

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 952**

51 Int. Cl.:
H01M 8/12 (2006.01)
H01M 8/18 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06024339 .1**
96 Fecha de presentación: **23.11.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1930974**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.06.2008**

54 Título: **Método para la fabricación de pilas reversibles de óxido sólido**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.06.2012

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

72 Inventor/es:
**Larsen, Peter Halvor y
Brodersen, Karen**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 382 952 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

Método para la fabricación de pilas reversibles de óxido sólido

La presente invención se refiere a un método mejorado, de coste eficaz, para la fabricación de pilas reversibles de óxido sólido, particularmente pilas de combustible de óxido sólido.

5 Las pilas de óxido sólido (SOC) incluyen pilas diseñadas para diversas aplicaciones, tales como pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) o pilas de electrolisis de óxido sólido (SOEC). Estos tipos de pilas son bien conocidos en la técnica. Típicamente, una pila de combustible de óxido sólido comprende una capa de electrolito colocada entre dos
10 capas de electrodo. Durante la operación, habitualmente a una temperatura desde alrededor de 500°C hasta alrededor de 1100°C, un electrodo está en contacto con oxígeno o aire, y el otro electrodo está en contacto con un combustible gas. En el caso de las SOFC, el cátodo está en contacto con oxígeno o aire, y el ánodo está en contacto con el combustible gas.

15 Los procedimientos de fabricación más habituales sugeridos en la técnica anterior comprenden la fabricación de pilas individuales, que entonces se apilan para una mayor producción de potencia. Generalmente, se proporciona un soporte, sobre el que se forma una capa de ánodo, seguido de una capa de electrolito. La semipila así formada se seca entonces y se sinteriza, ocasionalmente en condiciones de atmósfera reductora. Finalmente, sobre la estructura sinterizada se forma una capa de cátodo, para obtener una pila completa.

20 Las pilas se fabrican habitualmente mediante el uso de técnicas de procesamiento de polvo en húmedo, que comprenden moldear en cinta el componente de soporte. El componente de soporte de la pila se obtiene normalmente moldeando en cinta una suspensión de polvo, y las capas activas (cátodo, electrolito y ánodo) se depositan subsiguientemente sobre el soporte mediante estampado por pulverización o mediante impresión por estarcido, con etapas de sinterización intermedias para las diferentes capas.

Como alternativa, las SOFC se fabrican por ejemplo mediante métodos de deposición electroquímica en fase de vapor (CVD) o pulverización por plasma. Sin embargo, dichos procedimientos son muy caros, y de este modo se ha deseado reducir los costes de fabricación.

25 La patente U.S. 5.803.934 se refiere a un método para producir una capa de electrodo sobre un electrolito sólido de una pila de combustible en estado sólido. Se obtuvieron láminas metalizadas moldeadas manualmente a partir de una suspensión, y se conformaron en una cinta de cromato. Las cintas de cromato se laminaron entonces con una cinta de circonia estabilizada con itria al 8% en moles verde pintando las superficies correspondientes de las cintas con etanol y haciendo pasar los laminados a través de un molino de rodillos. Los laminados se colocaron entre
30 placas de alúmina fibrosa para evitar el encrespado, y se sinterizaron en aire a 1.300°C durante 6 horas.

35 La patente U.S. 5.846.664 se refiere a un procedimiento para la fabricación de un componente metálico poroso. Se proporciona una suspensión coloidal, se moldea en una hoja delgada, y se seca para formar una cinta que tiene propiedades de flexibilidad preseleccionadas. Se apila un número predeterminado de capas de cinta y se compacta entre los rodillos, o se estratifica en una matriz, o se preforma y lamina de otro modo. La laminación tiene lugar a presiones que oscilan entre alrededor de 5 MPa y alrededor de 60 MPa, a temperaturas en el intervalo entre alrededor de 25°C y alrededor de 80°C durante un tiempo eficaz para laminar dichas capas de cinta y formar un cuerpo verde.

40 El documento U.S. 2003/0231973 se refiere a un método para preparar planchas metálicas composicionalmente graduadas, y a planchas metálicas composicionalmente graduadas adecuadas para uso como interconexiones para pilas de combustible de óxido sólido. Más específicamente, las planchas con composición graduada, desde un lado al otro, se pueden preparar formando capas de diferentes lechadas una sobre otra, o laminando juntas capas verdes preparadas separadamente, usando una pequeña cantidad de disolvente entre las capas o prensándolas a temperatura moderada. Un procedimiento incluye la laminación de capas verdes preparadas separadamente que tienen opcionalmente una pequeña cantidad de disolvente pintado entre las capas, para promover la unión. Las
45 capas verdes también se pueden comprimir juntas. Los materiales laminados o graduados funcionalmente se pueden preparar pasando un disolvente sobre una o ambas superficies de cada capa, y apilando múltiples capas en el orden deseado. Estas múltiples capas se prensan a temperatura moderada para ayudar a conseguir una buena adhesión entre las capas.

50 La patente U.S. 5.788.788 se refiere a un método para preparar un elemento de pila de combustible, que incluye la etapa de: laminar cintas cerámicas para formar un laminado crudo de ánodo/electrolito; reducir el grosor del laminado de ánodo/electrolito; sinterizar el laminado de ánodo/electrolito; laminar cintas cerámicas para formar un laminado crudo de cátodo/interconexión; reducir el grosor del laminado de cátodo/interconexión, gofrar un patrón de ruta del flujo de gas en la capa de cátodo del laminado de cátodo/interconexión; sinterizar el laminado de cátodo/interconexión; y unir el laminado sinterizado de ánodo/electrolito al laminado sinterizado de
55 cátodo/interconexión de manera que la capa de electrolito está en contacto con la capa de cátodo. La fabricación implica además típicamente reducir el grosor de los laminados, por ejemplo mediante laminación. El apilamiento se hace pasar entre dos rodillos para laminar juntas las dos capas a fin de formar un laminado crudo de ánodo/electrolito o un laminado de cátodo/interconexión.

5 El documento EP-A-1306920 se refiere a una pila unidad para una pila de combustible que se forma laminando un electrodo de combustible, un electrolito sólido, y un electrodo de aire sobre un material base poroso. El electrodo de combustible de la pila unidad se puede obtener como un cuerpo laminado laminando una pluralidad de capas del electrodo de combustible. Como se puede observar a partir de los ejemplos, se obtuvo un metal poroso hecho de cobre, se formó una capa de ceria dopada con samario como material de electrodo de combustible, se formó una capa de ceria dopada con samario como un material de electrolito sólido, y las hojas así obtenidas se estratificaron una encima de otra. Las hojas laminadas se sometieron después a presión a 100 g/cm^2 , con lo que se potenció la capacidad de adhesión entre las diversas capas.

10 El documento WO-A-03/036739 describe un procedimiento para producir una pila de combustible de óxido sólido, que comprende las etapas de:

- moldear en cinta una capa de electrolito sobre una cinta portadora,
- moldear en cinta un primer electrodo o soporte de electrodo, generalmente la capa de ánodo, sobre la capa de electrolito;
- eliminar la cinta portadora de la capa de electrolito;
- 15 - moldear en cinta una capa de cátodo sobre la capa de electrolito; y
- sinterizar la estructura de múltiples capas.

20 El documento US-A-4957673 se refiere a un electrolito de óxido sólido cerámico de múltiples capas para pilas de combustible y pilas de electrolisis, y a un método para producirlo, en el que las estructuras de múltiples capas comprenden una capa central de circonia estabilizada con itria distribuida entre dos capas externas de manganito de lantano dopado con estroncio.

El documento US-A-2006/0024547 se refiere a una pila de combustible que comprende un cátodo, un electrolito, un ánodo y una capa multifuncional porosa colocada sobre el ánodo opuesto al electrolito.

El documento WO-A-2006/082057 se refiere a un método para producir una pila de combustible de óxido sólido reversible, que comprende las etapas de:

- 25 - proporcionar una capa de soporte metálica;
- formar una capa de precursor de cátodo sobre la capa de soporte metálica;
- formar una capa de electrolito sobre la capa de precursor de cátodo;
- sinterizar la estructura de múltiples capas obtenida;
- impregnar la capa de precursor de cátodo para formar una capa de cátodo; y
- 30 - formar una capa de ánodo sobre la capa de electrolito.

Sin embargo, aunque la técnica anterior se centra principalmente sobre nuevos materiales adecuados para uso en pilas de combustible de óxido sólido, todavía existe la necesidad de un método mejorado para producir una pila de óxido sólido a mayor escala, con el cual se puedan producir pilas de óxido sólido de forma muy exacta con una calidad elevada a la vez que se minimiza el material y producto de desecho, siendo así costosamente eficaz.

35 A la vista de las desventajas de la técnica anterior como se describen anteriormente, la presente invención proporciona un método para producir una pila reversible de óxido sólido, que comprende las etapas de:

- moldear en cinta una capa de soporte de ánodo sobre un soporte (1);
- moldear en cinta una capa de ánodo sobre un soporte (2);
- moldear en cinta una capa de electrolito sobre un soporte (3); y
- 40 - laminar dicha capa de ánodo sobre dicha capa de soporte de ánodo;
- retirar dicho soporte (2) de dicha capa de ánodo;
- laminar dicha capa de electrolito sobre dicha capa de ánodo; y
- sinterizar la estructura de múltiples capas; o
- laminar dicha capa de ánodo sobre dicha capa de electrolito;
- 45 - retirar dicho soporte (2) de dicha capa de ánodo;

- laminar dicha capa de soporte de ánodo sobre dicha capa de ánodo; y
- sinterizar la estructura de múltiples capas,

en el que se lleva a cabo al menos una etapa de laminación a una presión de 1 a 5 bares y a una temperatura entre 20°C y 250°C.

5 La presente invención proporciona además una estructura de múltiples capas sinterizada, obtenible mediante el método anterior. Dicha estructura de múltiples capas se puede usar para pilas de combustible de óxido sólido, pilas de electrolisis de óxido sólido, o membranas de separación.

En las subreivindicaciones se exponen realizaciones preferidas.

Descripción detallada de la invención

10 La presente invención proporciona un método para producir una pila reversible de óxido sólido, que comprende las etapas de:

- moldear en cinta una capa de soporte de ánodo sobre un soporte (1);
- moldear en cinta una capa de ánodo sobre un soporte (2);
- moldear en cinta una capa de electrolito sobre un soporte (3); y

15 - laminar dicha capa de ánodo sobre dicha capa de soporte de ánodo;

- retirar dicho soporte (2) de dicha capa de ánodo;
- laminar dicha capa de electrolito sobre dicha capa de ánodo; y
- sinterizar la estructura de múltiples capas; o
- laminar dicha capa de ánodo sobre dicha capa de electrolito;

20 - retirar dicho soporte (2) de dicha capa de ánodo;

- laminar dicha capa de soporte de ánodo sobre dicha capa de ánodo; y
- sinterizar la estructura de múltiples capas,

en el que se lleva a cabo al menos una etapa de laminación a una presión de 1 a 5 bares y a una temperatura entre 20°C y 250°C.

25 La estructura de múltiples capas obtenida se puede usar en aplicaciones de SOC, tales como una pila de combustible de óxido sólido, pila de electrolisis de óxido sólido, o membrana de separación. Preferiblemente, la estructura de múltiples capas obtenida es "reversible". Reversible, en el sentido de la presente invención, se refiere a la estructura básica común de la SOFC y SOEC. En una SOFC, el combustible se alimenta en la pila y se convierte en energía, mientras que, en SOEC, se aplica energía. La estructura de múltiples capas obtenida con el procedimiento de la presente invención puede ser preferiblemente adecuada para ser usada tanto en SOFC como en SOEC, y por lo tanto es una estructura de múltiples capas reversible.

30 En la primera etapa del método, la capa de soporte de ánodo se forma sobre un soporte (1) mediante moldeado en cinta. Dicho soporte es un soporte retirable, que se puede usar preferiblemente como un soporte para otra capa después de ser retirado. Si es necesario, el soporte se puede limpiar antes de volverlo a utilizar, por ejemplo por medio de un disolvente. Como materiales de soporte, se pueden usar preferiblemente películas poliméricas, papel y similares.

35 En etapas separadas, la capa de ánodo y la capa de electrolito se forman mediante moldeado en cinta sobre soportes respectivos (2, 3). Los soportes adecuados son preferiblemente los mismos que el soporte usado para la capa de soporte de ánodo descrita anteriormente.

40 Como alternativa, en la primera etapa del método, la capa de electrolito se forma sobre un soporte (3) mediante moldeado en cinta. En etapas separadas, la capa de soporte de ánodo y la capa de ánodo se forman mediante moldeado en cinta sobre soportes respectivos (1, 2).

45 Tras la formación de las capas, la capa de ánodo y la capa de soporte de ánodo se laminan juntas. La laminación se lleva a cabo poniendo las capas en contacto entre sí, y después haciendo pasar las capas a través de al menos un par de rodillos para unir las.

Al menos una etapa de laminación se lleva a cabo a una presión de alrededor de 1 a 5 bares, prefiriéndose una

presión de alrededor de 1 a 2 bares. Debido a la aplicación de presión, el al menos un par de rodillos comprime juntas las capas para mejorar la unión de las capas.

5 Se prefiere además que el grosor de las capas respectivas antes y después de la etapa de laminación sea básicamente el mismo, es decir, la aplicación de presión a los rodillos mejora la unión de las capas entre sí pero no da como resultado una disminución significativa del grosor global de las capas.

10 También se prefiere que no se aplique ningún disolvente adicional sobre las capas antes de la laminación. La aplicación de un disolvente en este caso no es esencial para mejorar la unión de las capas en el método de la presente invención. Además, la aplicación de disolvente requiere una etapa adicional del método, haciendo al método y al aparato consiguientemente más complicados y haciendo que consuman tiempo, lo que se añade a los costes globales.

Además, en el caso de disolventes volátiles orgánicos, las condiciones de trabajo en la vecindad del aparato y la seguridad medioambiental pueden ser un problema. Puesto que en el método de la presente invención no se aplica preferiblemente ningún disolvente, se evitan dichas desventajas a la vez que el método se hace costosamente más eficaz.

15 La laminación de las capas se lleva a cabo a una temperatura entre 20°C y 250°C. Las temperaturas preferidas son desde alrededor de 30 hasta 200°C, siendo más preferidas las temperaturas desde alrededor de 40 hasta 170°C. Ventajosamente, debido a las temperaturas elevadas, se mejora la unión de las capas entre sí.

20 Durante la primera etapa de laminación, la capa de ánodo y la capa de soporte de ánodo se laminan entre sí poniendo directamente en contacto las capas entre sí de manera que el lado de las capas que se enfrentan entre sí es opuesto al lado que está en contacto con el soporte, y después son dirigidas a través de al menos un par de rodillos. De este modo, los rodillos del al menos un par de rodillos sólo entrarán en contacto con las superficies del soporte mientras laminan juntas las capas.

25 Como resultado, las capas respectivas están bien protegidas de impurezas, tales como polvo, puesto que están cubiertas por el soporte retirable. También se pueden almacenar en esta condición sin que se depositen impurezas sobre las superficies protegidas. Además, las impurezas que puedan estar situadas sobre la superficie de los propios rodillos no pueden ser transferidas a las capas.

30 Otra ventaja es la posibilidad de llevar a cabo un control de calidad de cada capa individual en el estado verde seco antes de la laminación. Debido a dicho control de calidad, se puede mejorar la calidad global y el porcentaje de producto final utilizable. Además, en esta etapa se pueden retirar del procedimiento las partes dañadas o inutilizables. De este modo, las partes dañadas no se someten a etapas adicionales del procedimiento, haciendo que se produzca menos material de desecho, dando como resultado que el procedimiento sea más eficiente desde el punto de vista del coste. En comparación, esta etapa de control de calidad no es posible cuando, por ejemplo, se usa el estampado por pulverización o la impresión por estarcido en lugar del moldeado en cinta como el procedimiento de deposición de la capa.

35 Por supuesto, también se previene eficazmente la transferencia de partes de la composición de las capas sobre los rodillos, reduciendo a su vez la necesidad de operaciones frecuentes de limpieza de los rodillos o la sustitución de los rodillos. En consecuencia, la cantidad de impurezas en el producto final se puede reducir significativamente, y de este modo con el método de la presente invención se produce menos producto de desecho de malfuncionamiento. Además, debido a que se necesita menos limpieza de los rodillos, el aparato puede hacerse funcionar más tiempo sin la necesidad de detener y abrir el aparato durante el procedimiento de producción.

40 Después de la laminación de la capa de ánodo y la capa de soporte de ánodo, el soporte (2) se retira de la capa de ánodo antes de la laminación de la capa de electrolito sobre ella. La capa de electrolito formada separadamente se lamina sobre la capa de ánodo de la misma manera como se describe con detalle anteriormente, es decir, de manera que sólo las superficies de soporte respectivas entran en contacto con el al menos un par de rodillos, y después son dirigidas a través del al menos un par de rodillos. Como se describe anteriormente, el soporte retirado se vuelve a usar preferiblemente en el método de la presente invención, reduciendo de ese modo la cantidad de material de desecho.

45 Se prefiere que las etapas de laminación y la retirada del soporte se lleven a cabo como una etapa del procedimiento. Después de poner en contacto la capa de ánodo con la capa de soporte de ánodo o con la capa de electrolito, se retira el soporte (2), seguido de la puesta en contacto de la capa con la tercera capa respectiva, es decir, la capa de electrolito o la capa de soporte de ánodo. Directamente después de poner en contacto la tercera capa respectiva con la capa de ánodo, las tres capas se laminan juntas.

Debido a la laminación de las tres capas, el aparato se puede simplificar, y se puede reducir el número de etapas del método, siendo así más eficiente en cuanto al tiempo y a la energía.

55 En la siguiente etapa se sinteriza la estructura de múltiples capas obtenida, que comprende la capa de soporte de ánodo, la capa de ánodo y la capa de electrolito. La etapa de sinterización se lleva a cabo preferiblemente a una

temperatura desde alrededor de 900°C hasta alrededor de 1500°C, preferiblemente desde alrededor de 1000°C hasta alrededor de 1400°C.

5 También se prefiere que el soporte (3) sea retirado de la capa de electrolito antes de la etapa de sinterización. De ese modo, las impurezas en la capa de soporte se pueden eliminar junto con el soporte, y de este modo no se acumularán en el producto final. Sin embargo, si el soporte se mantiene en la capa de electrolito después de la laminación, se incinerará durante la etapa de sinterización y de ese modo se eliminará.

10 Se prefiere además que el soporte (1) se retire de la capa de soporte de ánodo antes de la etapa de sinterización. De ese modo, cualesquiera impurezas se pueden eliminar junto con el soporte y no se acumularán en el producto final. Sin embargo, si el soporte se mantiene en la capa de soporte de ánodo después de la laminación, se incinerará durante la etapa de sinterización y de ese modo se eliminará.

15 Ventajosamente, en el método de la presente invención, el moldeado en cinta separado de las capas permite una formación continua de las capas respectivas, que entonces se laminan juntas. Por supuesto, la formación no tiene que ser continua, sino que se puede realizar como alternativa de manera discontinua. La etapa de moldeado en cinta produce menos material de desecho en comparación con otros métodos de formación de capas usados en la técnica, tales como estampado por pulverización. Por ejemplo, el estampado por pulverización no sólo requiere un aparato separado, añadiéndose de ese modo a los costes, sino también da como resultado inevitablemente que se pulverice material de desecho en áreas adyacentes a la capa formada, perdiéndose dicho material y teniendo que ser desechado, añadiéndose nuevamente a los costes de fabricación.

20 Además, con otros procedimientos de fabricación sugeridos en la técnica anterior, cualesquiera impurezas en las superficies de las capas, tales como partículas de polvo, son susceptibles de crear defectos en las capas, lo que da como resultado que la estructura de múltiples capas obtenida sea inmediatamente inadecuada para el fin pretendido, siendo así un producto de desecho o dando como resultado un tiempo de vida corto de la multicapa. Por ejemplo, algunas áreas de las capas pueden tener un grosor de capa no homogéneo, con elevaciones provocadas por las partículas de impurezas, reduciéndose en perfiles de capas no uniformes de las capas encima de ellas, y conduciendo finalmente a propiedades no uniformes de las capas en la estructura de múltiples capas.

30 Por el contrario, con las etapas de laminación empleadas en el método de la presente invención, las capas respectivas son moldeadas en cinta de forma separada, formando así una superficie homogénea, y después se laminan unas sobre otras al dirigir las a través de al menos un par de rodillos. De ese modo, se evitan efectivamente superficies no homogéneas del laminado y defectos de las capas. Además, el grosor para cada capa se puede ajustar separadamente y de este modo de manera muy exacta, dependiendo de la aplicación deseada, sin la necesidad de etapas de laminación complicadas en las que se reduce el grosor de cada capa mientras se lamina a una capa adyacente. De este modo, es posible un control muy preciso del grosor de cada capa.

35 Es prefiere además que el método comprenda la etapa adicional de moldear en cinta una capa de cátodo o una capa de precursor de cátodo sobre un soporte (4), y laminar dicha capa de cátodo sobre dicha capa de electrolito como se esquematiza anteriormente. Si la laminación se lleva a cabo antes de sinterizar la estructura de múltiples capas, el soporte (3) se retira antes de poner en contacto la capa de electrolito y la capa de cátodo entre sí.

En el caso de una capa de precursor de cátodo, el método comprende además impregnar la capa de precursor de cátodo con un catalizador o material de precursor de catalizador. El material de precursor de catalizador se transforma entonces en el catalizador en una etapa adicional.

40 Opcionalmente, el método también comprende la etapa de impregnar dicho material o materiales de electrolito si se desea.

Preferiblemente, el método comprende además las etapas de:

- moldear en cinta una capa de cátodo o una capa de precursor de cátodo sobre un soporte (4);
- retirar dicho soporte (3) de la capa de electrolito;
- 45 - laminar dicha capa de cátodo sobre dicha capa de electrolito; y opcionalmente retirar dicho soporte (4) antes de sinterizar la estructura de múltiples capas.

Más preferiblemente, el método comprende además las etapas de:

- moldear en cinta una capa de barrera sobre un soporte (5);
- moldear en cinta una capa de cátodo o una capa de precursor de cátodo sobre un soporte (4);
- 50 - retirar dicho soporte (3) de la capa de electrolito;
- laminar dicha capa de barrera sobre dicha capa de electrolito;

- retirar dicho soporte (5) de dicha capa de barrera;
- laminar dicha capa de cátodo sobre dicha capa de barrera; y
- retirar opcionalmente dicho soporte (4) antes de sinterizar la estructura de múltiples capas.

La capa de barrera evita ventajosamente las reacciones de interfaz entre el electrolito y el cátodo.

5 El cátodo puede ser aplicado no sólo mediante laminación como se esquematiza anteriormente, sino también se puede aplicar mediante otros métodos, tales como moldeado en cinta directa, estampado por pulverización o impresión por esparcido.

10 El grosor de la capa de soporte de ánodo en la estructura de múltiples capas obtenida tras las sinterización está preferiblemente en el intervalo de alrededor de 100 a 1000 μm . El grosor de la capa de ánodo está preferiblemente en el intervalo de alrededor de 5 a 50 μm . Además, el grosor de la capa de electrolito está preferiblemente en el intervalo de alrededor de 3 a 30 μm . El grosor de la capa de barrera, si está presente, está preferiblemente en el intervalo de alrededor de 0,1 a 5 μm . Finalmente, el grosor de la capa de cátodo está en el intervalo de alrededor de 5 a 50 μm .

15 También se prefiere que la capa de soporte de ánodo, la capa de ánodo, la capa de electrolito, la capa de barrera y/o la capa de cátodo sean estructuras de múltiples capas que comprendan al menos dos capas. Dicha estructura de múltiples capas puede ser por ejemplo una estructura que comprende al menos dos capas que se forman del mismo material pero que tienen una porosidad diferente. De ese modo, se puede proporcionar un gradiente de porosidad a lo largo de la capa. Tal gradiente se puede ajustar de manera fina mediante la estructura de múltiples capas que comprende más de las dos capas mencionadas. Otras estructuras de múltiples capas pueden comprender, por
20 ejemplo, capas que tienen diferente composición o conductividad.

Es más preferido que una estructura de múltiples capas sea la capa de ánodo y/o la capa de cátodo.

25 Los materiales adecuados para la formación de la capa de soporte de ánodo son composiciones que comprenden NiO sólo o mezclado con Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , MgO, o sus mezclas, y/o circonia dopada o ceria dopada, y/o un óxido metálico con una conductividad de ión oxígeno o de protón. Los dopantes adecuados son Sc, Y, Ce, Ga, Sm, Gd, Ca y/o cualquier elemento Ln, o sus combinaciones. Preferiblemente, la capa de soporte de ánodo se forma a partir de una composición que comprende NiO y circonia dopada o ceria dopada.

30 Los materiales adecuados para la formación de la capa de ánodo incluyen composiciones como se dan por ejemplo para las capas de soporte de ánodo anteriores, que comprenden además un catalizador (por ejemplo Ni y/o Cu) o su precursor mezclado con circonia dopada, ceria dopada y/o un óxido metálico con una conductividad de ión oxígeno o de protón.

Para la capa de ánodo, se prefieren materiales seleccionados del grupo de Ni, aleación de Ni-Fe, Cu, ceria dopada, circonia dopada, o sus mezclas. Como alternativa, como materiales de ánodo se pueden usar $\text{Ma}_s\text{Ti}_{1-x}\text{Mb}_x\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ma} = \text{Ba, Sr, Ca}$; $\text{Mb} = \text{V, Nb, Ta, Mo, W, Th, U}$; $0 \leq s \leq 0,5$; o $\text{LnCr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$, $\text{M} = \text{T, V, Mn, Nb, Mo, W, Th, U}$.

35 Para la capa de cátodo y capa de precursor de cátodo, se prefieren materiales seleccionados del grupo de LSM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$), ($\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$), LSFC ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$), ($\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$), ($\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$), ($\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$), ($\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$), ($\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$), ceria dopada, circonia dopada, o sus mezclas, y/o un óxido metálico con una conductividad de ión oxígeno o de protón. Ln = lantánidos.

Los materiales adecuados para la formación de la capa de electrolito incluyen circonia dopada, ceria dopada, galatos o electrolitos conductores de protones ($\text{SrCe}(\text{Yb})\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaZr}(\text{Y})\text{O}_{3-\delta}$) o similares.

40 Los materiales adecuados para la formación de la capa de barrera incluyen ceria dopada. Preferiblemente, la capa tiene un grosor de alrededor de 0,1 a alrededor de 5 μm .

45 Se pueden añadir aditivos a cada composición de capa según se necesite, tales como formadores de poros, aditivos de la sinterización, disolventes, tensioactivos, aglutinantes, agentes de liberación, y similares, como es bien sabido por la persona experta. Estos aditivos ayudan a obtener, por ejemplo, la porosidad deseada, la densidad, o a controlar la capacidad del procedimiento de las capas/componentes.

50 Con el método de la presente invención, se proporciona ventajosamente un procedimiento más eficiente con el que se obtiene una estructura de múltiples capas con elevada exactitud, a la vez que se mantiene la eficacia del coste. La cantidad de material de desecho se reduce significativamente, se necesita menos tiempo y energía, y el producto obtenido es menos propenso a efectos que provoquen una ruptura durante la operación, debido a una reducción significativa de las impurezas. Además, algunos materiales se pueden volver a utilizar, reduciendo aún más la cantidad de desecho.

Debido a las etapas de moldeado en cinta, los métodos para formar las capas respectivas no están limitados con

respecto al tamaño máximo de las capas obtenidas. Esto permite producir efectivamente en masa las estructuras de múltiples capas a fin de satisfacer la demanda del mercado sin la necesidad de múltiples tamaños de producción requeridos para el mismo resultado si, por ejemplo, se usa el estampado por pulverización como una de las etapas de producción.

5 La presente invención proporciona además una estructura de múltiples capas sinterizada, que se puede obtener mediante el método anterior. Ventajosamente, dicha estructura de múltiples capas muestra menos defectos de capa provocados por las impurezas. Además, la estructura obtenida tiene una homogeneidad muy mejorada en toda la microestructura de cada capa. Además, el grosor de cada capa se puede controlar de forma muy precisa y exacta sin variaciones del grosor o sin desecho de material.

10 Por lo tanto, la estructura de múltiples capas obtenida es más robusta, a la vez que cada capa se puede apilar sobre las demás con buen contacto entre ellas. En consecuencia, la estructura de múltiples capas obtenida es menos propensa al fallo durante la operación, en comparación con estructuras de múltiples capas de la técnica anterior, y se puede incrementar significativamente el tiempo de vida y la fiabilidad.

15 La estructura de múltiples capas de la presente invención es adecuada para ser usada en aplicaciones que incluyen, por ejemplo, pilas de combustible de óxido sólido, pilas de electrolisis de óxido sólido, y membranas de separación de oxígeno o de protón.

La invención se ilustrará ahora por medio de los siguientes ejemplos. Existen realizaciones alternativas y ejemplos sin separarse del alcance de la presente invención. Las pilas de combustible de óxido sólido así formadas también se pueden operar en el modo inverso de electrolizadores de óxido sólido.

20 Ejemplos

Ejemplo 1: Fabricación de una pila de combustible de óxido sólido

25 En la primera etapa se moldearon en cinta individualmente tres capas sobre un soporte polimérico. Capa 1: una capa de soporte de ánodo, capa 2: una capa de ánodo activa, y capa 3: una capa de electrolito. Las suspensiones para el moldeado en cinta se fabricaron moliendo con bolas polvos con polivinilpirrolidona (PVP), aceite de pescado de lacha, polivinilbutiral (PVB) y EtOH + MEK como aditivos. Después del control del tamaño de las partículas, las suspensiones se moldearon en cinta usando un sistema de cuchillas doctor blade doble, y las capas obtenidas se secaron subsiguientemente.

30 Capa 1: La suspensión comprendió circonia estabilizada con itria (YSZ) y alrededor de 55% en volumen de polvo de NiO. El grosor verde de la capa moldeada en cinta estaba en el intervalo de 400 μm . La porosidad de esta capa estaba en el intervalo de 30% tras la sinterización y la reducción.

Capa 2: La suspensión comprendió circonia estabilizada con itria (YSZ) y alrededor de 60% en volumen de polvo de NiO. Como formador de poros, se añadió 20% en volumen de grafito. El grosor verde de la capa moldeada en cinta fue alrededor de 25 μm . La porosidad de esta capa fue alrededor de 25% después de la sinterización y la reducción.

35 Capa 3: La suspensión comprendió circonia estabilizada con itria (YSZ), y el grosor verde de la capa moldeada en cinta fue alrededor de 15 μm .

En la segunda etapa, las cintas se laminaron AS-A-E empleando rodillos calientes en un montaje de rodillos dobles, en el que la laminación tuvo lugar en una pasada. La temperatura fue alrededor de 140°C, y la presión fue alrededor de 1 bar.

40 En la cuarta etapa, las cintas laminadas se cortaron en las formas deseadas. Esto se realizó mediante punzón de cuchillo, dando como resultado áreas de 12 x 12 cm^2 después de la sinterización. El soporte se retiró de las capas 1 y 3.

En la quinta etapa, la semipila se sinterizó. La semipila se colocó en un horno y se sinterizó a alrededor de 1350°C, y se dejó durante alrededor de 12 horas antes de enfriar hasta la temperatura ambiente.

45 En la sexta etapa, se depositó un cátodo sobre la semipila sinterizada mediante estampado por pulverización con una suspensión que comprende una mezcla en una relación en peso 1:1 de $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_{3-\delta}$ e YSZ sobre la superficie de la capa 3. La suspensión se fabricó como se describió para las suspensiones en la etapa 1. El grosor de la capa pulverizada fue 30 μm antes de la sinterización.

La séptima etapa fue la sinterización de la pila en un horno a alrededor de 1100°C durante 2 horas antes de enfriar hasta la temperatura ambiente.

50 Ejemplo 2: Fabricación de una pila de combustible de óxido sólido

Se obtuvo una pila de combustible de óxido sólido como se esquematiza en el Ejemplo 1, con la excepción de que se sustituyó YSZ por SYSZ (circonia dopada con escandia e itria) en todas las capas excepto para la capa de

soporte de ánodo.

Ejemplo 3: Fabricación de una pila de combustible de óxido sólido

Se repitieron las primeras cinco etapas del Ejemplo 1.

5 En la sexta etapa, se depositó un cátodo sobre la semipila sinterizada mediante impresión por estarcido de una tinta que comprende una mezcla en una relación en peso 1:1 de $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_{3-\delta}$ e YSZ sobre la superficie de la capa 3. La tinta se fabricó como se describe para las suspensiones en la etapa 1. El grosor de la capa serigrafiada fue 40 μm antes de la sinterización.

En la séptima etapa, la pila se sinterizó en un horno a alrededor de 1100°C, y se dejó durante 2 horas antes de enfriar hasta la temperatura ambiente.

Ejemplo 4: Fabricación de una pila de combustible de óxido sólido

Se obtuvo una pila de combustible de óxido sólido como se esquematiza en el Ejemplo 3, con la excepción de que se sustituyó YSZ por SYSZ en todas las capas.

Ejemplo 5: Fabricación de una pila de combustible de óxido sólido delgada

15 La fabricación se llevó a cabo como se esquematiza en el Ejemplo 1, pero teniendo la capa 1 un grosor de alrededor de 200 micrómetros.

Ejemplo 6: Fabricación de una pila de combustible de óxido sólido delgada

La fabricación se llevó a cabo como se esquematiza en el Ejemplo 1, pero teniendo la capa 1 un grosor de 300 micrómetros y sustituyendo YSZ por 20% de alúmina.

20 Después de la laminación, las cintas se cortaron en 15x20 cm^2 antes de sinterizar a alrededor de 1300°C. La pila se completó como se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplo 7: Fabricación de una pila de combustible de óxido sólido con cosinterización del cátodo

La primera etapa fue el moldeado en cinta de cuatro capas. Capa 1: un soporte de ánodo, capa 2: un ánodo, capa 3: un electrolito, y capa 4: un cátodo sobre un soporte. Las suspensiones se fabricaron como se describe para las suspensiones en el Ejemplo 1, etapa 1.

25 Capa 1: La suspensión comprendió circonia estabilizada con itria (YSZ) y alrededor de 55% en volumen de polvo de NiO. El grosor verde de la capa moldeada en cinta estaba en el intervalo de 300 μm . La porosidad de esta capa estaba en el intervalo de 30% después de la sinterización y la reducción.

30 Capa 2: La suspensión comprendió circonia estabilizada con escandia e itria (SYSZ) y alrededor de 60% en volumen de polvo de NiO. Como formador de poros, se añadió 8% en volumen de PMMA. El grosor verde de la capa moldeada en cinta fue alrededor de 25 μm . La porosidad de esta capa fue alrededor de 30% después de la sinterización y la reducción.

Capa 3: La suspensión comprendió circonia estabilizada con itria y escandia (SYSZ). Como aditivo de sinterización, se añadió 0,25% en peso de alúmina. El grosor verde de la capa moldeada en cinta estaba en el intervalo de alrededor de 15 μm .

35 Capa 4: La suspensión comprendió $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_{3-\delta}$ y SYSZ en una relación en peso 1:1. El grosor verde de la capa moldeada en cinta estaba en el intervalo de 40 μm . La porosidad sinterizada fue 40%.

En la segunda etapa, la capa 1 se laminó sobre la capa 2, seguido de la retirada del soporte de la capa 2. La laminación se llevó a cabo empleando rodillos calientes en un montaje de rodillos dobles, y tuvo lugar en una pasada. La temperatura fue de alrededor de 130°C, y la presión fue alrededor de 1 bar.

40 La tercera etapa fue la laminación de la capa 3 sobre la capa 2 y la retirada del soporte de la capa 2. La laminación se llevó a cabo empleando rodillos calientes en un montaje de rodillos dobles, y tuvo lugar en una pasada. La temperatura fue alrededor de 150°C, y la presión fue alrededor de 1 bar.

45 La cuarta etapa fue la laminación de la capa 4 sobre la capa 3. La laminación se llevó a cabo empleando rodillos calientes en un montaje de rodillos dobles, y tuvo lugar en una pasada. La temperatura fue alrededor de 170°C, y la presión fue alrededor de 1 bar.

En la quinta etapa, las cintas laminadas se cortaron en trozos cuadrados. Esto se realizó mediante punzón de cuchillo, dando como resultado áreas de 18x18 cm^2 después de la sinterización. El soporte se retiró de la capa 1 y 4.

En la sexta etapa, la pila se sinterizó a alrededor de 1150°C y se dejó durante 12 horas antes de enfriar hasta la temperatura ambiente.

Ejemplo 8: Fabricación de una pila de combustible de óxido sólido con impregnación del cátodo

5 La primera etapa fue el moldeado en cinta de cuatro capas. Capa 1: una capa de soporte de ánodo, capa 2: una capa de ánodo, capa 3: una capa de electrolito, y capa 4: una capa de precursor de cátodo porosa sobre un soporte. Las suspensiones se fabricaron como se describe para las suspensiones en el Ejemplo 1, etapa 1.

Capa 1: La suspensión comprendió circonia estabilizada con itria (YSZ) y alrededor de 55% en volumen de polvo de NiO. El grosor verde de la capa moldeada en cinta estaba en el intervalo de 300 µm. La porosidad de esta capa estaba en el intervalo de 35% después de la sinterización y la reducción.

10 Capa 2: La suspensión comprendió circonia estabilizada con escandia e itria (SYSZ) y alrededor de 60% en volumen de polvo de NiO. Como formador de poros, se añadió 8% en volumen de PMMA. El grosor verde de la capa moldeada en cinta fue alrededor de 25 µm. La porosidad de esta capa fue alrededor de 25% después de la sinterización y la reducción.

15 Capa 3: La suspensión comprendió circonia estabilizada con itria y escandia (SYSZ). Como aditivo de sinterización, se añadió 0,25% en peso de alúmina. El grosor verde de la capa moldeada en cinta estaba en el intervalo de alrededor de 12 µm.

Capa 4: La suspensión comprendió circonia estabilizada con itria y escandia (SYSZ). El grosor verde de la capa moldeada en cinta estaba en el intervalo de alrededor de 25 µm. La porosidad sinterizada fue alrededor de 50%.

20 En la segunda etapa, la capa 1 se laminó sobre la capa 2, seguido de la retirada del soporte de la capa 2. La laminación se llevó a cabo empleando rodillos calientes en un montaje de rodillos dobles, y tuvo lugar en una pasada. La temperatura fue de alrededor de 130°C, y la presión fue alrededor de 1 bar.

La tercera etapa fue la laminación de la capa 3 sobre la capa 2 y la retirada del soporte de la capa 3. La laminación se llevó a cabo empleando rodillos calientes en un montaje de rodillos dobles, y tuvo lugar en una pasada. La temperatura fue alrededor de 150°C, y la presión fue alrededor de 1 bar.

25 La cuarta etapa comprendió la laminación de la capa 4 sobre la capa 3. La laminación se llevó a cabo empleando rodillos calientes en un montaje de rodillos dobles, y tuvo lugar en una pasada. La temperatura fue alrededor de 170°C, y la presión fue alrededor de 1 bar.

En la quinta etapa, las cintas laminadas se cortaron en trozos cuadrados. Esto se realizó mediante punzón de cuchillo, dando como resultado áreas de 18x18 cm² después de la sinterización. El soporte se retiró de la capa 1 y 4.

30 En la sexta etapa, la pila se sinterizó a alrededor de 1200°C y se dejó durante 12 horas antes de enfriar hasta la temperatura ambiente.

En la séptima etapa, se impregnó a vacío un cátodo activo en la capa de precursor de cátodo porosa. La suspensión comprendió La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_{3-δ} y SYSZ en una relación en volumen de 3:1.

Ejemplo 9: Fabricación de una pila de combustible de óxido sólido con impregnación de cátodo

35 La etapa primera a sexta de la fabricación se llevó a cabo como se explica en el Ejemplo 8.

En la séptima etapa, el cátodo se obtuvo mediante impregnación a vacío de una disolución obtenida a partir de nitratos de La, Sr, y Mn disueltos en agua. La impregnación se realizó seis veces, con un secado intermedio a 450°C para descomponer los nitratos. El cátodo así formado no necesitó ninguna sinterización antes de la operación.

Ejemplo 10: Fabricación de una pila de combustible de óxido sólido con ceria dopada e impregnación del cátodo

40 La pila de combustible de óxido sólido se fabricó como se esquematiza en el Ejemplo 8, en el que la circonia se sustituyó en todas las capas por ceria dopada.

Ejemplo 11: Fabricación de una pila de combustible de óxido sólido con una capa de barrera revestida por centrifugación

45 La etapa primera a quinta de la fabricación de la semipila se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo 1.

La sexta etapa fue el revestimiento por centrifugación de una disolución precursora de la capa de barrera de CGO sobre la superficie de la capa 3 en la semipila sinterizada. La suspensión se fabricó disolviendo Ce(NO₃)₃ y Gd(NO₃)₃ en agua y etilenglicol a pH<3 durante varios días a 89°C.

La séptima etapa fue un tratamiento térmico a alrededor de 450°C durante 1 hora.

5 En la octava etapa, se depositó un cátodo sobre la capa de barrera mediante estampado por pulverización con una suspensión que comprende una mezcla en peso 1:1 de $(La_{0,6}Sr_{0,4})(Co_{0,2}F_{0,8})O_{3-\delta}$ y CGO (ceria dopada con gadolinio) sobre la superficie de la capa 3. La suspensión se fabricó como se describe para las suspensiones en la etapa 1. El grosor de la capa pulverizada fue 30 μm antes de la sinterización.

La novena etapa fue una sinterización de la pila en un horno a alrededor de 1000°C durante 2 horas antes de enfriar hasta la temperatura ambiente.

Ejemplo 12: Fabricación de una pila de combustible de óxido sólido con cosinterización de la capa de barrera

10 La primera etapa fue el moldeado en cinta de cuatro capas. Capa 1: un soporte de ánodo, capa 2: un ánodo, capa 3: un electrolito, y capa 4: una capa de barrera sobre un soporte. Las suspensiones se fabricaron como se describe para las suspensiones en el Ejemplo 1, etapa 1.

15 Capa 1: La suspensión comprendió circonia estabilizada con itria (YSZ) y alrededor de 55% en volumen de polvo de NiO. El grosor verde de la capa moldeada en cinta es alrededor de 200 μm . La porosidad de esta capa es alrededor de 32% después de la sinterización y la reducción.

Capa 2: La suspensión comprendió circonia estabilizada con escandia e itria (SYSZ) y alrededor de 65% en volumen de polvo de NiO. El grosor verde de la capa moldeada en cinta es alrededor de 35 μm . La porosidad de esta capa es alrededor de 25% después de la sinterización y la reducción.

20 Capa 3: La suspensión comprendió circonia estabilizada con itria y escandia (SYSZ), con 0,25% en peso de alúmina añadida como aditivo de sinterización. El grosor verde de la capa moldeada en cinta fue alrededor de 12 μm .

Capa 4: La suspensión comprendió CGO (ceria dopada con gadolinio). El grosor verde de la capa moldeada en cinta es alrededor de 5 μm .

25 La segunda etapa fue la laminación de la capa 1 sobre la capa 2 y la retirada del soporte de la capa 2. La laminación se llevó a cabo empleando rodillos calientes en un montaje de rodillos dobles, y tuvo lugar en una pasada. La temperatura fue 100°C, y la presión fue 1 bar.

En la tercera etapa, la capa 3 se laminó sobre la capa 2, seguido de la retirada del soporte de la capa 3. La laminación se llevó a cabo empleando rodillos calientes en un montaje de rodillos dobles, y tuvo lugar en una pasada. La temperatura fue 120°C, y la presión fue 1 bar.

30 La cuarta etapa fue la laminación de la capa 4 sobre la capa 3. La laminación se llevó a cabo empleando rodillos calientes en un montaje de rodillos dobles, y tuvo lugar en una pasada. La temperatura fue 85°C, y la presión fue 1,5 bares.

En la quinta etapa, las cintas laminadas se cortaron en trozos cuadrados. Esto se realizó mediante punzón de cuchillo, dando como resultado áreas de 12x12 cm^2 después de la sinterización. El soporte se retiró de las capas 1 y 4.

35 En la sexta etapa, la pila se sinterizó a alrededor de 1150°C y se dejó durante 12 horas antes de enfriar hasta la temperatura ambiente.

En la séptima etapa, la semipila se pintó por pulverización con un $(La_{0,75}Sr_{0,3})Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ y un cátodo de CGO sobre la superficie de la capa de barrera. La suspensión se fabricó como se describe para las suspensiones en la etapa 1. El grosor de la capa pulverizada fue 30 μm .

40 La octava etapa fue una sinterización de la pila en un horno a alrededor de 950°C, y se dejó durante 2 horas antes de enfriar hasta la temperatura ambiente.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una pila reversible de óxido sólido, que comprende las etapas de:
- moldear en cinta una capa de soporte de ánodo sobre un soporte (1);
 - moldear en cinta una capa de ánodo sobre un soporte (2);
 - 5 - moldear en cinta una capa de electrolito sobre un soporte (3); y
 - laminar dicha capa de ánodo sobre dicha capa de soporte de ánodo;
 - retirar dicho soporte (2) de dicha capa de ánodo;
 - laminar dicha capa de electrolito sobre dicha capa de ánodo; y
 - sinterizar la estructura de múltiples capas; o
 - 10 - laminar dicha capa de ánodo sobre dicha capa de electrolito;
 - retirar dicho soporte (2) de dicha capa de ánodo;
 - laminar dicha capa de soporte de ánodo sobre dicha capa de ánodo; y
 - sinterizar la estructura de múltiples capas,
- 15 en el que se lleva a cabo al menos una etapa de laminación a una presión de 1 a 5 bares y a una temperatura entre 20°C y 250°C.
2. El método de la reivindicación 1, que comprende además la retirada del soporte (1) y/o (3) de dicha capa de soporte de ánodo y/o dicha capa de electrolito antes de la sinterización.
3. El método de la reivindicación 1 ó 2, que comprende además las etapas de:
- moldear en cinta una capa de cátodo o una capa de precursor de cátodo sobre un soporte (4);
 - 20 - retirar dicho soporte (3) de la capa de electrolito;
 - laminar dicha capa de cátodo sobre dicha capa de electrolito; y opcionalmente
 - retirar dicho soporte (4) antes de sinterizar la estructura de múltiples capas.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además las etapas de:
- moldear en cinta una capa de barrera sobre un soporte (5);
 - 25 - moldear en cinta una capa de cátodo o una capa de precursor de cátodo sobre un soporte (4);
 - retirar dicho soporte (3) de la capa de electrolito;
 - laminar dicha capa de barrera sobre dicha capa de electrolito;
 - retirar dicho soporte (5) de dicha capa de barrera;
 - laminar dicha capa de cátodo o precursor de cátodo sobre dicha capa de barrera; y
 - 30 - retirar opcionalmente dicho soporte (4) antes de sinterizar la estructura de múltiples capas.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la sinterización se lleva a cabo a temperaturas de alrededor de 900°C a alrededor de 1500°C.
6. El método de la reivindicación 3 ó 4, que comprende además la etapa de impregnar la capa de precursor de cátodo con un catalizador o material de precursor de catalizador, y que comprende opcionalmente la etapa de impregnar dicho material o materiales de electrolito.
- 35 7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que las etapas de laminación se llevan a cabo sin el uso de disolvente adicional.
8. Una estructura de múltiples capas sinterizada, obtenible mediante el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 40 9. Uso de la estructura de múltiples capas de la reivindicación 8 para pilas de combustible de óxido sólido, pilas de electrolisis de óxido sólido, o membranas.