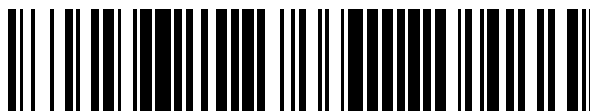


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 407**

51 Int. Cl.:  
**H01M 4/86** (2006.01)  
**H01M 4/88** (2006.01)  
**H01M 8/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07017097 .2**  
96 Fecha de presentación: **31.08.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2031677**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.03.2009**

54 Título: **SEPARACIÓN DE FASES DE IMPUREZAS DE DISPOSITIVOS ELECTROQUÍMICOS.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**29.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**29.02.2012**

73 Titular/es:  
**TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK  
ANKER ENGELUNDSVEJ 1 BUILDING 101 A  
2800 KGS. LYNGBY, DK**

72 Inventor/es:  
**Larsen, Peter Halvor;  
Mogensen, Mogens;  
Hendriksen, Peter Vang;  
Linderoth, Sören y  
Ming, Chen**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

**ES 2 375 407 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

Separación de fases de impurezas de dispositivos electroquímicos

5 La presente invención se refiere a un nuevo método para la movilización y separación de impurezas a partir de límites de granos y sitios de electrodo reactivo (límites de tres fases) en dispositivos electroquímicos en estado sólido y, además, se refiere a un dispositivo de este tipo. La invención es particularmente adecuada para uso en celdas de óxido sólido (SOC's - siglas en inglés), celdas de purificación de gas de combustión electroquímicas y membranas para la separación de oxígeno o hidrógeno.

10 Además de ello, la invención se refiere, específicamente, a un sistema de adsorción avanzado que, durante la sinterización del componente, atrae y une impurezas indeseadas presentes en los materiales brutos. Además de ello, la invención se refiere a un método para activar y movilizar las fases de impurezas antes mencionadas con el fin de potenciar la difusión de fases de impurezas a partir de límites de grano y sitios de electrodo reactivo hacia las zonas de adsorción.

15 Antecedentes de la invención

20 Celdas de óxido sólido (SOC's), como un ejemplo de un dispositivo electroquímico, incluyen generalmente celdas diseñadas para diferentes aplicaciones tales como celdas de combustible de óxido sólido (SOFC's – siglas en inglés), celdas de electrolisis de óxido sólido (SOEC's – siglas en inglés) o membranas. Debido a su estructura básica común, la misma celda se puede diseñar con el fin de que sea utilizada en aplicaciones de SOFC así como en aplicaciones de SOEC. Dado que en SOFC's el combustible es alimentado a la celda y convertido en energía, mientras que en SOEC's la energía es aplicada para producir combustible, a estas celdas se las alude como "reversibles".

25 Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC's) son bien conocidas en la técnica y se presentan en diversos diseños. Configuraciones típicas incluyen una capa de electrolito emparedada entre dos electrodos. Durante el funcionamiento, habitualmente a temperaturas de aproximadamente 500°C hasta aproximadamente 1100°C, un electrodo está en contacto con oxígeno o aire, mientras que el otro electrodo está en contacto con un gas combustible. Además de ello, habitualmente se utiliza una capa de soporte durante la producción de la celda para alojar una capa de electrodo de la misma, con lo que dicho soporte proporciona una estabilidad mecánica adicional de la celda y también puede funcionar, por ejemplo, como un colector de corriente eléctrica.

30 En la Figura 1 se muestra una celda soportada en el ánodo y un principio operativo general en un modo de SOFC. En el cátodo, que habitualmente comprende manganato de lantano/estroncio (LSM – siglas en inglés) y zirconia estabilizada con ytria (YSZ - siglas en inglés), se forman iones oxígeno formados a partir del gas oxígeno proporcionado, los cuales migran a través de la capa de electrolito para combinarse con el gas hidrógeno proporcionado en el ánodo que comprende YSZ y Ni con el fin de formar agua y electrones. Los electrones se recogen en el colector de corriente eléctrica del ánodo, que en la Figura 1 está ejemplificado como una combinación de un soporte para la estabilidad mecánica y un colector de corriente eléctrica, formando una capa más gruesa.

35 En sistemas electrocatalíticos avanzados tal como los que se encuentran en SOC's, la química de la superficie juega un papel importante durante el funcionamiento, y la presencia de impurezas/aditivos en las respectivas superficies tiene una influencia principal sobre el rendimiento y la durabilidad del dispositivo.

45 Los procedimientos de fabricación de sistemas electrocatalíticos de este tipo comprenden actualmente, en general, el uso de materiales de partida "puros" con el fin de evitar cualquier incorporación indeseada de impurezas que deteriore el rendimiento posterior del dispositivo. Materiales de partida "puros" son habitualmente materiales disponibles en el comercio con una pureza tan elevada como de aproximadamente 99,9%. Sin embargo, a pesar de que se considera que dichos materiales de partida tienen un alto grado de pureza, para fines de materiales de partida utilizados en SOC's, éstos siguen conteniendo una cantidad considerable de impurezas que deterioran el rendimiento posterior del dispositivo, especialmente cuando están presentes en los límites de grano y los sitios de electrodo reactivo, incluso a dichos niveles de pureza de los materiales de partida.

55 Desde el lado positivo, la presencia de dichas impurezas tales como SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, y similares, en los materiales de partida de óxidos ayudan ventajosamente al proceso de sinterización

al proporcionar una fase líquida. En los dispositivos finalmente obtenidos, dichas impurezas se encuentran a menudo en forma de películas de vidrio ultrafinas sobre superficies, en límites de granos o en interfaces de los componentes en el sistema. La adición deliberada de diversos auxiliares de sinterización durante la fabricación también afectará a las propiedades de la fase de vidrio. La fase de vidrio puede ser amorfa, cristalina o una combinación de las mismas.

Sin embargo, la presencia de fases de impurezas de este tipo puede resultar en una disminución de la conductividad debido a la localización en los límites de grano (GB – siglas en inglés), en una disminución en la actividad catalítica debido al bloqueo de los límites de tres fases (TPB – siglas en inglés) y en una desestratificación del dispositivo debido al debilitamiento de la interfaz, tensiones térmicas y posibles cambios de fase durante el funcionamiento.

Además de ello, durante la fabricación de una celda de óxido sólido se pueden añadir de forma intencionada diversos aditivos como una fuente adicional de impurezas de este tipo, por ejemplo en forma de aditivos de sinterización. Aun cuando estos aditivos de sinterización mejoran la formación de la capa durante el proceso de fabricación, se encontró que la presencia de estos aditivos puede, no obstante, resultar desventajosamente en un rendimiento deteriorado de la celda.

Así, aun cuando diversos aditivos pueden ser ventajosos para mejorar los procedimientos de fabricación de las celdas, al mismo tiempo pueden representar desventajosamente otra fuente de impurezas que puede difundirse a los límites de grano y los sitios de electrodo reactivo durante el funcionamiento y deteriorar el rendimiento global de la celda.

El documento US 2003/0052392 A1 se refiere a un dispositivo que comprende una base que incluye un material separador de contaminantes en forma de depósitos discretos, que están configurados con el fin de ser expuestos, al menos en parte, al entorno atmosférico del dispositivo. El material separador de contaminantes se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en Zr, Ti, Nb, Ta, V y aleaciones de estos metales y puede contener, además, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Al, Y, La y tierras raras.

El documento US 6.544.665 describe un revestimiento de barrera térmica que comprende pequeñas cantidades de precipitados de alúmina dispersados a lo largo de los límites de grano y poros del revestimiento para oxidar impurezas de la adsorción que, de otro modo, permitirían o fomentarían la sinterización y el engrosamiento de los granos y el engrosamiento de los poros.

El documento WO-A-20051122300 describe una celda de SOFC, que comprende:

- un material de soporte metálico,
- una capa de ánodo activo que consiste en un buen catalizador de craqueo de hidrocarburos,
- una capa de electrolito,
- una capa de cátodo activo, y
- una capa de transición que consiste preferiblemente en una mezcla de LSM y una ferrita hacia colector de corriente eléctrica del cátodo, estando previstos medios para evitar la difusión entre el soporte metálico y el ánodo activo.

La patente de EE.UU. 6.099.985 se refiere a un ánodo de SOFC que se fabrica a partir de ceria que ha sido mezclada con un material de óxido de níquel-óxido de magnesio para estabilizar el níquel frente al engrosamiento durante el funcionamiento de la SOFC a alta temperatura.

A la vista de lo anterior, existe el deseo de reducir la cantidad de impurezas en los límites de grano y los sitios de electrodo reactivo con el fin de mejorar el rendimiento global del dispositivo.

#### Objeto de la invención

Era el objeto de la presente invención proporcionar una celda de óxido sólido con un rendimiento mejorado y una vida prolongada, y un procedimiento para producir la misma.

#### Breve descripción de la invención

La presente invención proporciona una celda de óxido sólido que comprende una capa de soporte, una primera capa

de electrodo, una capa de electrolito y una segunda capa de electrodo, en donde al menos una de las capas de electrodo comprende material de electrolito, un catalizador y partículas aglomeradas, seleccionadas del grupo que consiste en óxidos de metales alcalinos, óxidos de metales alcalinotérreos y óxidos de metales de transición, y en donde las partículas aglomeradas tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ , y un diámetro de poros entre 10 nm y 0,5  $\mu\text{m}$ .

La presente invención proporciona, además, una celda de óxido sólido que comprende una capa de soporte, una capa de ánodo, una capa de electrolito y una capa de cátodo, en donde la celda comprende, además, una capa de sumidero de impurezas entre la capa de soporte y la capa de ánodo y/o sobre la parte superior de la capa de cátodo, y en donde la capa de sumidero de impurezas comprende partículas aglomeradas, seleccionadas del grupo que consiste en óxidos de metales alcalinos, óxidos de metales alcalinotérreos y óxidos de metales de transición, y en donde las partículas aglomeradas tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ , y un diámetro de poros entre 10 nm y 0,5  $\mu\text{m}$ .

La presente invención proporciona, además, un método para producir la celda de óxido de sólido anterior, que comprende las etapas de:

- proporcionar una capa de soporte;
- aplicar una primera capa de electrodo sobre la capa de soporte;
- aplicar una capa de electrolito sobre la parte superior de dicha capa de electrodo;
- aplicar una segunda capa de electrodo sobre la parte superior de dicha capa de electrolito;
- sinterizar la estructura obtenida,

en donde al menos una de las primera y segunda capas de electrodo comprende partículas aglomeradas, seleccionadas del grupo que consiste en óxidos de metales alcalinos, óxidos de metales alcalinotérreos y óxidos de metales de transición, y en donde las partículas aglomeradas tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ , y un diámetro de poros entre 10 nm y 0,5  $\mu\text{m}$ .

La presente invención proporciona, además, un método para producir la celda de óxido sólido anterior, que comprende las etapas de:

- proporcionar una capa de soporte;
- opcionalmente, aplicar una capa de sumidero de impurezas sobre la capa de soporte;
- aplicar una primera capa de electrodo sobre la capa de soporte o sobre la capa de sumidero de impurezas;
- aplicar una capa de electrolito sobre la parte superior de dicha primera capa de electrodo;
- aplicar una segunda capa de electrodo sobre la parte superior de dicha capa de electrolito;
- opcionalmente, aplicar una capa de sumidero de impurezas sobre la parte superior de dicha segunda capa de electrodo y
- sinterizar la estructura obtenida,

en donde la celda producida comprende al menos una capa de sumidero de impurezas, y en donde dicha capa de sumidero de impurezas comprende material de electrolito, un catalizador y comprende partículas aglomeradas, seleccionadas del grupo que consiste en óxidos de metales alcalinos, óxidos de metales alcalinotérreos y óxidos de metales de transición, y en donde las partículas aglomeradas tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ , y un diámetro de poros entre 10 nm y 0,5  $\mu\text{m}$ .

Realizaciones preferidas se recogen en las reivindicaciones dependientes.

#### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra una celda soportada en el ánodo estándar y el principio operativo en el modo SOFC.  
 La Figura 2 ilustra una estructura sin tratar esquemática de un componente multicapas adecuado para uso en SOCs, que comprende un soporte de ánodo (AS – siglas en inglés), un ánodo (A) y un electrolito (E).

Las Figuras 3a y 3b son micrográficas SEM de un ánodo de Ni-YSZ que contiene impurezas de sílice. IM indica la fase de impurezas.

La Figura 3c es un XRD (diagrama de difracción de rayos X) del material ilustrado en las Figuras 3a y 3b.

5 La Figura 3d es un esquema de la distribución de impurezas próximas a la interfaz electrodo-electrolito después de ensayo durante 600 h. GB indica límites de grano.

La Figura 4 ilustra una estructura sin tratar de una realización de la presente invención, que comprende una capa de sumidero de impurezas (IS – siglas en inglés), un ánodo (A) y un electrolito (E).

La Figura 5 ilustra la micro-estructura sin tratar de la estructura multicapas según se obtiene en el Ejemplo 1, que comprende una capa de electrolito (E), un ánodo (A) y una capa de soporte en el ánodo (AS).

10 La Figura 6 ilustra una estructura multicapas con sumideros de impurezas en los lados del cátodo y del ánodo, que comprende una capa de sumidero de impurezas en el cátodo (CIS – siglas en inglés), una capa precursora del cátodo (CP – siglas en inglés), una capa de electrolito (E), un ánodo (A) y una capa de sumidero de impurezas en el ánodo (AIS – siglas en inglés).

15 La Figura 7 ilustra una estructura de una SOC de acuerdo con otra realización de la presente invención, que comprende una capa de sumidero de impurezas (IS), precursores de electrodos (EP – siglas en inglés) y un electrolito (E).

Descripción de la invención

20 La presente invención se refiere a una celda de óxido sólido que comprende una capa de soporte, una capa de ánodo, una capa de electrolito y una capa de cátodo, en donde al menos una de la capa de ánodo y de la capa de cátodo comprende material de electrolito, un catalizador y partículas aglomeradas seleccionadas del grupo que consiste en óxidos de metales alcalinos, óxidos de metales alcalinotérreos y óxidos de metales de transición, y en donde las partículas aglomeradas tienen un tamaño de  
25 partícula en el intervalo de 0,5 a 10 µm, y un diámetro de poros entre 10 nm y 0,5 µm.

Ventajosamente, la celda de óxido sólido comprende partículas aglomeradas que forman un sistema de adsorción avanzado que, durante la etapa de sinterización del componente y/o durante la operación de apilamiento de la celda, atrae y une cualesquiera impurezas indeseadas. El "sistema de adsorción" o "partículas de adsorción", tal como se  
30 utiliza en esta memoria, se refiere a las partículas aglomeradas comprendidas en la SOC. Dichas partículas aglomeradas funcionan como especies atrayentes de impurezas y, así, concentran las impurezas en la localización de dichas partículas aglomeradas en lugar de, por ejemplo, en los límites de grano, funcionando con ello como partículas "de adsorción" para cualesquiera impurezas.

35 Además de ello, cualesquiera fases de impurezas en las superficies son movilizadas ventajosamente con el fin de potenciar la difusión de las fases de impureza desde los límites de grano y los sitios de electrodo reactivo hacia dichas partículas de adsorción, es decir, las zonas en donde están localizadas las partículas aglomeradas, en donde las impurezas se unen e inmovilizan.

40 La Tabla 1 resume impurezas típicas y las cantidades a las que están habitualmente contenidas en materiales de partida de YSZ, NiO y LSM como ejemplos de materiales típicos que forman los electrodos.

Es muy ventajoso producir un aglomerado de depuración con una porosidad en el tamaño de nanómetros, ya que esto proporcionará fuerzas capilares que atraerán las impurezas inmovilizadas.

45

Tabla 1. Impurezas y concentraciones típicas en materiales para SOC's

Elemento	Concentración de impurezas (ppm en peso) en		
	YSZ	NiO	LSM
Li	0,1-3	< 0,05	0,18-1,6
Na	200-1000	< 1	10-35
Mg	0,4-5	< 0,5	1,5-10
Al	1,7-15	-3,4	3-25
Si	10-20	12	5-15
K	0,25-3,1	< 1	1-20

Ca	0,75-11	-1,6	80-2000
Ti	2-12	< 0,5	0,8-3
Cr	0,2-4	-10	20-180
Fe	5-50	-23	35-430
Co	< 0,5	< 0,5	3,5-40
Cu	0,75-5	-1,2	4,5-20
Zn	0,5-2,5	-5,5	
Mo	< 0,5		
Sn	< 0,5		
Ba	0-2		3-1300
Pb	0-2,3	< 0,05	0,2-3

SOFC's soportados en el ánodo se fabrican típicamente co-sinterizando el soporte del ánodo (AS) de NiO-YSZ junto con el ánodo (A) de NiO-YSZ electroquímicamente activo y un electrolito (E) de YSZ. La estructura multicapas, tal como se muestra en la Figura 2, se puede producir, por ejemplo, colando en cinta la capa de soporte del ánodo, seguido de deposición de las capas A y E, por ejemplo mediante pintura por pulverización. El cátodo (no mostrado en la Figura 2) también puede ser depositado mediante pintura por pulverización, tal como se discute en Christiansen, N.; Kristensen, S.; Holm-Larsen, H.; Larsen, P.H.; Mogensen, M.; Hendriksen, P.V.; Linderoth, S., Status of the SOFC development a Haldor Topsøe/Risø. En: Proceedings. 8. International symposium on solid oxide fuel cells (SOFC VIII); Electrochemical Society 203; Meeting, Paris (FR), 27 de abril - 2 de mayo de 2003. Singhal, S.C.; Dokiya, M. (comps.), (Electrochemical Society, Pennington, NJ, 2003), págs. 105-112.

La parte en despiece, Figura 2B, ilustra las partículas de NiO (oscuras), partículas de YSZ (claras) en las diversas capas en el estado sin tratar, es decir, antes de la sinterización. Durante el proceso de sinterización, las impurezas contenidas en los materiales brutos ayudan ventajosamente al crecimiento del grano y a la eliminación de poros proporcionando una fase líquida que aumenta la tasa de difusión de los elementos en las capas respectivas. El proceso de sinterización se puede potenciar adicionalmente mediante la adición de aditivos de sinterización, p. ej. óxidos de metales de transición. Debe señalarse que una capa inicial de impurezas estará casi siempre presente en la superficie de las partículas y que, además, las impurezas se segregarán hacia la superficie durante la etapa de sinterización.

Las impurezas también se pueden introducir durante el funcionamiento u otra manipulación del dispositivo, ya que la solubilidad en los materiales componentes y en la fase de vidrio varía con la temperatura. Las impurezas también se introducirán en las interfaces, debido a los componentes de los gases (aire, combustible, etc.) implicados en el funcionamiento del sistema. Las impurezas se pueden transportar adicionalmente en la fase gaseosa desde otros componentes del sistema, p. ej. desde la interconexión que conecta a las celdas.

La micro-estructura sin tratar ilustrada en la Figura 2B está diseñada de modo que el electrolito durante la sinterización se densifica hasta preferiblemente más del 96% de la densidad teórica para asegurar una estanqueidad a los gases, mientras que las capas de ánodo y de soporte del ánodo tendrán una porosidad en el orden de preferiblemente 15-20% después de la sinterización (después de la reducción del NiO en Ni, la porosidad estará típicamente en el intervalo de 30-40%). Algunas de las impurezas en el electrolito se difundirán, durante el crecimiento del grano y la eliminación de los poros, a superficies a lo largo de los límites de grano (GB).

En el lado del ánodo, estas impurezas se combinarán con impurezas procedentes del ánodo y, en cierta medida, bloquearán los sitios reactivos tal como se ilustran en las micrografías SEM de las Figuras 3a) y 3b) de un ánodo de Ni-YSZ de SOFC que contiene impurezas de sílice. El EDS de la Figura 3c) muestra que al menos partes de las impurezas contienen Si. La Figura 3d) es un esquema de la distribución de las impurezas (IM) próximas a la interfaz electro-electrolito después de ensayo durante 600 h (véase, por ejemplo, Liu et al., Solid state ionic, 161, (2003)).

A partir de la Figura 3a) es evidente que el acceso de gas combustible a las tres zonas de límites de fase (TPB) está restringido debido a las impurezas, y esto determinará, inevitablemente, una limitación significativa en el rendimiento electroquímico del ánodo. La situación es similar en el lado del cátodo. Tal como se reconoce por parte de la presente invención, la separación de las fases de impurezas potenciará, por consiguiente, el rendimiento eléctrico de este tipo de componentes. Es ventajoso no solamente separar impurezas de las TPB, sino también de los límites de grano para

aumentar la conductividad iónica, tal como se consigue en la presente invención.

De manera ideal, las impurezas (junto con los auxiliares de sinterización deliberadamente añadidos) ayudan inicialmente a la sinterización y luego son subsiguientemente separadas de las zonas críticas en donde podrían provocar una disminución del rendimiento del dispositivo (es decir, los GB y TPB). Así, la preparación del dispositivo tal como se conoce en la técnica anterior no se ve negativamente influenciada, dado que aditivos tales como auxiliares de sinterización pueden ser utilizados sin limitaciones adicionales. Sin embargo, la vida del dispositivo se ve grandemente mejorada, dado que se neutralizan estos aditivos que, de manera desventajosa, representan impurezas que reducen el rendimiento del dispositivo.

En una realización preferida, las partículas que atraen a las impurezas comprenden un óxido seleccionado del grupo que consiste en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ , y mezclas de los mismos. Dichas partículas son, además de ello, preferiblemente partículas mesoporosas aglomeradas. Alternativamente, las partículas pueden formar partículas aglomeradas no porosas.

Se prefiere adicionalmente que en la celda de óxido sólido de la presente invención el material del electrolito se seleccione del grupo que consiste en zirconia impurificada, ceria impurificada, galatos impurificados y electrolitos conductores de protones.

En otra realización, la presente invención se refiere a una celda de óxido sólido que comprende una capa de soporte, una capa de ánodo, una capa de electrolito y una capa de cátodo, en donde la celda comprende, además, una capa de sumidero de impurezas entre la capa de soporte y la capa de ánodo y/o en la parte superior de la capa de cátodo, y en donde la capa de sumidero de impurezas comprende partículas aglomeradas, seleccionadas del grupo que consiste en óxidos de metales alcalinos, óxidos de metales alcalinotérreos y óxidos de metales de transición, y en donde las partículas aglomeradas tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ , y un diámetro de poros entre 10 nm y 0,5  $\mu\text{m}$ .

Preferiblemente, las partículas en la capa del sumidero de impurezas comprenden un óxido seleccionado del grupo que consiste en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ , y mezclas de los mismos. Se prefiere también que la capa de sumidero de impurezas comprenda un material de electrolito seleccionado del grupo que consiste en zirconia impurificada, ceria impurificada, galatos impurificados y electrolitos conductores de protones.

Las partículas aglomeradas están preferiblemente presentes en una cantidad de 1 a 50% en volumen, más preferiblemente de 5 a 30% en volumen y, lo más preferiblemente, de 10 a 20% en volumen, basado en el volumen total de la composición respectiva que forma la capa.

El principio de la invención se ilustra adicionalmente en la Figura 4, que muestra una figura esquemática de la estructura sin tratar de dicha realización de la presente invención. El componente multicapas consiste en un soporte de ánodo (no mostrado en la parte en despiece), una capa de sumidero de impurezas (IS), un ánodo (A) y un electrolito (E). La capa de sumidero de impurezas (IS) consiste en tres fases, NiO (mostrada en gris oscuro), YSZ (gris claro) y partículas aglomeradas (sombreadas) que atraerán a las fases de impurezas mediante la acción capilar, así como por su afinidad química hacia las fases de impurezas (es decir, las partículas actúan como un sumidero  $\Delta\text{G}$ ).

Las partículas en la capa de ánodo (A) están preferiblemente revestidas con un agente fundente que moviliza las fases de impurezas que, además de ello, puede ser preferiblemente el caso para la capa de electrolito (E). El revestimiento puede incluir preferiblemente, de forma adicional, un agente de sinterización. Dependiendo de la movilidad inherente de las fases de impurezas, se puede omitir el agente fundente arriba mencionado (ilustrado en la Figura 4 por una línea negra gruesa alrededor de las partículas). Durante el proceso de sinterización, las fases de impurezas se difundirán hacia las partículas de adsorción en donde reaccionarán y formarán fases estables.

Materiales adecuados en calidad de los movilizadores anteriores incluyen óxidos de metales alcalinos, alcalinotérreos, óxidos de metales de transición y/o  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Estos materiales se pueden añadir en forma de óxidos binarios, pero también pueden ser relevantes otras formas, p. ej.  $\text{SrCO}_3$ . Más preferidas son  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{VO}_x$ . Las adiciones se pueden realizar utilizando sales de metales tales como  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaCH}_3\text{CO}_2$ .

Las partículas aglomeradas pueden estar presentes ya sea en capas (tal como se ilustra en la Figura 4) o en forma de partículas discretas en la capa de electrodo y/o de soporte. Las partículas aglomeradas pueden también sustituir parcial o totalmente a partículas de zirconia parcial o totalmente impurificada presentes en la o las capas de soporte. Materiales adecuados incluyen generalmente composiciones que formarán fases cristalinas en la reacción con los elementos de las impurezas que tengan una energía de Gibbs de formación menor que las fases de impurezas solas.

Tal como resulta evidente de la Tabla 1 anterior, una de las impurezas más destacadas contenida en los materiales utilizados para SOC's es SiO<sub>2</sub>. Los compuestos siguientes son partículas aglomeradas preferidas adecuadas como materiales de adsorción para SiO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, óxidos de metales alcalinotérreos (MgO, CaO), zirconatos alcalinotérreos (CaZrO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub> y BaZrO<sub>3</sub>) y zirconia impurificada con Mg y Ca. La Tabla 2 resume materiales de adsorción de SiO<sub>2</sub> adecuados y los productos de reacción resultantes.

Tabla 2. Productos de reacción entre diferentes materiales de adsorción de SiO<sub>2</sub> y el ánodo de la SOC que contiene NiO, ZrO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> (al 0,01% en peso) a 1200°C.

Adsorción de SiO <sub>2</sub>	Producto de reacción
MgO	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
CaO	Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , CaSiO <sub>3</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MgO	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CaO	Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , CaSiO <sub>3</sub> , CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>
CaZrO <sub>3</sub>	Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , CaSiO <sub>3</sub>
SrZrO <sub>3</sub>	SrSiO <sub>3</sub> , Sr <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , Sr <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>
BaZrO <sub>3</sub>	BaSiO <sub>3</sub> , Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>

Las partículas tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 0,5 a 10 µm, y tienen un diámetro de poros medio entre 10 nm y 0,5 µm. Estas partículas se pueden fabricar, por ejemplo, mediante aglomeración de polvos finos en suspensiones, seguido de separación por centrifugación.

Antes de la aglomeración, también se pueden incluir en las suspensiones materiales de carga tales como grafito, carbón vegetal, almidón natural o esferas de PMMA. Un método de fabricación alternativo es el secado por pulverización de suspensiones. Los polvos se tratan térmicamente después de la separación para eliminar cualesquiera componentes orgánicos y consolidar la meso-estructura o nano-estructura de las partículas antes de la incorporación de las partículas aglomeradas a los dispositivos electroquímicos.

En la Figura 6 se ilustra una celda de óxido sólido que comprende una capa de sumidero de impurezas (IS) en el lado del ánodo (A) y el lado del cátodo (ilustrado como un precursor de cátodo CP en la Figura 6). La capa de sumidero de impurezas en el lado del cátodo actúa también como una capa precursora del cátodo después de la sinterización en la que está impregnado un electrocatalizador del cátodo.

En la Figura 7 se ilustra una celda simétrica en la que se añaden movilizadores a las dos capas de precursores de electrodos así como al electrolito. Partículas de adsorción se añaden a las capas de sumidero de impurezas en las dos caras de la celda, tal como se ilustra con las líneas negras alrededor de las partículas revestidas.

Dependiendo de los requisitos y del grosor de cada una de las capas, la celda ilustrada puede ser una celda auto-soportada, o puede comprender un soporte (no mostrado en la Figura 7) en cualquiera de sus caras, por ejemplo un soporte de Ni/YSZ o un soporte de metal.

La presente invención se refiere, además, a un método para producir la celda de óxido sólido anterior, que comprende las etapas de:

- proporcionar una capa de soporte;
- aplicar una primera capa de electrodo sobre la capa de soporte;
- aplicar una capa de electrolito sobre la parte superior de dicha primera capa de electrodo;
- aplicar una segunda capa de electrodo sobre la parte superior de dicha capa de electrolito;
- sinterizar la estructura obtenida,



en donde al menos una de las primera y segunda capas de electrodo comprende partículas aglomeradas, seleccionadas del grupo que consiste en óxidos de metales alcalinos, óxidos de metales alcalinotérreos y óxidos de metales de transición, y

5 en donde las partículas aglomeradas tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ , y un diámetro de poros entre 10 nm y 0,5  $\mu\text{m}$ .

Además de ello, en el caso de que la celda de óxido sólido comprenda una capa de sumidero de impurezas según se describe arriba, la presente invención proporciona un método para producir la celda de óxido sólido, que comprende las etapas de:

- proporcionar una capa de soporte;
- opcionalmente, aplicar una capa de sumidero de impurezas sobre la capa de soporte;
- aplicar una primera capa de electrodo sobre la capa de soporte o sobre la capa de sumidero de impurezas;
- 15 - aplicar una capa de electrolito sobre la parte superior de dicha primera capa de electrodo;
- aplicar una segunda capa de electrodo sobre la parte superior de dicha capa de electrolito;
- opcionalmente, aplicar una capa de sumidero de impurezas sobre la parte superior de dicha segunda capa de electrodo; y
- sinterizar la estructura obtenida,

20 en donde la celda producida comprende al menos una capa de sumidero de impurezas, y en donde dicha capa de sumidero de impurezas comprende material de electrolito, un catalizador y comprende partículas aglomeradas, seleccionadas del grupo que consiste en óxidos de metales alcalinos, óxidos de metales alcalinotérreos y óxidos de metales de transición y,

25 en donde las partículas aglomeradas tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ , y un diámetro de poros entre 10 nm y 0,5  $\mu\text{m}$ .

Preferiblemente, el primer electrodo es un ánodo y el segundo electrodo es un cátodo. También se prefiere que el primer electrodo sea un cátodo y el segundo electrodo sea un ánodo.

30 La adaptación de las propiedades de la fase de impurezas se consigue preferiblemente mediante el uso de a) aditivos adecuados y/o b) por modificación de la atmósfera. Esto resulta en una movilidad potenciada debido a una baja viscosidad y a una tensión superficial, así como a una afinidad química incrementada de la fase de impurezas por estructuras de adsorción especiales que constituyen una parte en volumen minoritaria de la capa de electrodo o de soporte. Las fases de impurezas indeseadas se acumularán, en gran medida, en estas estructuras de adsorción, en donde reaccionarán y se unirán químicamente. Los materiales utilizados como partículas aglomeradas tienen una fuerte afinidad por los elementos presentes en las fases de impurezas. Preferiblemente, las partículas son partículas/aglomerados nanoporosos con el fin de facilitar también la absorción del vidrio por la acción capilar.

40 Un modo preferido de controlar la atmósfera consiste en la movilización y separación de impurezas durante el tratamiento térmico en atmósferas con una elevada concentración en  $\text{H}_2\text{O}$  mediante la formación de fases hidróxido volátiles. Preferiblemente, la atmósfera durante la etapa de sinterización tiene una humedad relativa de al menos 30%, más preferiblemente de al menos 50% e incluso más preferiblemente de al menos 60%.

45 La etapa de sinterización se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas de 900 a 1300°C.

Ventajosamente, la celda de óxido sólido de la presente invención tiene una vida prolongada y un rendimiento incrementado debido a un nuevo sistema de adsorción que separa impurezas de los sitios electroquímicamente activos de la celda.

50 El método de la presente invención resulta, ventajosamente, en la movilización y separación de impurezas de los límites de granos y sitios de electrodos reactivos (límites de tres fases) en dispositivos electroquímicos en estado sólido de una manera sencilla y muy eficaz, haciendo al procedimiento más económico, al tiempo que permitiendo una SOC mejorada en comparación con las SOC's de la técnica anterior.

55 Las estructuras multicapas de la presente invención son particularmente adecuadas para uso en celdas de óxido

sólido (SOC's), celdas de purificación de gas de combustión electroquímicas y membranas para la separación de oxígeno o hidrógeno.

5 La presente invención se ilustrará ahora mediante ejemplos específicos. Sin embargo, no se pretende limitar la invención a los mismos.

### Ejemplos

10 Ejemplo 1 (sin añadir agente de movilización)

Se formó una celda de combustible de óxido sólido con una capa de sumidero de impurezas entre el ánodo y el soporte del ánodo. Esta estructura multicapas se ilustra en la Figura 5.

15 La primera etapa era la fabricación de cuatro cintas: una cinta de soporte del ánodo (AS), una cinta del sumidero de impurezas (IS), una cinta del ánodo (A) y una cinta del electrolito (E). Se fabricaron suspensiones para la colada en cinta por medio de molienda con bolas de polvos con polivinil-pirrolidona (PVP), polivinil-butiral (PVB) y EtOH + MEK en calidad de aditivos. Las suspensiones se colaron en cinta utilizando un sistema de doble rasqueta, y subsiguientemente las cintas se secaron.

20 Capa AS: La suspensión comprendía 45% en volumen de zirconia estabilizada con ytria (YSZ) y aproximadamente 55% en volumen de polvo de NiO. El espesor sin tratar de la capa colada en cinta estaba en el intervalo de 400  $\mu\text{m}$ . La porosidad de esta capa estaba en el intervalo de 30% después de sinterización y reducción.

25 Capa IS: La suspensión comprendía 20% en volumen de partículas de  $\text{SrZrO}_3$  porosas (el tamaño medio de partícula era alrededor de 4 micrómetros, con un tamaño medio de poros de 70 nm), 25% en volumen de zirconia estabilizada con ytria (YSZ) y aproximadamente 55% en volumen de polvo de NiO. El espesor sin tratar de la capa colada en cinta estaba en el intervalo de 25  $\mu\text{m}$ . La porosidad de esta capa estaba en el intervalo de 30% después de sinterización y reducción.

30 Capa A: La suspensión comprendía zirconia estabilizada con escandia-ytria (SYSZ) y aproximadamente 60% en volumen de polvo de NiO. El espesor sin tratar de la capa colada en cinta era de aproximadamente 25  $\mu\text{m}$ . La porosidad de esta capa era de aproximadamente 25% después de sinterización y reducción.

35 Capa E: La suspensión comprendía zirconia estabilizada con escandia-ytria (SYSZ) y el espesor sin tratar de la capa colada en cinta era de aproximadamente 15  $\mu\text{m}$ .

En la segunda etapa, las cintas se estratificaron en el orden de AS-IS-A-E empleando rodillos caldeados en un sistema de doble rodillo. La temperatura era de aproximadamente 140°C y la presión era de aproximadamente 1 bar.

40 En la cuarta etapa, las cintas estratificadas se cortaron a las formas deseadas. Esto se realizó mediante troquelado con cuchillas, dando como resultado áreas de 12x12  $\text{cm}^2$  después de la sinterización.

45 En la quinta etapa se sinterizó la mitad de la celda. La mitad de la celda se colocó en un horno y se sinterizó a aproximadamente 1300°C y se dejó durante aproximadamente 12 horas antes de enfriar hasta la temperatura ambiente.

50 En la sexta etapa, un cátodo se depositó sobre la mitad de la celda sinterizada mediante serigrafiado una tinta que comprendía una mezcla en relación ponderal 1:1 de  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_{3-\delta}$  y SYSZ sobre la superficie de la capa de electrolito (E). El espesor de la capa impresa era de 30  $\mu\text{m}$  antes de la sinterización.

La séptima etapa era la sinterización de la celda en un horno a aproximadamente 1100°C durante 2 horas antes de enfriar hasta la temperatura ambiente.

Ejemplo 2 (incluido un agente de movilización en el electrolito y el ánodo)

55 Se obtuvo una celda de óxido sólido con una capa de sumidero de impurezas entre el ánodo y el soporte del ánodo y

con  $K_2O$  añadido a las suspensiones de electrolito y ánodo en calidad de un agente de movilización. Esta estructura multicapas se ilustra en la Figura 4.

5 La primera etapa era la fabricación de cuatro cintas: una cinta de soporte del ánodo (AS), una cinta de sumidero de impurezas (IS), una cinta del ánodo (A) y una cinta del electrolito (E) según se describe en el Ejemplo 1.

10 Capa AS: La suspensión comprendía 45% en volumen de zirconia estabilizada con ytria (YSZ) y aproximadamente 55% en volumen de polvo de NiO. El espesor sin tratar de la capa colada en cinta estaba en el intervalo de 400  $\mu m$ . La porosidad de esta capa estaba en el intervalo de 30% después de sinterización y reducción.

15 Capa IS: La suspensión comprendía 15% en volumen de partículas de  $CaZrO_3$  porosas (el tamaño medio de partícula es inferior a 6 micrómetros con un tamaño de poros medio de 60 nm), 30% en volumen de zirconia estabilizada con ytria (YSZ) y aproximadamente 55% en volumen de polvo de NiO. El espesor sin tratar de la capa colada en cinta estaba en el intervalo de 30  $\mu m$ . La porosidad de esta capa estaba en el intervalo de 30% después de sinterización y reducción.

20 Capa A: La suspensión comprendía 40% en volumen de zirconia estabilizada con escandia-ytria (SYSZ), aproximadamente 60% en volumen de polvo de NiO y 0,1% en volumen de  $K_2O$ . El espesor sin tratar de la capa colada en cinta era de aproximadamente 25  $\mu m$ . La porosidad de esta capa era de aproximadamente 25% después de sinterización y reducción.

25 Capa E: La suspensión comprendía zirconia estabilizada con escandia-ytria (SYSZ) y 0,05% en volumen de  $K_2O$ . El espesor sin tratar de la capa colada en cinta era de aproximadamente 15  $\mu m$ .

En la segunda etapa, las cintas se estratificaron en el orden de AS-IS-A-E empleando rodillos caldeados en un sistema de doble rodillo. La temperatura era de aproximadamente 140°C y la presión era de aproximadamente 1 bar.

30 En la cuarta etapa, las cintas estratificadas se cortaron a las formas deseadas. Esto se realizó mediante troquelado con cuchillas, dando como resultado áreas de 12x12  $cm^2$  después de la sinterización.

En la quinta etapa, se sinterizó la mitad de la celda. La mitad de la celda se colocó en un horno y se sinterizó a aproximadamente 1300°C y se dejó durante aproximadamente 8 horas antes de enfriar hasta la temperatura ambiente.

35 En la sexta etapa, un cátodo se depositó sobre la mitad de la celda sinterizada mediante serigrafiado una tinta que comprendía una mezcla en relación ponderal 1:1 de  $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_{3-\delta}$  y SYSZ sobre la superficie de la capa de electrolito (E). El espesor de la capa impresa era de 30  $\mu m$  antes de la sinterización.

40 La séptima etapa era la sinterización de la celda en un horno a aproximadamente 1100°C durante 2 horas antes de enfriar hasta la temperatura ambiente.

Ejemplo 3 (incluida una capa barrera de ceria)

45 Se obtuvo una celda de combustible de óxido sólido con una capa de sumidero de impurezas entre el ánodo y el soporte del ánodo y con  $K_2O$  añadido a las suspensiones de electrolito y ánodo en calidad de un agente de movilización.

50 La primera etapa era la fabricación de cuatro cintas: una cinta de soporte del ánodo (AS), una cinta del sumidero de impurezas (IS), una cinta del ánodo (A) y una cinta del electrolito (E). Las suspensiones para la colada en cinta se fabricaron y colaron según se describe en el Ejemplo 1.

Capa AS: La suspensión comprendía 45% en volumen de zirconia estabilizada con ytria (YSZ) y aproximadamente 55% en volumen de polvo de NiO. El espesor sin tratar de la capa colada en cinta estaba en el intervalo de 400  $\mu m$ . La porosidad de esta capa estaba en el intervalo de 30% después de sinterización y reducción.

55 Capa IS: La suspensión comprendía 15% en volumen partículas de  $CaZrO_3$  porosas (el tamaño medio de partícula es alrededor de 6 micrómetros con un tamaño de poros medio de 60 nm), 30% en volumen de zirconia estabilizada con

ytria (YSZ) y aproximadamente 55% en volumen de polvo de NiO. El espesor sin tratar de la capa colada en cinta estaba en el intervalo de 30  $\mu\text{m}$ . La porosidad de esta capa estaba en el intervalo de 30% después de sinterización y reducción.

5 Capa A: La suspensión comprendía 40% en volumen de zirconia estabilizada con escandia-ytria (SYSZ), aproximadamente 60% en volumen de polvo de NiO y 0,1% en volumen de  $\text{K}_2\text{O}$ . El espesor sin tratar de la capa colada en cinta era de aproximadamente 25  $\mu\text{m}$ . La porosidad de esta capa era de aproximadamente 25% después de sinterización y reducción.

10 Capa E: La suspensión comprendía zirconia estabilizada con escandia-ytria (SYSZ) y 0,05% en volumen de  $\text{K}_2\text{O}$ . El espesor sin tratar de la capa colada en cinta era de aproximadamente 15  $\mu\text{m}$ .

En la segunda etapa, las cintas se estratificaron en el orden de AS-IS-A-E empleando rodillos caldeados en un sistema de doble rodillo. La temperatura era de aproximadamente 140°C y la presión era de aproximadamente 1 bar.

15 En la tercera etapa se depositó una capa de barrera sobre la cara del electrolito de las cintas estratificadas mediante pintura por pulverización de una suspensión de CGO. El espesor de la capa pintada por pulverización era de 3  $\mu\text{m}$  antes de la sinterización.

20 En la cuarta etapa, las cintas estratificadas se cortaron a las formas deseadas. Esto se realizó mediante troquelado con cuchillas, dando como resultado áreas de 12x12  $\text{cm}^2$  después de la sinterización.

En la quinta etapa, se sinterizó la mitad de la celda. La mitad de la celda se colocó en un horno y se sinterizó a aproximadamente 1300°C y se dejó durante aproximadamente 8 horas antes de enfriar hasta la temperatura ambiente.

25 En la sexta etapa, un cátodo se depositó sobre la mitad de la celda sinterizada mediante serigrafiado una tinta que comprendía una mezcla en relación ponderal 1:1 de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  y CGO sobre la superficie de la capa de electrolito (E). El espesor de la capa impresa era de 30  $\mu\text{m}$  antes de la sinterización.

30 La séptima etapa era la sinterización de la celda en un horno a aproximadamente 900°C durante 2 horas antes de enfriar hasta la temperatura ambiente.

#### Ejemplo 4

35 Se fabricó una celda tal como se esboza anteriormente para el Ejemplo 2, pero se omitió la adición de  $\text{K}_2\text{O}$  a la capa de electrolito.

#### Ejemplo 5 (movilización por parte de $\text{H}_2\text{O}$ )

40 Se fabricó una celda tal como se esboza anteriormente para el Ejemplo 2, para las etapas una a cuatro, pero sin la adición de  $\text{K}_2\text{O}$  a las capas de ánodo y de electrolito.

En la quinta etapa, se sinterizó la mitad de la celda. La mitad de la celda se colocó en un horno y se sinterizó a aproximadamente 1350°C en una atmósfera que contenía aire con 25% de  $\text{H}_2\text{O}$ . El tiempo de parada a la temperatura máxima era de aproximadamente 9 horas antes de enfriar a la temperatura ambiente.

45 En la sexta etapa, un cátodo se depositó sobre la mitad de la celda sinterizada mediante serigrafiado una tinta que comprendía una mezcla en relación ponderal 1:1 de  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_{3-\delta}$  y  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ , CGO, sobre la superficie de la capa de electrolito (E). El espesor de la capa impresa era de 30  $\mu\text{m}$  antes de la sinterización.

50 La séptima etapa era la sinterización de la celda en un horno a aproximadamente 1100°C durante 2 horas antes de enfriar hasta la temperatura ambiente con el fin de obtener la celda final

#### Ejemplo 6

55 Se obtuvo una celda de combustible de óxido sólido con una capa del sumidero de impurezas entre el ánodo y el

soporte del ánodo. Además, una capa de precursor del cátodo de SYSZ y una capa de sumidero de impurezas se añadieron a la parte superior de la capa de electrolito. Na<sub>2</sub>O se añadió a las suspensiones para la capa de precursor del cátodo, las capas de electrolito y de ánodo en calidad de agente de movilización. Esta estructura se ilustra en la Figura 6.

5

La primera etapa era la fabricación de seis cintas: una cinta de soporte del ánodo (AS), una cinta del sumidero de impurezas del ánodo (AIS – siglas en inglés), una cinta del ánodo (A), una cinta del electrolito (E), una cinta del precursor del cátodo (CP) y una cinta del sumidero de impurezas del cátodo (CIS – siglas en inglés). Las suspensiones para la colada en cinta se fabricaron y colaron según se describe en el Ejemplo 1.

10

Capa AS: La suspensión comprendía 45% en volumen de zirconia estabilizada con ytria (YSZ) y aproximadamente 55% en volumen de polvo de NiO. El espesor sin tratar de la capa colada en cinta estaba en el intervalo de 400 µm. La porosidad de esta capa estaba en el intervalo de 30% después de sinterización y reducción.

15

Capa AIS: La suspensión comprendía 15% en volumen de partículas de CaZrO<sub>3</sub> porosas (el tamaño medio de partícula era alrededor de 6 micrómetros con un tamaño de poros medio de 40 nm), 30% en volumen de zirconia estabilizada con ytria (YSZ) y aproximadamente 55% en volumen de polvo de NiO. El espesor sin tratar de la capa colada en cinta estaba en el intervalo de 30 µm. La porosidad de esta capa estaba en el intervalo de 30% después de sinterización y reducción.

20

Capa A: La suspensión comprendía 40% en volumen de zirconia estabilizada con escandia-ytria (SYSZ), aproximadamente 60% en volumen de polvo de NiO y 0,1% en volumen de Na<sub>2</sub>O. El espesor sin tratar de la capa colada en cinta era de aproximadamente 25 µm. La porosidad de esta capa era de aproximadamente 25% después de sinterización y reducción.

25

Capa E: La suspensión comprendía zirconia estabilizada con escandia-ytria (SYSZ) y 0,05% en volumen de Na<sub>2</sub>O. El espesor sin tratar de la capa colada en cinta era de aproximadamente 15 µm.

30

Capa CP: La suspensión comprendía zirconia estabilizada con escandia e ytria (SYSZ) y 0,1% en volumen de Na<sub>2</sub>O. El espesor sin tratar de la capa colada en cinta era de aproximadamente 25 µm. La porosidad de esta capa se encontraba en el intervalo del 40% después de sinterización y reducción.

35

Capa CIS: La suspensión comprendía 20% en volumen de partículas de CaZrO<sub>3</sub> porosas (el tamaño medio de partícula era alrededor de 6 micrómetros con un tamaño de poros medio de 60 nm) y 80% en volumen de zirconia estabilizada con ytria (YSZ). El espesor sin tratar de la capa colada en cinta estaba en el intervalo de 25 µm. La porosidad de esta capa estaba en el intervalo de 40% después de sinterización y reducción.

40

En la segunda etapa, las cintas se estratificaron en el orden de AS-AIS-A-E-CP-CIS empleando rodillos caldeados en un sistema de doble rodillo. La temperatura era de aproximadamente 140°C y la presión era de aproximadamente 1 bar.

En la cuarta etapa, las cintas estratificadas se cortaron a las formas deseadas. Esto se realizó mediante troquelado con cuchillas, dando como resultado áreas de 12x12 cm<sup>2</sup> después de la sinterización.

45

En la quinta etapa, se sinterizó la mitad de la celda. La mitad de la celda se colocó en un horno y se sinterizó a aproximadamente 1300°C y se dejó durante aproximadamente 12 horas antes de enfriar hasta la temperatura ambiente.

50

La sexta etapa es la impregnación del cátodo. Una disolución en nitrato de La, Sr y Mn se infiltra en vacío en las estructuras porosas (CP y CIS). La infiltración se realiza seis veces con una etapa de calentamiento intermedio para la descomposición de los nitratos. La composición resultante del cátodo de perovskita impregnado era: (La<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>)<sub>0,95</sub>MnO<sub>3-δ</sub>.

55

#### Ejemplo 7

Se obtuvo una celda tal como se esboza en el Ejemplo 6, excepto que en la etapa 2 se empleó la serigrafía en lugar de

la colada en cinta.

#### Ejemplo 8

5 Se obtuvo una celda de combustible de óxido sólido simétrica que comprendía cinco capas: una capa del sumidero de impurezas (IS) – una capa de precursor del electrodo (EP) – una capa de electrolito (E) – una capa de impregnación del electrodo (EP) – una capa del sumidero de impurezas (IS).  $B_2O_3$  se añadió a las suspensiones de precursor del electrodo y  $K_2O$  se añadió a la suspensión del electrolito en calidad de agentes de movilización. La celda de este ejemplo se ilustra en la Figura 7.

10 La primera etapa era la fabricación de tres cintas: una cinta del sumidero de impurezas (IS), una cinta del precursor del electrodo (EP) y una cinta del electrolito (E). Las suspensiones para la colada en cinta se fabricaron y colaron según se describe en el Ejemplo 1.

15 Capa IS: La suspensión comprendía 25% en volumen de partículas de  $SrZrO_3$  porosas (el tamaño medio de partícula es alrededor de 6 micrómetros con un tamaño de poros medio de 60 nm), 75% en volumen de zirconia estabilizada con magnesia (MgSZ). El espesor sin tratar de la capa colada en cinta estaba en el intervalo de 30  $\mu m$ . La porosidad de esta capa estaba en el intervalo de 40% después de sinterización y reducción.

20 Capa EP: La suspensión comprendía zirconia estabilizada con escandia-ytria (SYSZ) y 0,05% en volumen de  $B_2O_3$ . El espesor sin tratar de la capa colada en cinta era de aproximadamente 25  $\mu m$ . La porosidad de esta capa estaba en el intervalo de 35% después de sinterización y reducción.

25 Capa E: La suspensión comprendía zirconia estabilizada con escandia-ytria (SYSZ) y 0,05% en volumen de  $K_2O$ . El espesor sin tratar de la capa colada en cinta era de aproximadamente 15  $\mu m$ .

En la segunda etapa, las cintas se estratificaron en el orden de IS-EP-E-EP-IS empleando rodillos caldeados en un sistema de doble rodillo. La temperatura era de aproximadamente 140°C y la presión era de aproximadamente 1 bar.

30 En la cuarta etapa, las cintas estratificadas se cortaron a las formas deseadas. Esto se realizó mediante troquelado con cuchillas, dando como resultado áreas de 12x12  $cm^2$  después de la sinterización.

35 En la quinta etapa, se sinterizó la mitad de la celda. La celda simétrica se colocó en un horno y se sinterizó a aproximadamente 1250°C y se dejó durante aproximadamente 12 horas antes de enfriar hasta la temperatura ambiente.

40 La sexta etapa era la impregnación del cátodo. Una disolución en nitrato de La, Sr y Mn se infiltró en vacío en la estructura porosa. La infiltración se realizó cuatro veces con una etapa de calentamiento intermedio para la descomposición de los nitratos. La composición resultante del cátodo de perovskita impregnado era:  $(La_{0,75}Sr_{0,25})_{0,95}MnO_{3-\delta}$ .

45 La séptima etapa era la impregnación del ánodo. Una disolución en nitrato de Ni se infiltró en vacío en la estructura porosa en la cara opuesta del cátodo. La infiltración se realizó siete veces con una etapa de calentamiento intermedio para la descomposición de los nitratos.

#### Ejemplo 9

50 Se formó una celda de combustible de óxido sólido con una capa del sumidero de impurezas entre el ánodo y el soporte del ánodo. La celda obtenida en este ejemplo se ilustra en la Figura 5.

55 La primera etapa era la fabricación de suspensiones: un soporte del ánodo (AS), un sumidero de impurezas (IS), un ánodo (A) y un electrolito (E). Se fabricaron suspensiones por medio de molinda con bolas de polvos con polivinil-pirrolidona (PVP), polivinil-butiral (PVB) y EtOH + MEK en calidad de aditivos. Después del control del tamaño de las partículas, las suspensiones de AS se colaron en cinta y después del secado, las suspensiones de IS, A y E se pintaron por pulverización sobre la capa de soporte del ánodo con un secado intermedio.

Capa AS: La suspensión comprendía 45% en volumen de zirconia estabilizada con ytria (YSZ) y aproximadamente 55% en volumen de polvo de NiO. El espesor sin tratar de la capa colada en cinta estaba en el intervalo de 400  $\mu\text{m}$ . La porosidad de esta capa estaba en el intervalo de 30% después de sinterización y reducción.

5 Capa IS: La suspensión comprendía 20% en volumen de partículas de  $\text{SrZrO}_3$  porosas (el tamaño medio de partícula es alrededor de 4 micrómetros con un tamaño de poros medio de 40 nm), 25% en volumen de zirconia estabilizada con ytria (YSZ) y aproximadamente 55% en volumen de polvo de NiO. El espesor sin tratar de la capa pintada por pulverización estaba en el intervalo de 25  $\mu\text{m}$ . La porosidad de esta capa estaba en el intervalo de 30% después de sinterización y reducción.

10

Capa A: La suspensión comprendía zirconia estabilizada con escandia-ytria (SYSZ) y aproximadamente 60% en volumen de polvo de NiO. El espesor sin tratar de la capa colada en cinta era de aproximadamente 25  $\mu\text{m}$ . La porosidad de esta capa era aproximadamente de 25% después de sinterización y reducción.

15

Capa E: La suspensión comprendía zirconia estabilizada con escandia-ytria (SYSZ) y el espesor sin tratar de la capa pintada por pulverización era de aproximadamente 15  $\mu\text{m}$ .

En la tercera etapa, las cintas pintadas por pulverización se cortaron a las formas deseadas. Esto se realizó mediante troquelado con cuchillas, dando como resultado áreas de  $12 \times 12 \text{ cm}^2$  después de la sinterización.

20

En la cuarta etapa se sinterizó la mitad de la celda. La mitad de la celda se colocó en un horno y se sinterizó a aproximadamente  $1300^\circ\text{C}$  y se dejó durante aproximadamente 12 horas antes de enfriar hasta la temperatura ambiente.

25

En la quinta etapa, un cátodo se depositó sobre la mitad de la celda sinterizada mediante serigrafiado de una tinta que comprendía una mezcla en relación ponderal 1:1 de  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_{3,8}$  y SYSZ sobre la superficie de la capa de electrolito (E). El espesor de la capa pintada era de 30  $\mu\text{m}$  antes de la sinterización.

30

La sexta etapa era la sinterización de la celda en un horno a aproximadamente  $1100^\circ\text{C}$  durante 2 horas antes de enfriar hasta la temperatura ambiente.

Ejemplo 10

35

Se obtuvo una celda tal como se esboza en el Ejemplo 6, pero una capa de soporte del ánodo (AS) se estratificó en una cara de la estructura simétrica, según se ilustra en la Figura 7.

Ejemplo 11

40

Se obtuvo una celda tal como se esboza en el Ejemplo 6 para las etapas una a cuatro, pero con una capa de soporte de metal (p. ej. basada en una aleación de FeCr) estratificada en una cara de la estructura simétrica, tal como se ilustra en la Figura 7.

45

En la quinta etapa se sinterizó la mitad de la celda. La celda se colocó en un horno y se sinterizó a aproximadamente  $1250^\circ\text{C}$  bajo condiciones reductoras y se dejó durante aproximadamente 6 horas antes de enfriar hasta la temperatura ambiente.

La celda se completó según se describe en el Ejemplo 6.

50

Ejemplo 12

Se obtuvo una celda tal como se esboza en el Ejemplo 1, pero se omitió la capa de IS y la zirconia estabilizada con Mg fue sustituida por YSZ en la capa de AS.

55

Ejemplo 13

Se obtuvo una celda tal como se esboza en el Ejemplo 1, pero se omitió la capa de IS y la zirconia estabilizada con Ca

fue sustituida por YSZ en la capa de AS.

Ejemplo 14

5 Se obtuvo una celda tal como se esboza en el Ejemplo 3, y partículas aglomeradas se añadieron a la capa A.

Ejemplo 15

10 Se obtuvo una celda tal como se esboza en el Ejemplo 6, y partículas aglomeradas se añadieron a las capas de precursor del electrodo.

Ejemplo 16

15 Se fabricó un dispositivo para la separación de gases adecuado para la separación de oxígeno a partir del aire y el suministro de oxígeno a algún procedimiento químico (p. ej. oxidación de CH<sub>4</sub>) a través de las siguientes etapas:

- 1) Fabricación de una estructura de tubo de soporte de MgO;
- 2) aplicación de una capa de catalizador muy delgada – 2 μm mediante pulverización en húmedo de una suspensión que contenía partículas de catalizador adecuadas (con contenido en Ni o Rh y MgO o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y partículas IS del tipo descrito en el Ejemplo 9;
- 20 3) aplicación de una capa de membrana de La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Fe<sub>0,8</sub>Ga<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> mediante revestimiento por inmersión del tubo en una suspensión estable que contenía partículas de un tamaño adecuado del material de membrana;
- 4) caldeo del tubo para densificar la membrana a 1250°C durante 4 horas;
- 5) aplicación de una capa de catalizador en la cara externa del tubo mediante pulverización en húmedo de una suspensión de un catalizador adecuado La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Fe<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub>, en que 20% en peso de partículas IS del tipo especificado en el Ejemplo 6 se añadieron a la suspensión.

Ejemplo 17

30 Se fabricó un dispositivo para la separación de gases adecuado para la separación de oxígeno a partir del aire y el suministro de oxígeno a algún procedimiento químico (p. ej. oxidación de CH<sub>4</sub>) a través de las siguientes etapas:

- 35 1) Fabricación de una placa de soporte mediante colada en cinta de una cinta de soporte de zirconia estabilizada con Mg (tal como se esboza en el Ejemplo 1). Se prepararon suspensiones para la colada en cinta mediante molienda con bolas de polvos con PVP, PVB y EtOH y MEK en calidad de aditivos. El espesor de la cinta era de aproximadamente 500 μm;
- 2) fabricación de una cinta con una capa delgada de catalizador – 15 μm, mediante colada en cinta de una suspensión que contenía partículas de catalizador adecuadas (que contenían Ni o Rh), zirconia estabilizada con Mg y partículas de IS del tipo según se describe en el Ejemplo 9;
- 40 3) fabricación de una cinta de membrana de Ce<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> con un grosor de 25 μm;
- 4) estratificación de las tres cintas descritas anteriormente tal como se esboza en el Ejemplo 1, utilizando rodillos calentados hasta 140°C;
- 5) troquelado de piezas del tamaño deseado mediante una cuchilla de troquelado;
- 6) caldeo de la pieza para densificar la membrana a 1300°C durante 4 horas;
- 7) aplicación de una capa de catalizador mediante serigrafía de una suspensión de un catalizador adecuado La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>CoO<sub>3</sub>, en que 20% en volumen de partículas de IS del tipo especificado en el Ejemplo 6 se añaden a la suspensión;
- 45 8) caldeo de la capa del cátodo a aproximadamente 1100°C durante 4 h y subsiguiente exposición a un gas húmedo (20% de H<sub>2</sub>O) aproximadamente a 1000°C durante 12 horas.

50 Ejemplo 18

Un dispositivo para la extracción de hidrógeno a partir de una mezcla de syngas se obtuvo mediante las siguientes etapas:

- 55 1) Fabricación de una “cinta de capa de impregnación” que contenía SrCe<sub>0,95</sub>Yb<sub>0,05</sub>O<sub>3</sub> precalcificada, un formador de poros (20% en volumen de grafito) y 20% en volumen de partículas de IS del tipo según el especificado en el Ejemplo



6. El espesor sin tratar era de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ ;
- 2) fabricación de una cinta de membrana de 20  $\mu\text{m}$  de  $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_3$ ;
- 3) estratificación de un sándwich de tres cintas – dos cintas de capa de impregnación emparedadas alrededor de la cinta de membrana;
- 5 5) corte al tamaño deseado mediante una cuchilla de troquelado;
- 6) caldeo a aproximadamente 1300°C durante 4 horas;
- 7) impregnación de partículas de catalizador en las capas de impregnación utilizando la infiltración en vacío de suspensiones de Pd o Pt coloidales; la impregnación se repitió 6 veces con calentamiento intermedio; y
- 8) tratamiento térmico del dispositivo a aproximadamente 950°C.

10

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Una celda de óxido sólido que comprende una capa de soporte, una primera capa de electrodo, una capa de electrolito y una segunda capa de electrodo, en donde al menos una de las capas de electrodo comprende un material de electrolito, un catalizador y partículas aglomeradas, seleccionadas del grupo que consiste en óxidos de metales alcalinos, óxidos de metales alcalinotérreos y óxidos de metales de transición, y en donde las partículas aglomeradas tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$  y un diámetro de poros entre 10 nm y 0,5  $\mu\text{m}$ .
- 10 2.- La celda de óxido sólido de la reivindicación 1, en donde el primer electrodo es un ánodo y el segundo electrodo es un cátodo.
- 3.- La celda de óxido sólido de la reivindicación 1, en donde el primer electrodo es un cátodo y el segundo electrodo es un ánodo.
- 15 4.- La celda de óxido sólido de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde las partículas aglomeradas comprenden un óxido seleccionado del grupo que consiste en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO, CaO,  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ , y mezclas de los mismos.
- 20 5.- La celda de óxido sólido de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el material del electrolito es un conductor de iones óxido, p. ej. seleccionado del grupo que consiste en zirconia impurificada, ceria impurificada, galatos impurificados y electrolitos cerámicos conductores de protones.
- 25 6.- Una celda de óxido sólido que comprende una capa de soporte, una capa de ánodo, una capa de electrolito y una capa de cátodo, en donde la celda comprende, además, una capa de sumidero de impurezas entre la capa de soporte y la capa de ánodo y/o sobre la parte superior de la capa de cátodo, en donde la capa de sumidero de impurezas comprende partículas aglomeradas seleccionadas del grupo que consiste en óxidos de metales alcalinos, óxidos de metales alcalinotérreos y óxidos de metales de transición, y en donde las partículas aglomeradas tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$  y un diámetro de poros entre 10 nm y 0,5  $\mu\text{m}$ .
- 30 7.- La celda de óxido sólido de la reivindicación 6, en donde las partículas aglomeradas en la capa del sumidero de impurezas comprenden un óxido seleccionado del grupo que consiste en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO, CaO,  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ , y mezclas de los mismos.
- 35 8.- La celda de óxido sólido de la reivindicación 6, en donde la capa del sumidero de impurezas comprende un material de electrolito seleccionado del grupo que consiste en zirconia impurificada, ceria impurificada, galatos impurificados y electrolitos conductores de protones.
- 40 9.- Un método para producir la celda de óxido sólido de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las etapas de:
- proporcionar una capa de soporte;
  - aplicar una primera capa de electrodo sobre la capa de soporte;
  - aplicar una capa de electrolito sobre la parte superior de dicha capa de ánodo;

45 - aplicar una segunda capa de electrodo sobre la parte superior de dicha capa de electrolito;

  - sinterizar la estructura obtenida,
- 50 en donde al menos una de las primera y segunda capas de electrodo comprende partículas aglomeradas, seleccionadas del grupo que consiste en óxidos de metales alcalinos, óxidos de metales alcalinotérreos y óxidos de metales de transición, y en donde las partículas aglomeradas tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ , y un diámetro de poros entre 10 nm y 0,5  $\mu\text{m}$ .
- 55 10.- Un método para producir la celda de óxido sólido de la reivindicación 6, que comprende las etapas de:
- proporcionar una capa de soporte;

- opcionalmente, aplicar una capa de sumidero de impurezas sobre la capa de soporte;
- aplicar una primera capa de electrodo sobre la capa de soporte o sobre la capa de sumidero de impurezas;
- aplicar una capa de electrolito sobre la parte superior de dicha primera capa de electrodo;
- aplicar una segunda capa de electrodo sobre la parte superior de dicha capa de electrolito;
- 5 - opcionalmente, aplicar una capa de sumidero de impurezas sobre la parte superior de dicha segunda capa de electrodo y sinterizar la estructura obtenida,

10 en donde la celda producida comprende al menos una capa de sumidero de impurezas, y en donde dicha capa de sumidero de impurezas comprende material de electrolito, un catalizador y comprende partículas aglomeradas, seleccionadas del grupo que consiste en óxidos de metales alcalinos, óxidos de metales alcalinotérreos y óxidos de metales de transición, y  
en donde las partículas aglomeradas tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ , y un diámetro de poros entre 10 nm y 0,5  $\mu\text{m}$ .

15 11.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, en el que la etapa de sinterización se lleva a cabo a una temperatura de 900 a 1300°C.

20 12.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que la etapa de sinterización se lleva a cabo en una atmósfera con una humedad relativa de al menos 30%.

13.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que la etapa de sinterización se lleva a cabo en una atmósfera con una humedad relativa de al menos 50%.

25

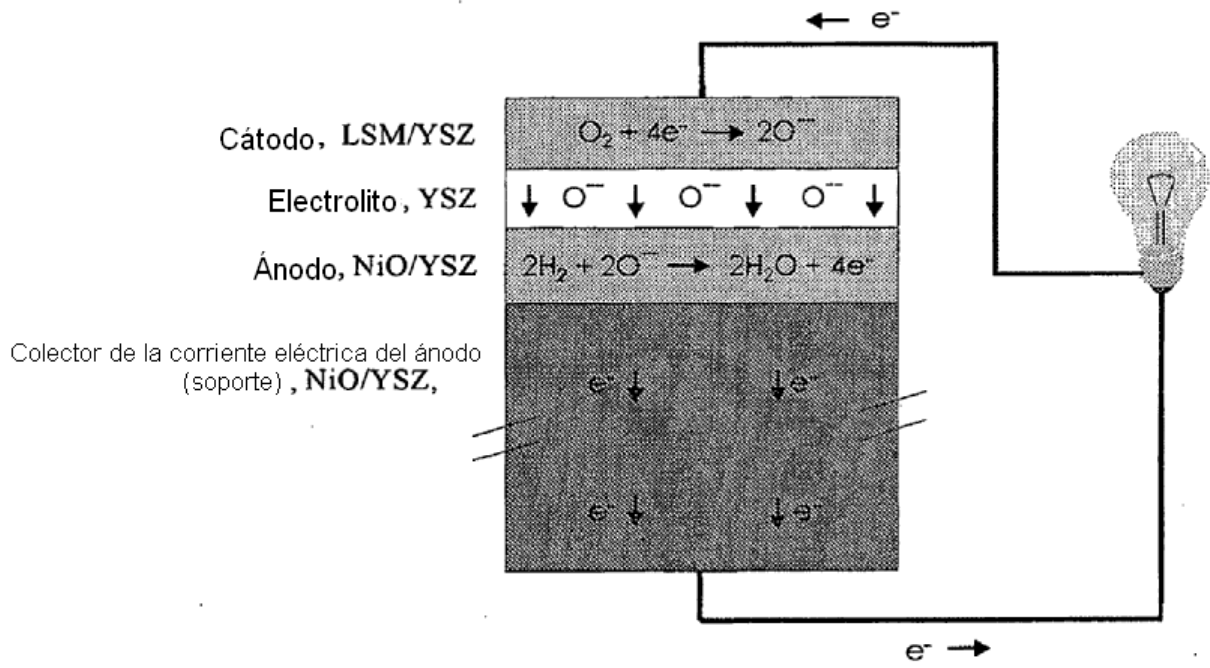


Figura 1

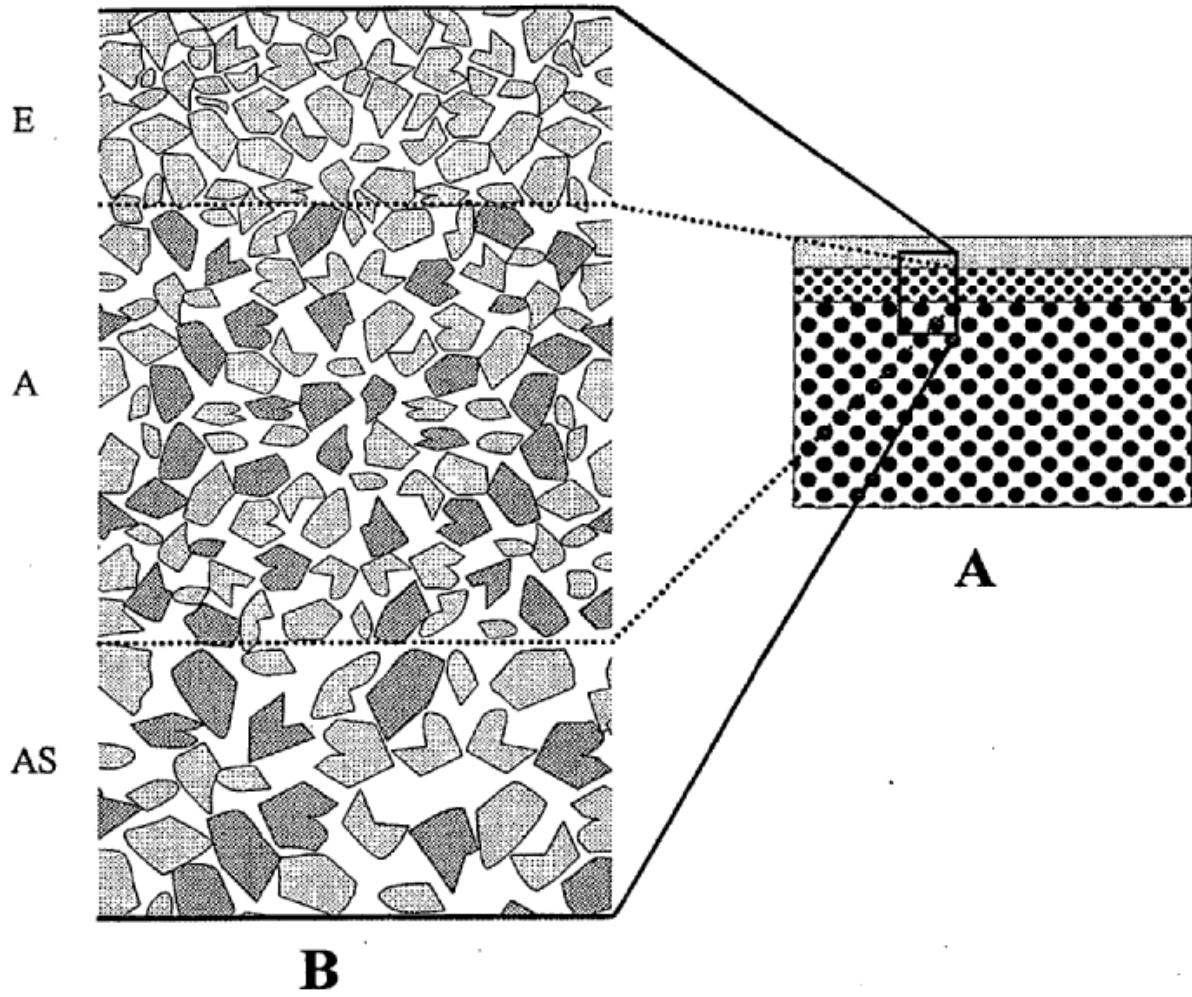
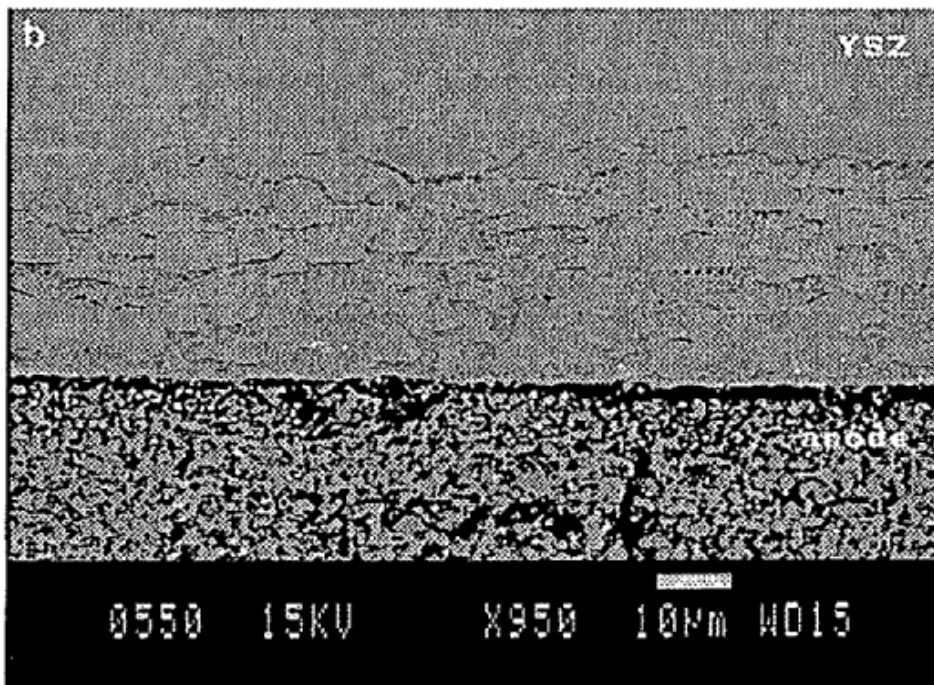
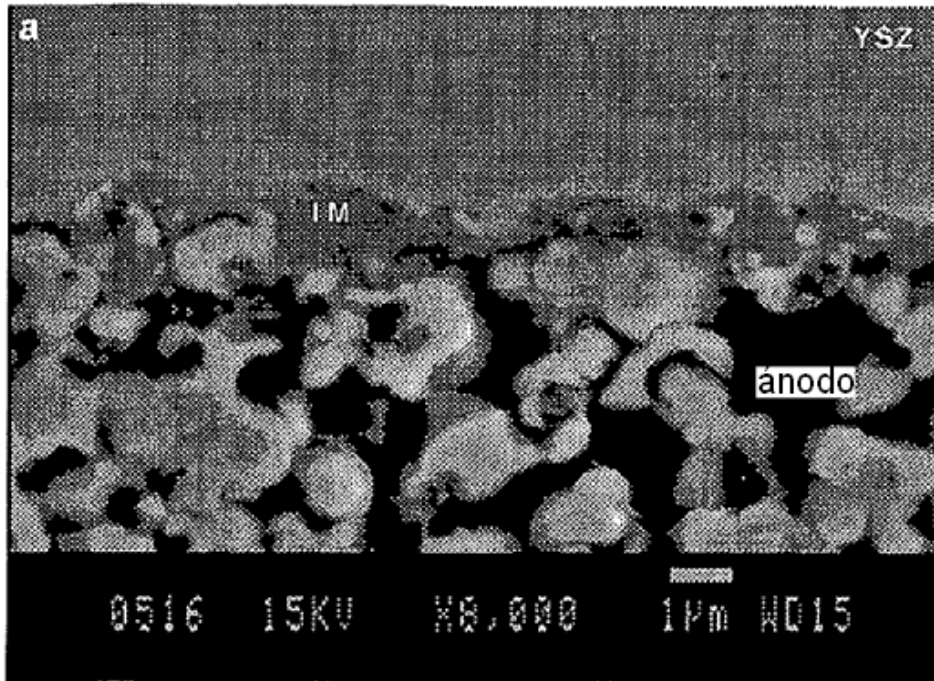
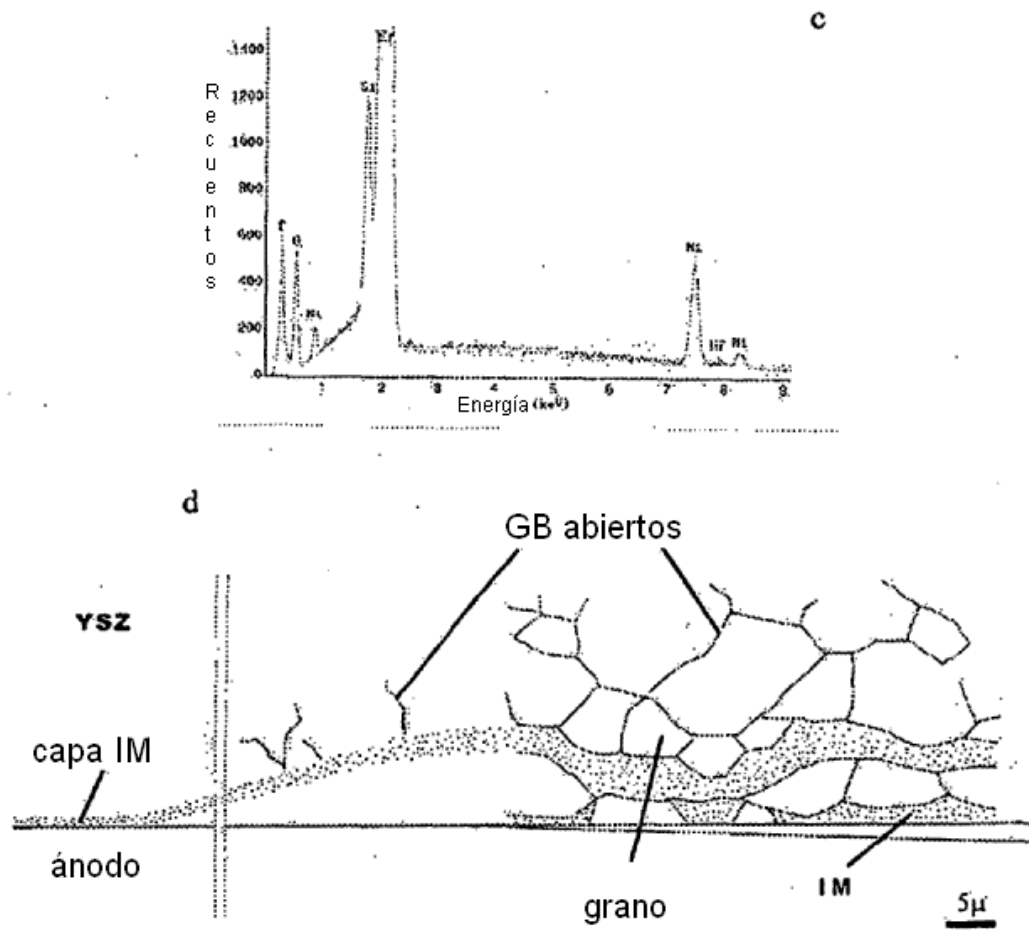


Figura 2





Figuras 3a, 3b, 3c y 3d

5

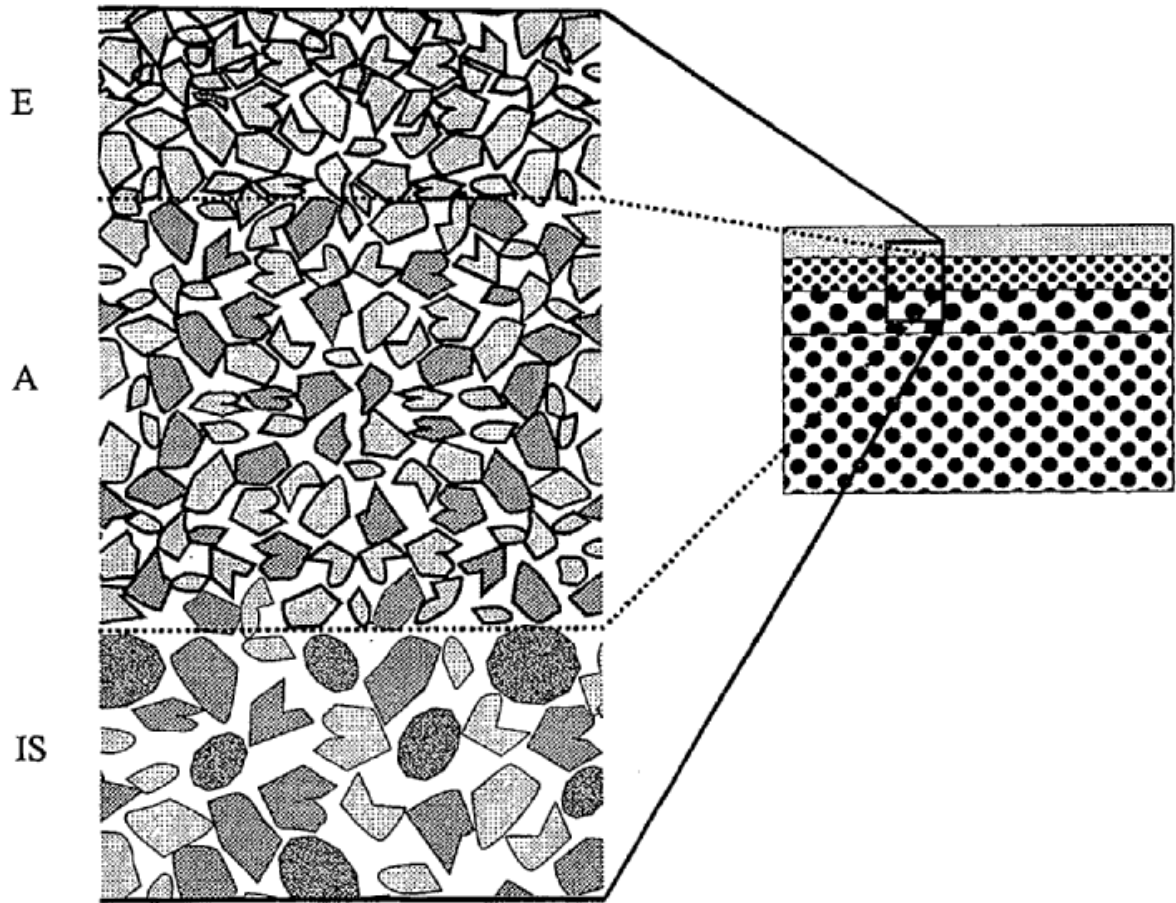


Figura 4



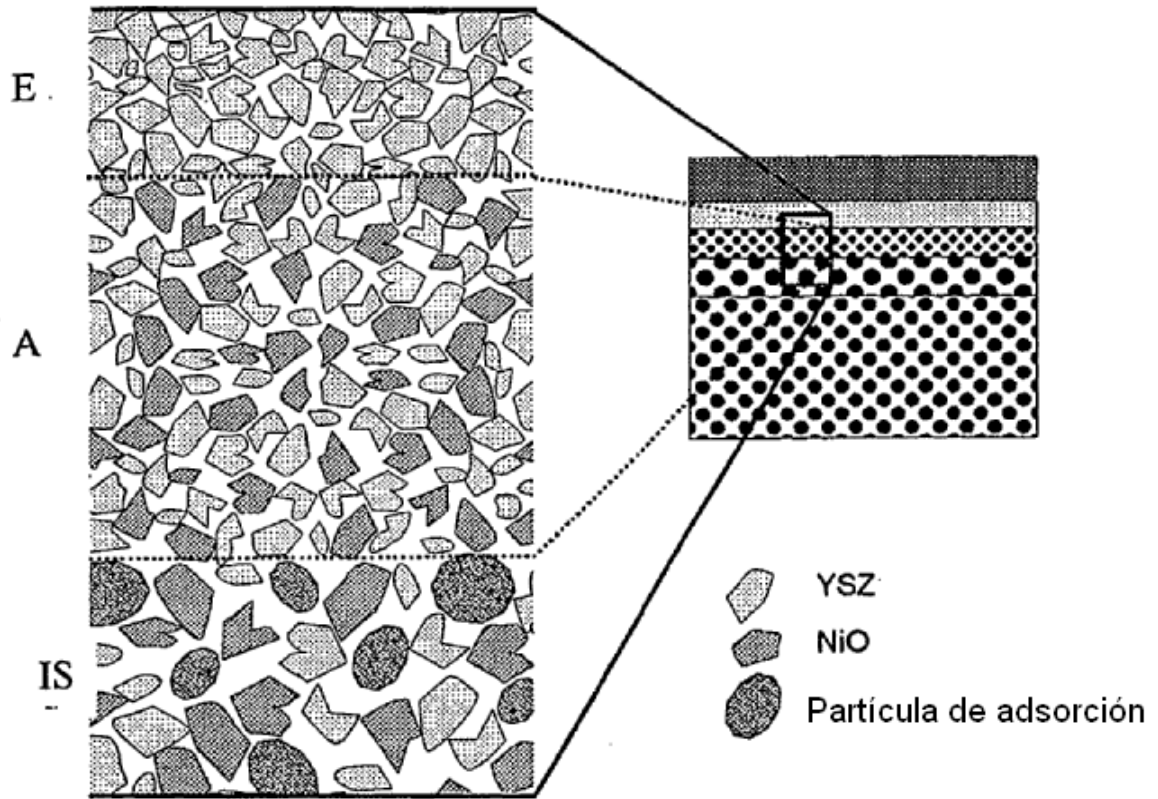


Figura 5

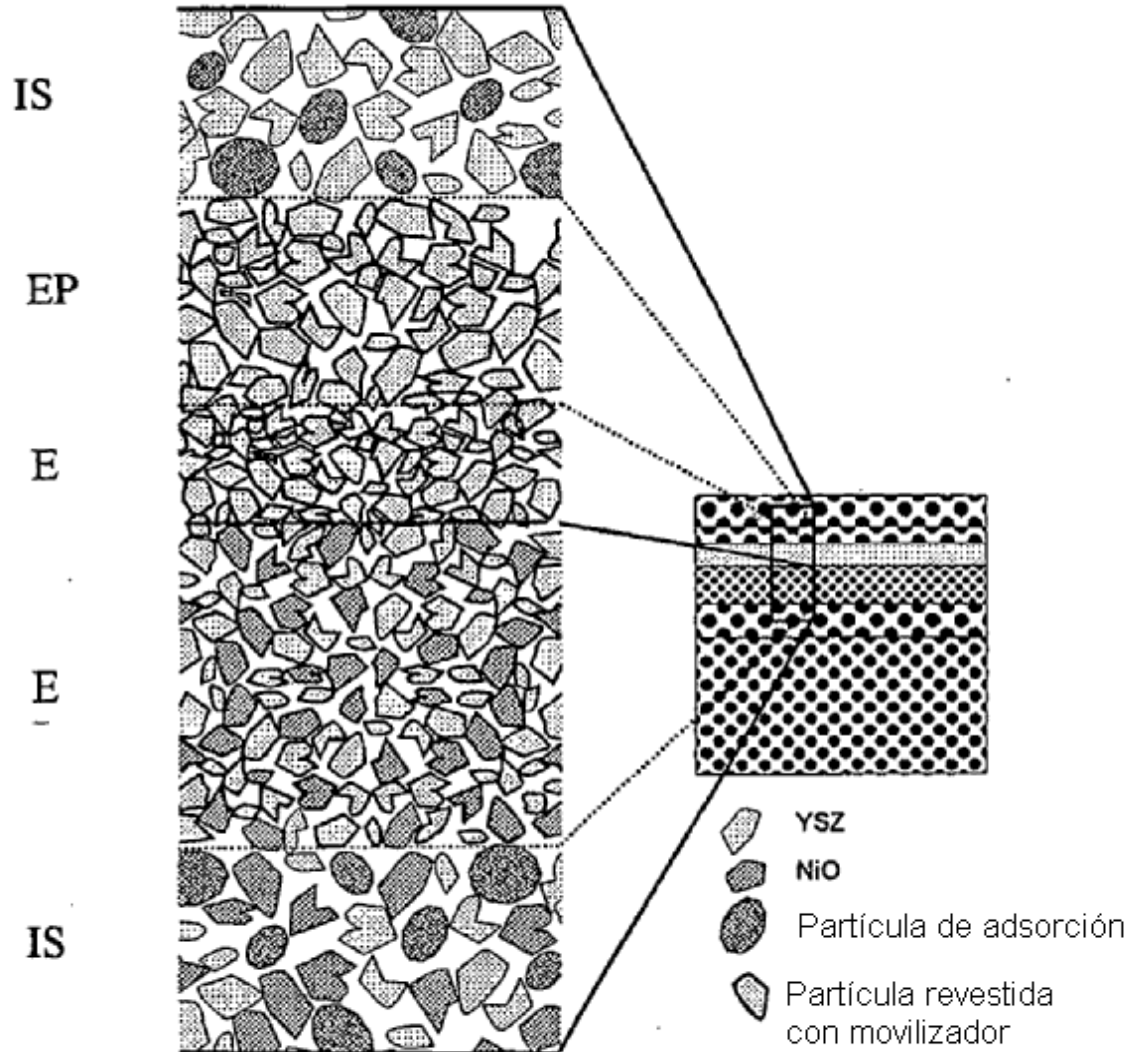


Figura 6

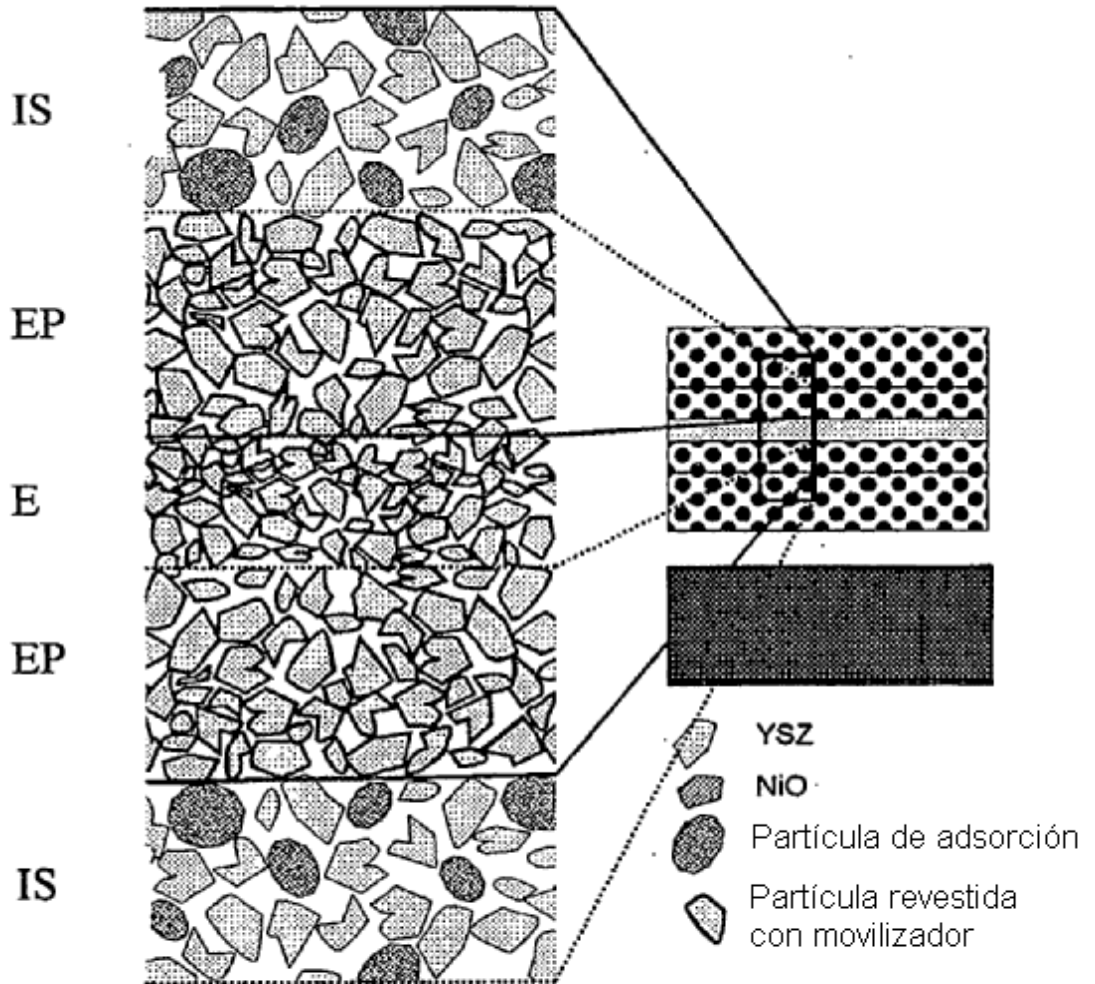


Figura 7