros de espectroscopia por impedancia eléctrica (EIS) a 850°C.

La Fig. 7 muestra una imagen obtenida en un SEM de una mitad de celda antes de la impregnación y sin el cátodo de acuerdo con el Ejemplo 4.

La Fig. 8 muestra la historia de voltaje de la celda, en la fase inicial de ensayo de la celda de la Fig. 7.

La Fig. 9 muestra la historia de voltaje de la celda, en el ensayo de durabilidad a $0,5 \text{ A/cm}^2$ de la celda de la Fig. 7.

La Fig. 10A muestra una imagen obtenida en un SEM de una sección transversal de la celda simétrica que consiste en Ni-CGO20 (10 % en peso de Ni con respecto al CGO20) antes de la impregnación. IL = capa de impregnación, E = electrólito.

La Fig. 10B muestra una imagen obtenida en un SEM de una sección transversal de la capa de impregnación impregnada después del ensayo de la celda simétrica. La máxima temperatura del ensayo fue de 750°C .

DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL INVENTO

- La Fig. 1 muestra una imagen de una mitad de celda (sin el cátodo) que se ha obtenido de acuerdo el invento, en la que el electrólito (YScSZ) es aplicado directamente sobre la parte superior del soporte metálico que consiste en un acero inoxidable (FeCr(350N)) con una capa de impregnación entre el electrólito y la capa de acero inoxidable. La capa de impregnación consiste en un cermet con aproximadamente 50 % en volumen de un CGO ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-5}$) y 50 % en volumen de un acero inoxidable en una capa con un espesor de aproximadamente $20 \mu\text{m}$ en contacto con el electrólito. La mitad de celda se impregnó cinco veces con la solución precursora de óxido de cerio, con subsiguientes calcinaciones entre cada una de las impregnaciones.

- El acero inoxidable actúa como la fase conductora electrónicamente en el soporte metálico. El componente CGO inicial en la capa de impregnación está presente para mejorar la sujeción del acero inoxidable al electrólito y facilitar la subsiguiente impregnación con óxido de cerio por el hecho de tener una porosidad mejorada cerca del electrólito. La estructura de material compuesto de CGO mejora también la conductividad cerca del electrólito. La solución impregnada de óxido de cerio, que después de una calcinación forma cristales de CGO que tienen un tamaño de nanómetros, que cubren a las superficies de toda la estructura de soporte metálico (véase la Fig. 2) y la capa de impregnación, actúa como el material activo electrocatalíticamente. El componente CGO inicial en la capa de impregnación puede también tener algún comportamiento electrocatalítico aunque la mayor contribución procede de las partículas (los cristales) de tamaño mucho más pequeño, de la fase impregnada de óxido de cerio que tiene un tamaño de nanómetros.

- Una celda de botón, de $2 \times 2 \text{ cm}$ con un área de superficie activa de aproximadamente $0,5 \text{ cm}^2$ atomizada con un cátodo no sinterizado de material compuesto que contiene un CGO, es decir ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,99}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3 - \text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-5}$ (50:50), se investigó como una celda de combustible en una disposición de dos atmósferas. La celda de botón contiene por consiguiente tanto la estructura de ánodo que se muestra en la Fig. 1 como un cátodo. El voltaje de la celda se midió como una función del tiempo durante todo el ensayo. El voltaje de la celda se muestra en la Fig. 3. La celda se calentó con una mezcla humidificada de 9 % de H_2 y Ar en el lado del ánodo y con aire en el lado del cátodo. El gas combustible se cambió a H_2 humidificado después de alrededor de 13 h. Los resultados presentados en la Fig. 3 muestran que la celda tiene una buena estabilidad durante el ensayo a 650°C , donde la celda se dejó con un voltaje de circuito abierto durante 4 días.

- Los espectros por impedancia eléctrica de la celda de botón, registrados a 650°C en H_2 humidificado, con aproximadamente 3 % de H_2O , al comienzo del ensayo, mostraron un ancho arco de baja frecuencia como se representa en el lado derecho de la Fig. 4. Se cree que esta región de baja frecuencia es causada por problemas de difusión y de manera independiente del rendimiento del electrodo; véase la Fig. 5.

- Puesto que el rendimiento del electrodo se relaciona principalmente con la región de alta frecuencia, se encontró que la resistencia a la polarización (R_p) a 650°C era inicialmente de alrededor de $4 \Omega\text{m}^2$ y disminuía durante el ensayo hasta aproximadamente $2,5 \Omega\text{cm}^2$, mientras que la resistencia eléctrica en serie procedente del electrodo (R_s) a 650°C era relativamente estable con el tiempo. Ésta aumentaba solamente desde alrededor de $1,08 \Omega\text{cm}^2$ hasta $1,15 \Omega\text{cm}^2$ durante el período de tiempo de ensayo a 650°C . Se registró también un espectro por impedancia eléctrica a 850°C , que se muestra en la Fig. 6. La resistencia a la polarización (R_p) a una alta frecuencia era de aproximadamente $0,8 \Omega\text{cm}^2$ y la R_s era $= 0,16 \Omega\text{cm}^2$. Esto da como resultado una energía de activación aproximada para R_p y R_s de $0,6 \pm 0,1 \text{ eV}$ y de $0,88 \pm 0,05 \text{ eV}$, respectivamente. Por lo tanto, se obtiene una alta actividad electroquímica (baja R_p) en un amplio intervalo de temperaturas (de $650\text{-}850^\circ\text{C}$) y al mismo tiempo no hay ruptura del electrólito debida a una expansión indeseada del ánodo.

- Los resultados de la resistencia a la polarización, que antes se muestran, son conservativos puesto que las mediciones se realizaron en una celda de botón que contenía tanto la estructura de ánodo del invento como un cátodo. Por lo tanto, la resistencia a la polarización es una combinación de las resistencias procedentes de ambos electrodos. La resistencia a la polarización procedente del cátodo es relativamente grande, puesto que el material compuesto de cátodo ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,99}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3 - \text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-5}$ (50:50) no estaba sinterizado cuando se comenzaron las mediciones y fue calcinado/sinterizado in situ a la temperatura de funcionamiento.

Otra celda de botón (de 2 x 2 cm con un área activa de 0,5 cm²) se ha ensayado, dando como resultado un alto rendimiento. Con hidrógeno como combustible a 650 °C la celda proporciona un rendimiento similar o incluso mejor que el de la celda soportada por Ni-YSZ del estado de la técnica. La celda soportada por un metal consiste en este ejemplo (véase la Fig. 7) en: i) un soporte metálico (MS) que contiene el acero inoxidable FeCr(433) y 5 % en volumen de YSZ, con un espesor de 350 µm. ii) una capa de impregnación (IL) que comprende el acero inoxidable FeCr(433) y 50 % en volumen de YSZ, con un espesor de 40 µm, iii) el electrolito (E) basado en ScYSZ y iv) un cátodo de material compuesto LSCF:CGO impreso por serigrafía (en verde). Antes de aplicar el cátodo, el lado de ánodo fue infiltrado dos veces con una solución de nitrato de Ni-CGO20 asistida por un agente tensioactivo (con 10 % en peso de Ni con respecto al CGO20). El CGO constituye aproximadamente un 10 % en peso del ánodo resultante. La mitad de celda impregnada fue calcinada a 350°C durante 2 h entre cada impregnación y antes de que se aplicase el cátodo.

La celda fue sometida a unos períodos de tiempo a temperaturas más altas, con el fin de explorar los efectos del calentamiento sobre el rendimiento y la estabilidad de la celda. La Figura 8 muestra la historia de voltaje de la celda del ensayo en la fase inicial cuando la celda era mantenida a un voltaje de circuito abierto, OCV. El ensayo inicial mostró que la celda resiste rápidas operaciones de calentamiento y enfriamiento (de 240°C h⁻¹) y que la celda aguanta un calentamiento a ~ 800°C. El voltaje de la celda era cercano al voltaje teórico de la celda, era estable y no indica ningún aumento significativo en fugas/cruce de gases después de las excursiones de temperatura.

El rendimiento de la celda es resumido en la siguiente Tabla que muestra la resistencia específica para el área (ASR, acrónimo de area specific resistance) obtenida at 655°C y 749°C por una composición del combustible de 4% de H₂O y el resto de H₂ con oxígeno puro como el oxidante. Los valores de la ASR se dan con un voltaje de celda de 0,6V.

ASR a 0,6 V / (Ω·cm ²) 655 °C, 4 % de H ₂ O	ASR a 0,6 V / (Ω·cm ²) 749 °C, 4 % de H ₂ O
0,54	0,26

La durabilidad de la celda se ensayó galvanostáticamente a 0,25 A cm⁻² y 655°C. La historia de voltaje de la celda durante el ensayo de durabilidad se muestra en la Fig. 9. La velocidad de degradación observada era de 4,2 % / 1.000 h, basada en el cambio de voltaje de la celda. En resumen, este ensayo de la celda muestra que el diseño de la celda y el proceso de impregnación del invento conducen a unas celdas que resisten unas operaciones rápidas de calentamiento y enfriamiento, que aguantan unos períodos de tiempo hasta de 20 h a 800°C, que se comportan significativamente mejor que una SOFC soportada por Ni-YSZ a 650°C, y que exhiben unas velocidades de degradación por debajo de 5 % / 1.000 h a una temperatura de funcionamiento de 655°C.

Resultados de celdas simétricas:

Se realizaron también mediciones en unas celdas simétricas que se componían de unas capas de impregnación impregnadas con CGO20 (con 10 % en peso de Ni con respecto al CGO20) (con una IL similar y un proceso de impregnación como se ha descrito anteriormente) en un electrolito grueso. Esto se ha hecho para intentar evaluar la contribución del ánodo a toda la resistencia de la celda que se mide en las celdas de botón descritas anteriormente. La celda simétrica con IL-E-IL se muestra en la Fig. 10A. Los electrodos han sido infiltrados 2 veces con una solución de nitrato asistida por un agente tensioactivo, de Ni-CGO20 (con 10 % en peso de Ni) es decir la misma solución usada en el ánodo en las celdas de botón descritas anteriormente. La fase impregnada después del ensayo en H₂ humidificado se muestra en la Fig. 10B.

La resistencia a la polarización (R_p) del electrodo en celdas simétricas ha sido caracterizada mediante una espectroscopia por impedancia electroquímica (EIS), en una disposición de una sola atmósfera. Se han realizado unas mediciones entre 500 y 800°C en diversas atmósferas con mezclas gaseosas de H₂/N₂ saturadas con agua (a la temperatura ambiente). Se ha medido que la resistencia a la polarización (R_p) de un ánodo impregnado era de 0,119 Ωcm² y 0,057 Ωcm² en hidrógeno humidificado (con aproximadamente 3 % de H₂O) a 650°C y 750°C respectivamente. Los resultados muestran que el ánodo tiene un excelente rendimiento dentro de una amplia gama de temperaturas, lo que además demuestra la utilidad del invento para mejorar el rendimiento en electrodos de combustible para SOFC's soportadas por metales.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

El siguiente proceso se usó para producir la solución de infiltración que se usó para producir un ánodo de SOFC de cermet soportada por metal.

1. Se preparó una solución en etanol (con 10 g de etanol) que contenía 0,8 moles/litro de nitrato de cerio y 0,2 moles/litro de nitrato de gadolinio.

2. Se disolvió 1 g del agente tensioactivo Pluronic P123 en la solución de nitrato a la temperatura ambiente.
3. (Opcional) Se producen por separado dos soluciones. Una con los nitratos de cerio y gadolinio y otra con el agente tensioactivo Pluronic P123. Las soluciones se mezclan cuando las especies químicas están disueltas completamente en etanol.
4. (Opcional) Se añade un agente tensioactivo suplementario (p.ej. Triton X-45 o TritonX-100) con el fin de mejorar la humectación de la solución de infiltración. En un experimento se añadieron aproximadamente 0,3 g de Triton X-100 a la solución de nitrato y de Pluronic P123.
5. Se produce una capa de soporte metálico que comprende una fase conductora electrónicamente. La fase conductora electrónicamente consiste en una aleación de FeCrMx (FeCr(350N)).
6. Se produjo una suspensión de la fase conductora electrónicamente por dispersamiento de un polvo de acero inoxidable y otros aditivos tales como agentes formadores de poros. Se añadió un agente aglutinante después del dispersamiento y la suspensión se coló en cinta.
7. Sobre la estructura colada en cinta se aplicó por atomización una capa de electrólito de ScYSZ. Después de pintar por proyección la capa de electrólito, la mitad de celda se sinterizó en una mezcla de H₂ y Ar a 1.200-1.300°C, formando un soporte metálico que comprende la fase conductora electrónicamente (el acero inoxidable) y el electrólito.
8. Después de que se ha producido el soporte metálico del ánodo, la solución de infiltración preparada de óxido de cerio es introducida por impregnación dentro de las porosidades abiertas del soporte metálico de ánodo. La infiltración se realiza bajo un vacío.
9. Después de la infiltración, la celda es calcinada a 350°C en aire. El tratamiento térmico elimina el agente tensioactivo y forma el deseado óxido (Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ}).
10. (Opcional) Se repiten múltiples veces las etapas 8-9 para obtener una cantidad aumentada de fase de óxido de cerio dopado.

25 Ejemplo 2

Lo mismo que el Ejemplo 1, pero en que el soporte metálico (el acero inoxidable) también contiene inicialmente una fase adicional conductora de iones de oxígeno a base de óxido de zirconio estabilizado con itrio (YSZ): 20 % en volumen de 50/50 de 1 µm/7 µm de YSZ).

Ejemplo 3

- 30 Lo mismo que en el Ejemplo 1 o el Ejemplo 2 (etapas 1-6, 8-10), pero antes de que sea aplicada la capa de electrólito se proporciona una capa de impregnación con un espesor de aproximadamente 20 µm entre el soporte metálico y el electrólito. Aquí, la capa de impregnación comprende alrededor de 50 % en volumen de un CGO (Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ}) y 50 % en volumen de un componente conductor electrónicamente (FeCr(350N)).

Ejemplo 4

- 35 Producción de la estructura de las Fig. 7-9 (mitad de celda sin cátodo):

El siguiente proceso se usó para producir la solución de impregnación que se usó para producir el ánodo de SOFC de cermet soportado por un metal.

- 40 1. Se preparó una solución en agua (con 10 g de agua) que contenía 2,4 moles/litro de nitrato de cerio y 0,6 moles/litro de nitrato de gadolinio, conjuntamente con nitrato de níquel. La cantidad de nitrato de níquel correspondía a 10 % en peso de Ni con respecto al CGO20.
2. Se disolvió 1 g del agente tensioactivo Pluronic P123 en la solución de nitrato a la temperatura ambiente.
3. Se produce una capa de soporte metálico que comprende una fase porosa conductora electrónicamente. La capa de soporte metálico contiene también 5 % en volumen de YSZ. La fase conductora electrónicamente consiste en una aleación de FeCrMx (FeCr(350N)).
4. Una suspensión para la producción del soporte metálico se produjo por dispersamiento de un polvo de acero inoxidable y de YSZ y otros aditivos tales como agentes formadores de poros. Se añadió un agente aglutinante después del dispersamiento y la suspensión se coló en cinta.
- 45 5. Se produce una capa de impregnación que comprende una fase porosa conductora electrónicamente. La capa de impregnación comprende 50 % en volumen de YSZ. La capa conductora electrónicamente consiste en una aleación de FeCrMx (FeCr(433)).
6. Se produce una suspensión para la producción de la capa de impregnación por dispersamiento de un polvo de acero inoxidable y de YSZ y otros aditivos tales como agentes formadores de poros. Se añadió un agente aglutinante después del dispersamiento y la suspensión se coló en cinta.
- 50 7. Las dos capas coladas en cinta de 4 y 6 se colocaron conjuntamente usando un proceso de laminación. Sobre la estructura laminada se aplicó por laminación una capa de electrólito colada en cinta de ScYSZ. Después de la laminación de la capa de electrólito la mitad de celda se sinterizó en

una mezcla de H_2 y Ar a $1.200-1.300^\circ C$, formando un soporte metálico de ánodo que comprende la fase conductora electrónicamente (acero inoxidable), la capa de impregnación y el electrolito.

8. Después de que se ha producido el soporte metálico de ánodo, la solución de infiltración de óxido de cerio preparada se introduce por impregnación dentro de las porosidades abiertas del soporte metálico de ánodo. La infiltración se realiza bajo un vacío.

9. Después de la infiltración, la celda es calcinada a $350^\circ C$ en aire. El tratamiento térmico elimina el agente tensioactivo y forma el o los óxido(s) ($Ce_{1-x}Gd_xO_{2-5}$ / NiO) deseado(s).

10. (Opcional) Se repiten múltiples veces en este caso dos veces las etapas 8 - 9, para obtener una cantidad aumentada de la fase de óxido de cerio dopado y NiO.

REIVINDICACIONES

1. Una estructura de ánodo de cermet obtenible por un procedimiento que comprende las etapas de:

(a) proporcionar una suspensión por dispersamiento de un polvo de una fase conductora electrónicamente y por adición de un agente aglutinante a la dispersión, en que dicha fase conductora electrónicamente comprende una aleación de FeCrMx, en que Mx se selecciona entre el conjunto que consiste en Ni, Ti, Nb, Ce, Mn, Mo, W, Co, La, Y, Al y sus mezclas,
 (b) formar un soporte metálico de dicha suspensión de la fase conductora electrónicamente,
 (c) proporcionar una solución precursora de óxido de cerio, conteniendo dicha solución un disolvente y un agente tensioactivo,
 (d) impregnar la estructura de la etapa (b) con la solución precursora de la etapa (c),
 (e) someter a la estructura resultante de la etapa (d) a una calcinación,
 (f) realizar las etapas (d)-(e) por lo menos una vez, comprendiendo el procedimiento además combinar la solución precursora de óxido de cerio con una solución precursora de níquel y siendo de 0,1 - 1,0 % en peso la cantidad total de níquel en el ánodo resultante.

2. Una estructura de ánodo de cermet que comprende además un electrólito obtenible por un procedimiento que comprende las etapas de:

(a) proporcionar una suspensión por dispersamiento de un polvo de una fase conductora electrónicamente y por adición de un agente aglutinante a la dispersión, en que dicha fase conductora electrónicamente comprende una aleación de FeCrMx, en que Mx se selecciona entre el conjunto que consiste en Ni, Ti, Nb, Ce, Mn, Mo, W, Co, La, Y, Al y sus mezclas,
 (b) formar un soporte metálico de dicha suspensión de la fase conductora electrónicamente,
 (c) formar un electrólito sobre la estructura de la etapa (b) y sinterizar la estructura obtenida,
 (d) proporcionar una solución precursora de óxido de cerio, conteniendo dicha solución un disolvente y un agente tensioactivo,
 (e) impregnar la estructura sinterizada resultante de la etapa (c) con la solución precursora de la etapa (d),
 (f) someter a la estructura de la etapa (e) a una calcinación, y
 (g) realizar las etapas (e)-(f) por lo menos una vez, comprendiendo el procedimiento además combinar la solución precursora de óxido de cerio con una solución precursora de níquel y siendo de 0,1 a 1,0 % en peso la cantidad total de níquel en el ánodo resultante que no incluye el electrólito.

3. Estructura de ánodo de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que la fase conductora electrónicamente en la etapa (a) también contiene inicialmente una fase adicional conductora de iones de oxígeno o una fase mixta conductora de iones de oxígeno y conductora electrónicamente.

4. Estructura de ánodo de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que la etapa (b) comprende además proporcionar una capa de impregnación, en que dicha capa de impregnación consiste en una fase conductora electrónicamente, o en una fase conductora de iones de oxígeno, o en una fase conductora mixta, o en una fase conductora mixta en combinación con una fase conductora electrónicamente, o en una fase conductora de iones de oxígeno en combinación con una fase conductora electrónicamente, en que la fase conductora electrónicamente se selecciona entre el conjunto que consiste en una aleación de FeCrMx, titanato de estroncio dopado con niobio, titanato de estroncio dopado con vanadio, titanato de estroncio dopado con tántalo, y mezclas de los mismos.

5. Estructura de ánodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el agente tensioactivo se selecciona entre el conjunto que consiste en agentes tensioactivos aniónicos, agentes tensioactivos no iónicos, agentes tensioactivos catiónicos y agentes tensioactivos iónicos híbridos.

6. Estructura de ánodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que la solución precursora de óxido de cerio contiene un dopante seleccionado entre el conjunto que consiste en Gd, Sm, Y, Ca y mezclas de los mismos.

7. Estructura de ánodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que las etapas de impregnación y calcinación de la estructura sinterizada se realizan hasta cinco veces.

8. Estructura de ánodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que la etapa de calcinación se realiza a una temperatura de 250°C o por debajo de ella.

9. Estructura de ánodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que la proporción total de níquel en el ánodo resultante es de 0,05-5,0 % en peso.

10. Celda de combustible de óxido sólido que comprende una estructura de ánodo de acuerdo con la reivindicación 1 y las reivindicaciones 3-9.

11. Uso de la estructura de ánodo producida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, como un electrodo en celdas de electrólisis, membranas de separación de oxígeno, membranas de separación de hidrógeno y celdas electroquímicas purificadoras de gases de humo.

5

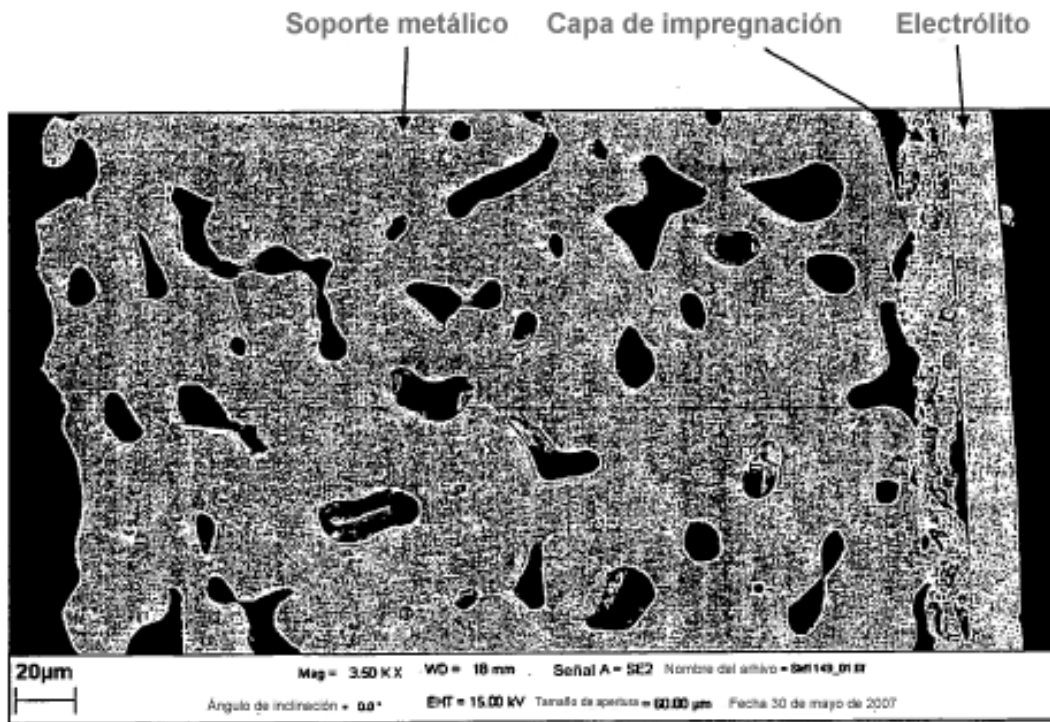


FIG. 1

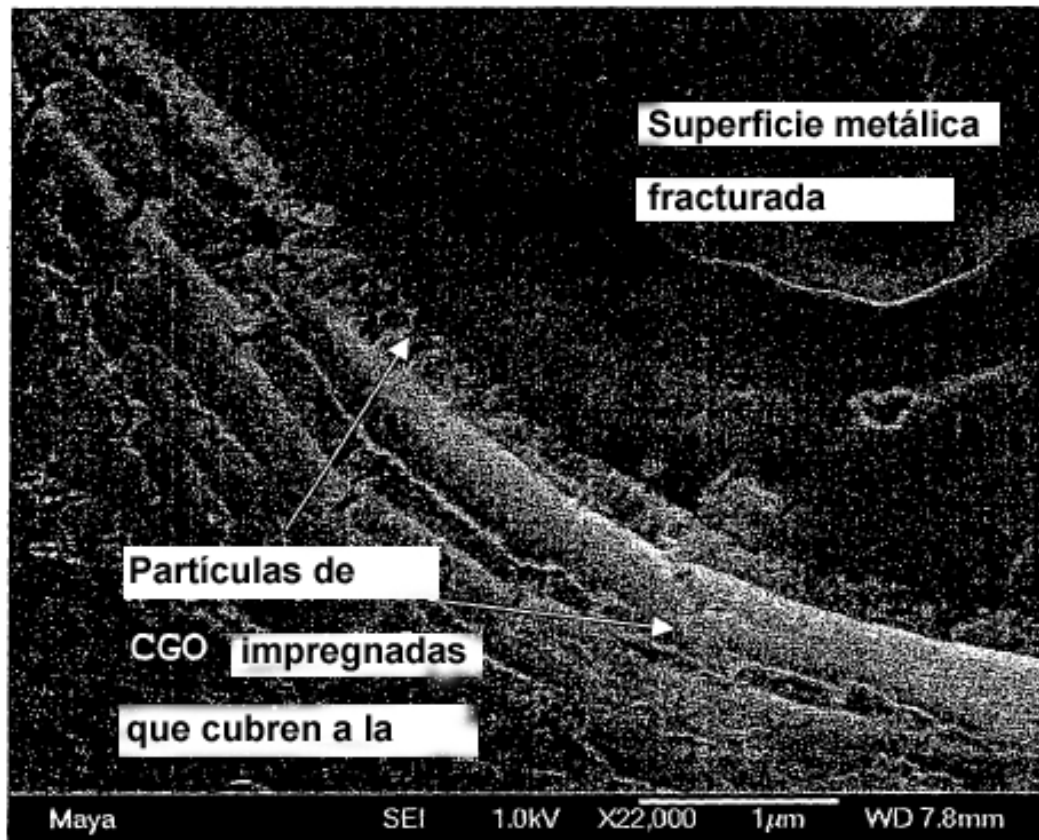


FIG. 2

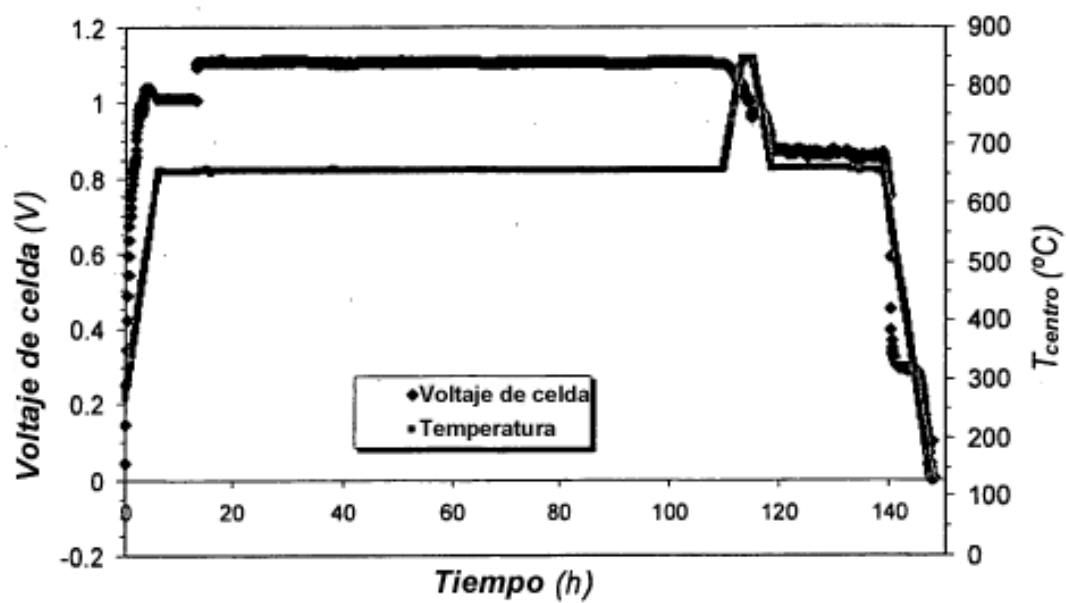


FIG. 3

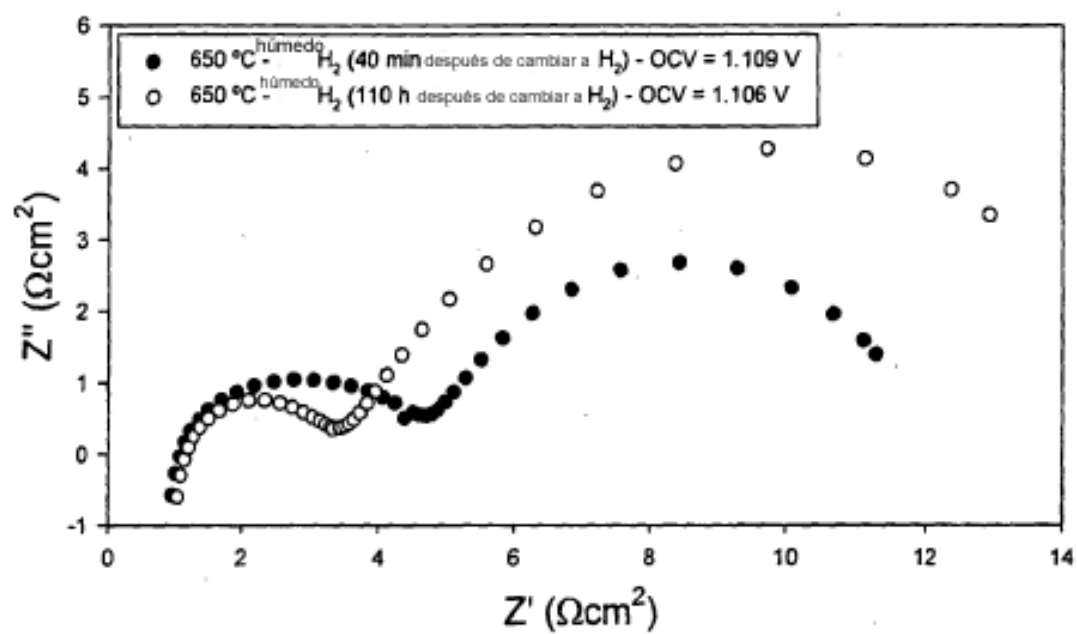


FIG. 4

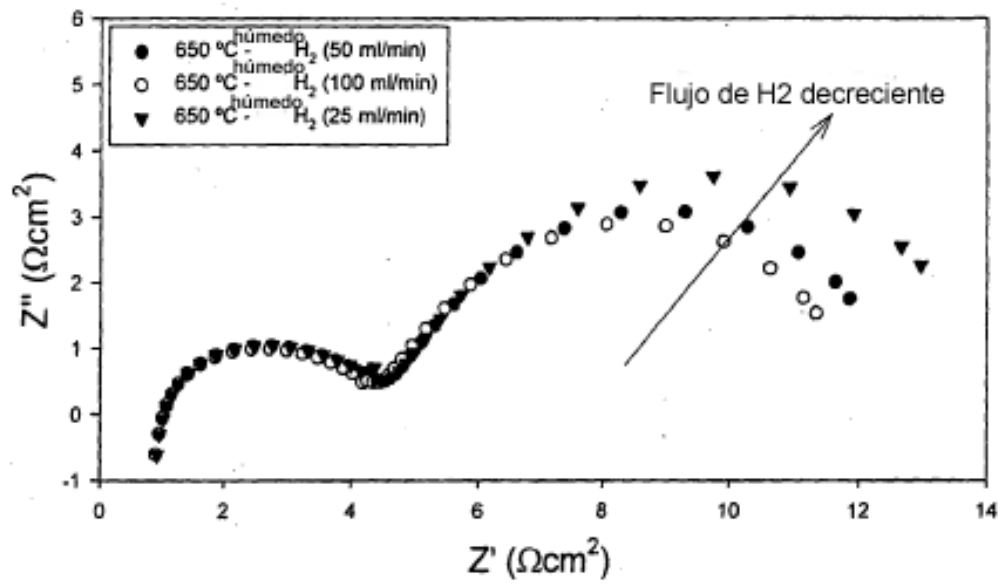


FIG. 5

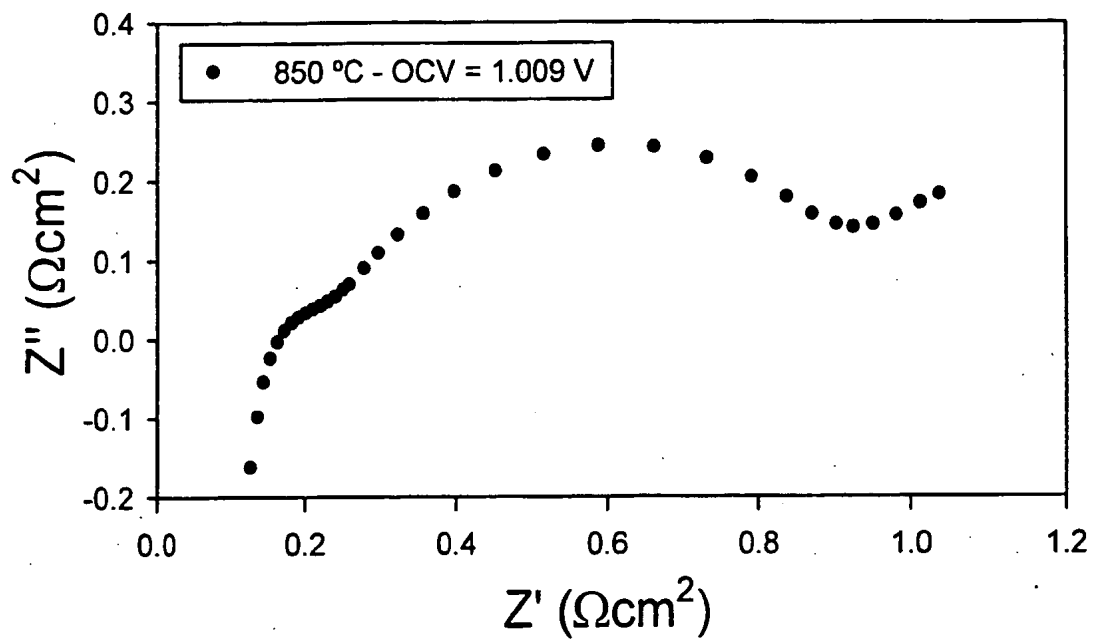


FIG. 6

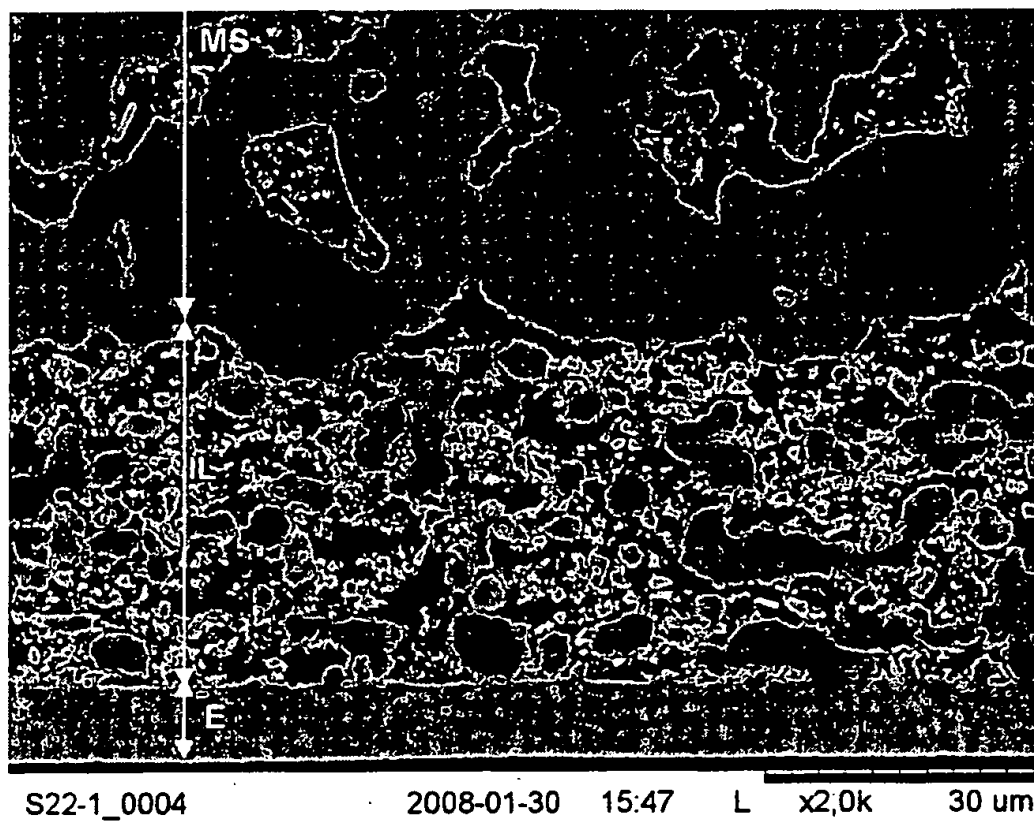


FIG. 7

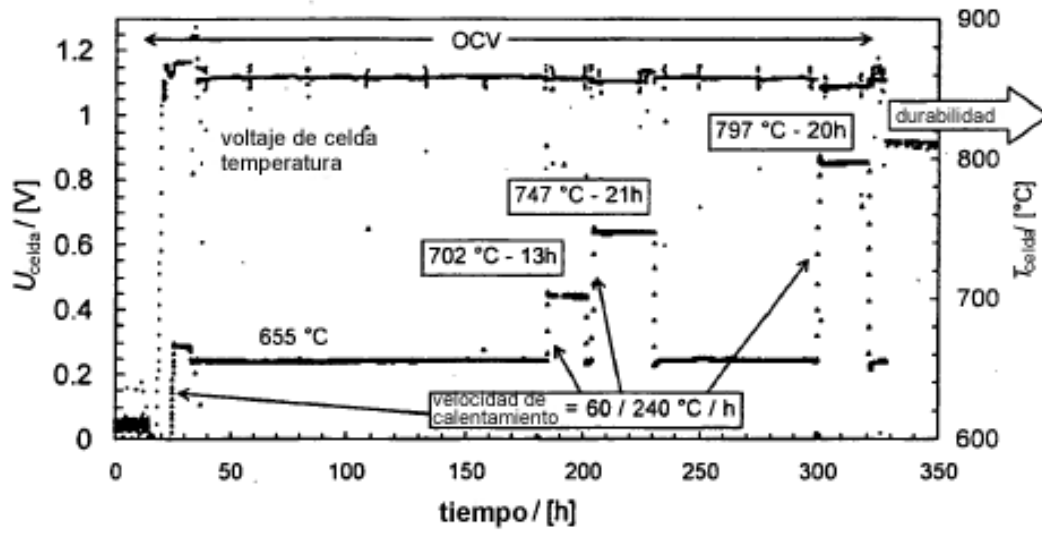


FIG. 8

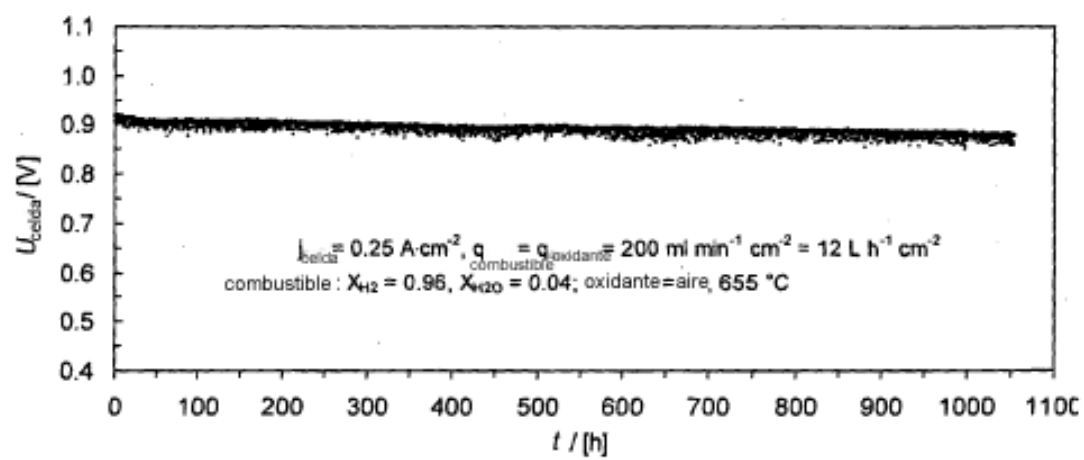


FIG. 9

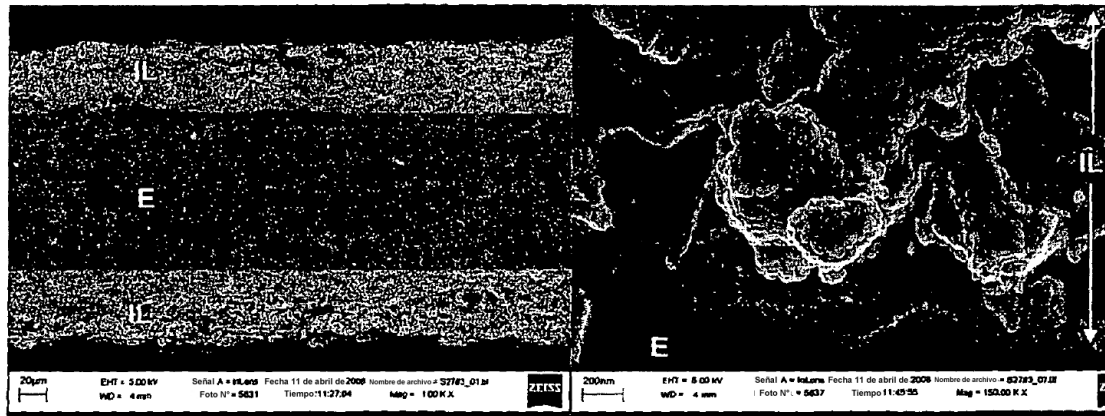


FIG. 10 A,B