

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 194**

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 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2006 E 11005719 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **19.10.2011 EP 2378599**

54 Título: **Método para la producción de celdas reversibles de óxidos sólidos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.01.2013

73 Titular/es:

**TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK (100.0%)
Anker Engelundsvej 1 Building 101 A
2800 Kgs. Lyngby, DK**

72 Inventor/es:

**LARSEN, PETER HALVOR y
BRODERSEN, KAREN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 394 194 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 producción de celdas reversibles de óxidos sólidos

Campo técnico

5 El presente invento se refiere a un método barato y mejorado para la producción de celdas reversibles de óxidos sólidos, particularmente de celdas de combustible de óxidos sólidos.

Técnicas de antecedentes

10 Las celdas de óxidos sólidos (SOC's, acrónimo de solid oxide cells) incluyen unas celdas diseñadas para diferentes aplicaciones, tales como celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC's, acrónimo de solid oxide fuel cells), o celdas de electrólisis de óxidos sólidos (SOEC's, acrónimo de solid oxide electrolysis cells). Estos tipos de celdas son bien conocidos en la especialidad. Típicamente, una celda de combustible de óxidos sólidos comprende una capa de electrólito emparedada por dos capas de electrodos. Durante el funcionamiento, usualmente a una temperatura de desde aproximadamente 500°C hasta aproximadamente 1.100°C, un electrodo está en contacto con oxígeno o aire y el otro electrodo está en contacto con un gas combustible. En el caso de las SOFC's el cátodo está en contacto con oxígeno o aire y el ánodo está en contacto con el gas combustible.

15 Los procedimientos de producción más corrientes, sugeridos en la técnica anterior, comprenden la producción de celdas individuales, que luego son apiladas conjuntamente para dar más rendimiento de salida de energía. Generalmente, se proporciona un soporte, sobre el que se forma una capa de ánodo, seguida por una capa de electrólito. La semi-celda así formada es luego secada y sinterizada, ocasionalmente en condiciones de atmósfera reductora. Finalmente, una capa de cátodo se forma sobre la estructura sinterizada de manera tal que se obtiene
20 una celda completa.

Las celdas se producen usualmente mediante el uso de unas técnicas de tratamiento de polvos húmedos, que comprenden una colada en cinta del componente de soporte. El componente de soporte de la celda es producido normalmente mediante una colada en cinta de una suspensión de polvos y las capas activas (cátodo, electrólito y ánodo) son depositadas subsiguientemente sobre el soporte mediante pintura por proyección o impresión por serigrafía, con unas etapas intermedias de sinterización para las diferentes capas.
25

Alternativamente, las SOFC's son producidas, por ejemplo, mediante unos métodos de deposición electroquímica desde la fase de vapor (CVD, acrónimo de chemical vapour deposition) o de proyección de plasma. Sin embargo dichos procedimientos son muy caros y, por lo tanto, ha constituido un deseo disminuir los costos de fabricación.

30 El documento de patente de los EE.UU. 5.803.934 se refiere a un método para producir una capa de electrodo sobre un electrólito sólido de una celda de combustible de estado sólido. Unas hojas moldeadas por colada manualmente se produjeron a partir de una suspensión y se conformaron para dar una cinta de cromato. Las cintas de cromato fueron luego estratificadas con una cinta en bruto de óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio al 8 % en moles, pintando las correspondientes superficies de las cintas con etanol y haciendo pasar los estratificados a través de un molino de rodillos. Luego, los estratificados fueron colocados entre placas fibrosas de alúmina (óxido de aluminio) con el fin de evitar el abarquillamiento, y sinterizados en aire a 1.300°C durante 6 horas.
35

El documento US 5.846.664 se refiere a un procedimiento para la producción de un componente metálico poroso. Se proporciona una suspensión coloidal, se moldea por colada para dar una delgada lámina y se seca al aire para formar una cinta que tiene unas propiedades de plegabilidad previamente seleccionadas. Un número predeterminado de capas de cintas se apilan y se compactan entre rodillos, o se extienden en capas en una matriz o se conforman previamente y estratifican de otro modo distinto. La estratificación tiene lugar a unas presiones que fluctúan entre aproximadamente 5 MPa y aproximadamente 60 MPa a unas temperaturas situadas en el intervalo comprendido desde aproximadamente 25°C hasta aproximadamente 80°C durante un período de tiempo eficaz para estratificar dichas capas de cinta y formar un cuerpo en bruto (sin elaborar).
40

45 El documento de solicitud de patente de los EE.UU. U.S. 2003/0231973 se refiere a un método para preparar placas metálicas graduadas en cuanto a su composición y a unas placas metálicas graduadas en cuanto a su composición, apropiadas para su uso como interconexiones para celdas de combustible de óxidos sólidos. Más específicamente, las placas con una composición graduada, desde un lado al otro, se pueden preparar formando capas de diferentes barbotinas, cada una sobre la parte superior de otra de ellas o estratificando conjuntamente unas capas en bruto preparadas por separado, usando una pequeña cantidad de un disolvente entre las capas o prensándolas conjuntamente en caliente. Un procedimiento incluye la estratificación de capas en bruto preparadas por separado, que opcionalmente tienen una pequeña cantidad de un disolvente pintado entre las capas con el fin de favorecer la unión. Las capas en bruto pueden ser también comprimidas conjuntamente. Unos materiales graduados funcionalmente o estratificados se pueden preparar frotando un disolvente sobre una o ambas superficies de cada
50

capa y apilando múltiples capas en el orden deseado. Estas capas múltiples son luego prensadas en caliente con el fin de ayudar a asegurar una buena adhesión entre las capas.

5 El documento de patente de los EE.UU. US 5.788.788 se refiere a un método para preparar un elemento de celda de combustible, que incluye la etapa de: estratificar unas cintas cerámicas para formar un estratificado de ánodo y electrólito no cocido, reducir el espesor del estratificado de ánodo y electrólito; sinterizar el estratificado de ánodo y electrólito, estratificar unas cintas cerámicas para formar un estratificado de cátodo e interconexión no cocido; reducir el espesor del estratificado de cátodo e interconexión; repujar un modelo de trayectoria de flujo gaseoso dentro de la capa de cátodo del estratificado de cátodo e interconexión; sinterizar el estratificado de cátodo e interconexión; y unir el estratificado de ánodo y electrólito sinterizado para dar el estratificado de cátodo e interconexión sinterizado de índole tal que la capa de electrólito entra en contacto con la capa de cátodo. La fabricación implica además reducir el espesor de los estratificados, por ejemplo por laminación. El apilamiento es hecho pasar entre dos rodillos para estratificar las dos capas conjuntamente con el fin de formar un estratificado de ánodo y electrólito o un estratificado de cátodo e interconexión no cocido.

15 El documento de solicitud de patente europea EP-A-1306920 se refiere a una celda unitaria para una celda de combustible, que se forma estratificando un electrodo de combustible, un electrólito sólido, y un electrodo de aire sobre un material de base poroso. El electrodo de combustible de la celda unitaria puede ser producido como un cuerpo estratificado por estratificación de una pluralidad de capas del electrodo de combustible. Como se puede ver a partir de los ejemplos, se obtuvo un metal poroso hecho de cobre, una capa de óxido de cerio dopada con samario se formó sobre un material de electrodo de combustible, una capa de óxido de cerio dopado con samario se formó como un material de electrólito sólido, y las láminas obtenidas de esta manera fueron extendidas en capas cada una sobre la parte superior de otra de ellas. Las láminas estratificadas fueron después de ello presurizadas a 100 g/cm², con lo que se aumentó la adhesividad entre las diversas capas.

25 El documento de solicitud de patente internacional WO-A-03/036739 se refiere a unas celdas de combustible de óxidos sólidos, producidas aplicando como revestimiento sobre un cinta de soporte una suspensión de un electrólito, que tiene una cantidad limitada de material orgánico, depositando una primera capa de electrodo sobre la capa de electrólito, retirado la cinta, imprimiendo por serigrafía una segunda capa de electrodo sobre la superficie expuesta de la capa de electrólito y cociendo las capas a unas temperaturas de 1.100-1.300°C.

30 El documento US 4.957.673 se refiere a una estructura cerámica estratificada unitaria que comprende unas capas conjuntamente sinterizadas, en donde la capa central está formada a base de óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio y las capas exteriores se forman con un manganito de estroncio y lantano.

El documento US-A-2006/0234100 se refiere a unas membranas de películas delgadas autosustentables de materiales cerámicos y a unas celdas electroquímicas relacionadas y a unos apilamientos de tales celdas. La estructura de membrana se puede preparar estratificando una delgada capa de electrólito con una capa cerámica más gruesa que forma una red de nervios de soporte.

35 Sin embargo, aunque la técnica anterior se enfoca principalmente sobre nuevos materiales apropiados para usarse en celdas de combustible de óxidos sólidos, existe todavía una necesidad de un método mejorado de producir una celda de óxidos sólidos a una gran escala, con el cual se puedan producir con mucha exactitud celdas de óxidos sólidos de una alta calidad, al mismo tiempo que se reduce al mínimo la cantidad de material de desecho y el producto de desecho, siendo por lo tanto barato.

40 Breve descripción del invento

A la vista de las desventajas de la técnica anterior como antes se han descrito, el presente invento proporciona un método de producir una celda reversible de óxidos sólidos, que comprende las etapas de:

- colar en cinta una capa de soporte del ánodo sobre un soporte (1);
- colar en cinta una capa de electrólito sobre un soporte (3);
- 45 y o bien
- colar en cinta una capa de ánodo sobre la parte superior de dicha capa de soporte del ánodo;
- estratificar dicha capa de electrólito sobre la parte superior de dicha capa de ánodo;
- opcionalmente retirar los soportes (1) y/o (3) desde la capa de soporte del ánodo y/o desde la capa de electrólito;
- 50 - sinterizar la estructura de capas múltiples; o
- colar en cinta una capa de ánodo sobre la parte superior de dicha capa de electrólito;
- estratificar dicha capa de soporte del ánodo sobre la parte superior de dicha capa de ánodo;
- opcionalmente retirar el o los soportes (1) y/o (3) desde la capa de soporte del ánodo y/o desde la capa de electrólito; y
- 55 - sinterizar la estructura de capas múltiples,

en donde por lo menos una etapa de estratificación se lleva a cabo bajo una presión de 1 a 5 bares y a una temperatura comprendida entre 20°C y 250°C.

5 El presente invento proporciona además una estructura sinterizada de capas múltiples, obtenible por los métodos anteriores. Dicha estructura de capas múltiples se puede usar para celdas de combustible de óxidos sólidos, para celdas de electrólisis de óxidos sólidos, o para membranas de separación.

En las reivindicaciones subordinadas se exponen unas formas de realización preferidas.

Descripción detallada del invento

- Primera forma de realización

10 En la primera forma de realización, el método de producir una celta reversible de óxidos sólidos, que comprende las etapas de:

- colar en cinta una capa de soporte del ánodo sobre un soporte (1);
- colar en cinta una capa de ánodo sobre un soporte (2);
- colar en cinta una capa de electrolito sobre un soporte (3);
- y o bien
- 15 - estratificar dicha capa de ánodo sobre la parte superior de dicha capa de soporte del ánodo;
- retirar dicho soporte (2) desde dicha capa de ánodo;
- estratificar dicha capa de electrolito sobre la parte superior de dicha capa de ánodo; y
- sinterizar la estructura de capas múltiples; o
- estratificar dicha capa de ánodo sobre la parte superior de dicha capa de electrolito;
- 20 - retirar dicho soporte (2) desde dicha capa de ánodo;
- estratificar dicha capa de soporte del ánodo sobre la parte superior de dicha capa de ánodo; y
- sinterizar la estructura de capas múltiples.

25 La estructura de capas múltiples, obtenida, se puede usar en aplicaciones de SOC, tales como una celda de combustible de óxidos sólidos, una celda de electrólisis de óxidos sólidos o una membrana de separación. Preferiblemente, la estructura de capas múltiples, obtenida, es "reversible". El concepto de "reversible" en el sentido del presente invento se refiere a la estructura básica común de las SOFC's y SOEC's. En una SOFC, un combustible es alimentado dentro de la celda y convertido en un polvo, mientras que en una SOEC el polvo es aplicado. La estructura de capas múltiples, obtenida con dicho procedimiento, puede preferiblemente ser apropiada para usarse tanto en SOFC's como en SOEC's, y por lo tanto es una estructura reversible de capas múltiples.

30 En la primera etapa del método, la capa de soporte del ánodo es formada sobre un soporte (1) por una colada en cinta. Dicho soporte es un soporte retirable, que preferiblemente se puede volver a usar como un soporte para otra capa después de haber sido retirado. Si es necesario, el soporte puede ser limpiado antes de ser usado de nuevo, por ejemplo por medio de un disolvente. Unas películas poliméricas, un papel y materiales similares se pueden usar preferiblemente como materiales de soporte.

35 En la primera forma de realización, en etapas separadas, la capa de ánodo y la capa de electrolito se forman por una colada en cinta sobre respectivos soportes (2, 3). Unos apropiados soportes son preferiblemente los mismos que el soporte usado para la capa de soporte del ánodo que más arriba se ha descrito.

40 Alternativamente, en la primera etapa del método, la capa de electrolito es formada sobre un soporte (3) por una colada en cinta. En etapas separadas, la capa de soporte del ánodo y la capa de ánodo se forman por una colada en cinta sobre respectivos soportes (1, 2).

Después de la formación de las capas, la capa de ánodo y la capa de soporte del ánodo se estratifican conjuntamente. La estratificación se lleva a cabo poniendo a las capas en contacto con cada una de las otras, dirigiendo seguidamente a las capas a través de por lo menos un par de rodillos, para unir las conjuntamente de esta manera.

45 Preferiblemente, las etapas de estratificación se llevan a cabo bajo una presión elevada. Preferiblemente, se aplica una presión de desde 1 hasta 5 bares, siendo más preferida una presión de desde 1 hasta 2 bares. Debido a la aplicación de presión, el por lo menos un par de rodillos prensa las capas conjuntamente con el fin de mejorar la unión de las capas.

50 Se prefiere además que el espesor de las respectivas capas antes y después de la etapa de estratificación sea básicamente el mismo, es decir que la aplicación de presión a los rodillos mejora la unión de las capas unas con otras, pero no da como resultado una disminución significativa del espesor global de las capas.

Se prefiere también que no se aplique ningún disolvente adicional sobre las capas antes de una estratificación. La aplicación de un disolvente no es esencial en este caso para mejorar la unión de las capas en el método. Además, la aplicación de un disolvente requiere una adicional etapa de método, haciendo al método y al aparato consiguientemente más complicados y consumidores de tiempo, lo cual se suma a los costos globales.

- 5 Además, en el caso de disolventes volátiles orgánicos, las condiciones de trabajo en la vecindad del aparato y la seguridad medioambiental pueden constituir una preocupación. Puesto que preferiblemente no se aplica ningún disolvente en el método del presente invento, dichas desventajas se evitan, mientras que el método es más barato.

10 La estratificación de las capas se lleva a cabo preferiblemente mediando calentamiento. Unas temperaturas preferidas están comprendidas entre 30 y 200°C, siendo más preferidas unas temperaturas de desde 40 a 170°C. Ventajosamente, debido a las elevadas temperaturas, se mejora la unión de las capas unas con otras.

15 Durante la primera etapa de estratificación, la capa de ánodo y la capa de soporte del ánodo son estratificadas unas con otras llevando a las capas directamente a contacto con cada una de las otras, de tal manera que la cara de las capas que está orientada hacia cada una de las otras está opuesta a la cara que está en contacto con el soporte, dirigiéndolas seguidamente a través por lo menos un par de rodillos. De esta manera, los rodillos del por lo menos un par de rodillos solamente entrarán en contacto con las superficies del soporte, mientras que se están estratificando las capas conjuntamente.

20 Como resultado de esto, las respectivas capas son bien protegidas con respecto de las impurezas, tales como un polvo fino, puesto que ellas están cubiertas por el soporte retirable. Ellas pueden también ser almacenadas en esta condición, sin que se depositen impurezas sobre las superficies protegidas. Además, cualesquiera impurezas que puedan estar situadas sobre las superficies de los rodillos propiamente dichos, no pueden ser transferidas sobre las capas.

25 Otra ventaja es la posibilidad de realizar un control de la calidad de cada capa individual en el estado en bruto seco antes de la estratificación. Debido a dicho control de la calidad, se pueden mejorar la calidad global y el porcentaje de producto final utilizable. Además, cualesquiera partes dañadas o inutilizables se pueden eliminar desde el proceso en esta fase. Por lo tanto, las partes dañadas no están sometidas a etapas de procedimiento adicionales, conduciendo a que se produzca menos cantidad de material de desecho, dando como resultado que el procedimiento sea más barato. Como comparación, la etapa de control de la calidad no es posible cuando se usan, por ejemplo, la pintura por proyección o la impresión por serigrafía en vez de la colada en cinta como el procedimiento para la deposición de la capa.

30 Por supuesto, la transferencia de partes de la composición de la capa sobre los rodillos es evitada también de una manera efectiva, reduciendo de retorno la necesidad de frecuentes operaciones de limpieza de los rodillos o el reemplazo de los rodillos. Consiguientemente, la cantidad de impurezas en el producto final puede ser disminuida significativamente y por lo tanto se produce con el método menos cantidad de producto de desecho mal funcional. Además, debido a que se requiere menos limpieza de los rodillos, el aparato se puede hacer funcionar durante más largo tiempo sin la necesidad de detener y abrir este aparato durante el proceso de producción.

35 Después de la estratificación de la capa de ánodo y de la capa de soporte del ánodo, el soporte (2) es retirado desde la capa de ánodo antes de la estratificación de la capa de electrolito sobre ella. La capa de electrolito formada por separado es estratificada sobre la parte superior de la capa de ánodo de la misma manera que se ha descrito con detalle anteriormente, es decir de manera tal que solamente las respectivas superficies de soporte entran en contacto con el por lo menos un par de rodillos y luego son dirigidas a través de por lo menos un par de rodillos. Tal como antes se ha descrito, el soporte retirado es preferiblemente vuelto a usar en el método, reduciendo de esta manera la cantidad de material de desecho.

40 Se prefiere que las etapas de estratificación y de retirada del soporte se lleven a cabo como una etapa del procedimiento. Después de poner en contacto la capa de ánodo o bien con la capa de soporte del ánodo o con la capa de electrolito, el soporte (2) es retirado, y poniéndose la capa a continuación en contacto con la respectiva tercera capa, es decir la capa de electrolito o la capa de soporte del ánodo. Directamente después de haber puesto en contacto la respectiva tercera capa con la capa de ánodo, las tres capas son estratificadas conjuntamente.

Debido a la estratificación de la totalidad de las tres capas, el aparato puede ser simplificado y se puede reducir el número de etapas del método, siendo de esta manera más eficiente en cuanto al tiempo y a la energía.

50 En la siguiente etapa, la estructura de capas múltiples, obtenida, que comprende la capa de soporte del ánodo, la capa de ánodo y la capa de electrolito, es sinterizada. La etapa de sinterización se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de desde 900°C hasta 1.500°C, preferiblemente de desde 1.000°C hasta 1.400°C.

5 Se prefiere también que el soporte (3) sea retirado desde la capa de electrolito antes de la etapa de sinterización. De esta manera, las impurezas presentes sobre la capa de soporte pueden ser retiradas conjuntamente con el soporte y por lo tanto no se acumularán en el producto final. Si el soporte es, sin embargo, mantenido sobre la capa de electrolito después de la estratificación, él será incinerado durante la etapa de sinterización y de esta manera eliminado.

Se prefiere además que el soporte (1) sea retirado desde la capa de soporte del ánodo antes de la etapa de sinterización. De esta manera, cualesquiera impurezas se pueden retirar conjuntamente con el soporte y no se acumularan en el producto final. Si el soporte es, sin embargo, mantenido sobre la capa de soporte del ánodo después de la estratificación, él será incinerado durante la etapa de sinterización y de esta manera eliminado.

10 Ventajosamente, en el método, las coladas en cinta de las capas, realizadas por separado, permiten una formación continua de las respectivas capas que luego son estratificadas conjuntamente. Por supuesto, la formación no necesita ser continua, sino que alternativamente se puede realizar de una manera discontinua. La etapa de colada en cinta produce menos cantidad de material de desecho en comparación con otros métodos de formación de capas usados en la especialidad, tales como una pintura por proyección. Una pintura por proyección, por ejemplo, no
15 solamente requiere un aparato separado, sumándose de esta manera a los costos, sino que inevitablemente da como resultado que se proyecte un material de desecho en zonas adyacentes a la capa formada, perdiéndose dicho material y teniendo que ser desechado en vertederos, sumándose nuevamente de esta manera a los costos de producción.

20 Además, con otros procedimientos de producción sugeridos en la técnica anterior, cualesquiera impurezas situadas sobre las superficies de las capas, tales como partículas de polvo fino, son susceptibles de crear defectos en las capas que dan como resultado que la estructura de capas múltiples obtenida sea inmediatamente inutilizable para la finalidad pretendida, constituyendo por lo tanto un producto de desecho o dando lugar a un corto período de tiempo de vida útil de la capa múltiple. Por ejemplo, algunas zonas de las capas pueden tener un espesor de capa heterogéneo con elevaciones causadas por las partículas de impurezas, traducándose en unos perfiles de capas
25 irregulares de las capas por su parte superior y conduciendo finalmente a unas propiedades irregulares de las capas en la estructura de capas múltiples.

30 En contraste con ello, con las etapas de estratificación empleadas en el método, las respectivas capas son coladas en cinta por separado, formando de esta manera una superficie homogénea, y luego son estratificadas una sobre cada una de las otras, dirigiéndolas a través de por lo menos un par de rodillos. De esta manera, se evitan de una manera efectiva superficies heterogéneas del estratificado y defectos de las capas. Además, el espesor para cada capa puede ser ajustado por separado y, por lo tanto, con mucha exactitud, dependiendo de la aplicación deseada, sin la necesidad de complicadas etapas de estratificación en las que ya es reducido el espesor de cada capa mientras que está siendo estratificada con una capa adyacente. Por lo tanto, es posible un control muy exacto del espesor de cada capa.

35 Se prefiere además que el método comprenda la etapa adicional de colar en cinta una capa de cátodo o una capa de precursor del cátodo sobre un soporte (4), y estratificar dicha capa de cátodo sobre la parte superior de dicha capa de electrolito, tal como se ha bosquejado anteriormente. Si la estratificación se lleva a cabo antes de sinterizar la estructura de capas múltiples, el soporte (3) es retirado antes de poner a la capa de electrolito y a la capa de cátodo en contacto una con otra.

40 En el caso de una capa de precursor del cátodo, el método comprende además la impregnación de la capa de precursor del cátodo con un catalizador o con un material precursor del catalizador. El material precursor del catalizador es luego transformado en el catalizador en una etapa adicional.

Opcionalmente, el método comprende también la etapa de impregnar dicho(s) material(es) de electrolito si se desea.

Preferiblemente, el método comprende además las etapas de:

45 - colar en cinta una capa de cátodo o una capa de precursor del cátodo sobre un soporte (4);
- retirar dicho soporte (3) desde la capa de electrolito;
- estratificar dicha capa de cátodo sobre la parte superior de dicha capa de electrolito; y opcionalmente retirar dicho soporte (4) antes de sinterizar la estructura de capas múltiples.

50 Más preferiblemente, el método comprende además las etapas de:

55 - colar en cinta una capa de barrera sobre un soporte (5);
- colar en cinta una capa de cátodo o una capa de precursor del cátodo sobre un soporte (4);
- retirar dicho soporte (3) desde la capa de electrolito;
- estratificar dicha capa de barrera sobre la parte superior de dicha capa de electrolito;

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

La capa de barrera impide de una manera ventajosa unas reacciones interfaciales entre el electrolito y el cátodo.

- 5 El cátodo no solamente puede ser aplicado por estratificación, como se ha bosquejado más arriba, sino que también puede ser aplicado por otros métodos, tales como una colada en cinta directa, una proyección o una impresión por serigrafía.

10 El espesor de la capa de soporte del ánodo en la estructura de capas múltiples obtenida después de haber sinterizado está situado preferiblemente en el intervalo de desde 100 hasta 1.000 μm . El espesor de la capa de ánodo está situado preferiblemente en el intervalo de desde 5 hasta 50 μm . Además, el espesor de la capa de electrolito está situado preferiblemente en el intervalo de desde 3 hasta 30 μm . El espesor de la capa de barrera, si está presente, se encuentra situado preferiblemente en el intervalo de desde 0,1 hasta 5 μm . Finalmente, el espesor de la capa de cátodo está situado en el intervalo de desde 5 hasta 50 μm .

15 Se prefiere también que la capa de soporte del ánodo, la capa de ánodo, la capa de electrolito, la capa de barrera y/o la capa de cátodo sean unas estructuras de capas múltiples que comprendan por lo menos dos capas. Dicha estructuras de capas múltiples puede ser, por ejemplo, una estructura que comprenda por lo menos dos capas que se forman a partir del mismo material pero que tienen una porosidad diferente. De esta manera, se puede proporcionar un gradiente de porosidades a través de la capa. Dicho gradiente puede ser sintonizado finamente por la estructura de capas múltiples que comprende más que las dos capas mencionadas. Otras estructuras de capas múltiples pueden comprender, por ejemplo, unas capas que tienen una composición o una conductividad diferente.

20 Más preferido es que la capa de ánodo y/o la capa de cátodo sean en cada caso una estructura de capas múltiples.

25 Unos materiales apropiados para la formación de la capa de soporte del ánodo son unas composiciones que comprenden NiO a solas o mezclado con Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , MgO o mezclas de los mismos y/u óxido de zirconio dopado o óxido de cerio dopado, y/o un óxido metálico con una conductividad de iones de oxígeno o de protones. Unos elementos dopantes apropiados son Sc, Y, Ce, Ga, Sm, Gd, Ca y/o cualquier elemento de los Ln o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, la capa de soporte del ánodo es formada a partir de una composición que comprende NiO y óxido de zirconio dopado u óxido de cerio dopado.

30 Unos materiales apropiados para la formación de la capa de ánodo incluyen unas composiciones como las que se han dado por ejemplo para las anteriores capas de soporte del ánodo, comprendiendo además un catalizador (p.ej. Ni y/o Cu) o un precursor del mismo mezclado con un óxido de zirconio dopado, un óxido de cerio dopado y/o un óxido metálico con una conductividad de iones de oxígeno o de protones.

35 Se prefieren para la capa de ánodo unos materiales seleccionados entre el conjunto formado por Ni, una aleación de Ni y Fe, Cu, un óxido de cerio dopado, un óxido de zirconio dopado, o unas mezclas de los mismos. Alternativamente, se pueden usar como materiales de ánodo $\text{Ma}_s\text{Ti}_{1-x}\text{Mb}_x\text{O}_{3-5}$, con **Ma** = Ba, Sr, Ca; **Mb** = V, Nb, Ta, Mo, W, Th, U; $0 \leq s \leq 0,5$; o $\text{LnC}_{r1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-5}$, con **M** = T, V, Mn, Nb, Mo, W, Th, U.

40 Son preferidos para la capa de cátodo y la capa de precursor del cátodo unos materiales seleccionados entre el conjunto formado por LSM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$) MnO_{3-5} , ($\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x$) MnO_{3-5} , LSFC ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$) $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-5}$, ($\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x$) $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-5}$, ($\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x$) $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-5}$, ($\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x$) $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-5}$, ($\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x$) $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-5}$, (Y, Ca) $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-5}$, un óxido de cerio dopado, un óxido de zirconio dopado o mezclas de los mismos y/o un óxido metálico con conductividad de iones de oxígeno o de protones. Ln significa = lantánidos.

Unos materiales apropiados para la formación de la capa de electrolito incluyen un óxido de zirconio dopado, un óxido de cerio dopado, galatos o electrolitos conductores de protones ($\text{SrCe}(\text{Yb})\text{O}_{3-5}$, $\text{BaZr}(\text{Y})\text{O}_{3-5}$) o similares.

Unos materiales apropiados para la formación de la capa de barrera incluyen un óxido de cerio dopado. Preferiblemente, la capa tiene un espesor de desde 0,1 hasta 5 μm .

45 Se pueden añadir ciertos aditivos a cada composición de capa según se necesiten, tales como agentes formadores de poros, aditivos para sinterización, disolventes, agentes tensioactivos, agentes aglutinantes, agentes de liberación y desprendimiento, y similares, tal como es bien conocido para una persona experta. Estos aditivos ayudan, por ejemplo a obtener la deseada porosidad o densidad, o a controlar la aptitud de las capas y de los componentes para el tratamiento..

- Segunda forma de realización

En la segunda forma de realización, el presente invento proporciona un método de producir una celda reversible de óxidos sólidos, que comprende las etapas de:

- 5 - colar en cinta una capa de soporte del ánodo sobre un soporte (1);
- colar en cinta una capa de electrolito sobre un soporte (3);
y o bien
- colar en cinta una capa de ánodo sobre la parte superior de dicha capa de soporte del ánodo;
- estratificar dicha capa de electrolito sobre la parte superior de dicha capa de ánodo;
- 10 - opcionalmente retirar el o los soportes (1) y/o (3) desde la capa de soporte del ánodo y/o la capa de electrolito; y
- sinterizar la estructura de capas múltiples; o
- colar en cinta una capa de ánodo sobre la parte superior de dicha capa de electrolito;
- estratificar dicha capa de soporte del ánodo sobre la parte superior de dicha capa de ánodo;
- 15 - opcionalmente retirar el o los soportes (1) y/o (3) desde la capa de soporte del ánodo y/o la capa de electrolito; y
- sinterizar la estructura de capas múltiples;

en donde por lo menos una etapa de estratificación se lleva a cabo bajo una presión de 1 a 5 bares y a una temperatura comprendida entre 20°C y 250°C.

20 Tal como se ha bosquejado anteriormente para la primera forma de realización, la estructura de capas múltiples, obtenida, de la segunda forma de realización se puede usar en aplicaciones de SOC, tales como una celda de combustible de óxidos sólidos o una celda de electrolisis de óxidos sólidos, o como una membrana de separación.

25 Preferiblemente, la estructura de capas múltiples obtenida es reversible. El concepto de "reversible" en el sentido del presente invento se refiere a la estructura básica común de las SOFC's y SOEC's. En una SOFC, un combustible es alimentado a la celda y convertido en un polvo, mientras que en una SOEC un polvo se aplica. La estructura de capas múltiples, obtenida con el procedimiento del presente invento, puede ser apropiada preferiblemente para ser usada en ambos tipos de celdas, las SOFC's y SOEC's, y por lo tanto es una estructura reversible de capas múltiples.

30 Preferiblemente, las etapas de colar en cinta una capa de soporte del ánodo sobre un soporte (1) y de colar en cinta una capa de ánodo sobre la parte superior de la capa de soporte del ánodo se llevan a cabo mediante una colada concomitante de las respectivas capas. Se prefiere adicionalmente emplear una colada en cinta de material húmedo sobre material húmedo. Esto asegura una excelente unión de las dos capas entre ellas. Además, una etapa de desecación se puede omitir en una colada de material húmedo sobre material húmedo, haciendo de esta manera que el procedimiento consuma menos tiempo y de retorno sea más barato.

35 Se prefiere también que la etapa de colar en cinta dicha capa de ánodo sobre la parte superior de la capa de electrolito se lleve a cabo mediante una colada concomitante de las respectivas capas. Se prefiere adicionalmente emplear una colada en cinta de material húmedo sobre material húmedo en esta etapa. Además, una etapa de desecación se puede omitir en una colada de material húmedo sobre material húmedo, haciendo de esta manera que el procedimiento consuma menos tiempo y de retorno sea más barato.

40 La colada concomitante da como resultado ventajosamente una gran reducción en los costos de producción. Se prefiere colar concomitantemente las capas directamente sobre un soporte, tal como una correa de acero. La colada concomitante puede incluir preferiblemente una capa de cátodo o una capa de precursor del cátodo. De esta manera se puede omitir una etapa de sinterización adicional.

El método comprende además preferiblemente las etapas de:

- 45 - colar en cinta una capa de cátodo o una capa de precursor del cátodo sobre un soporte (4);
- retirar dicho soporte (3) desde la capa de electrolito;
- estratificar dicha capa de cátodo o dicha capa de precursor del cátodo sobre la parte superior de dicha capa de electrolito; y
- opcionalmente retirar dicho soporte (4),
- 50 antes de sinterizar la estructura de capas múltiples.

También se prefiere el método que comprende además las etapas de:

- retirar dicho soporte (3) desde la capa de electrolito;
- 5 y
- colar en cinta una capa de cátodo o una capa de precursor del cátodo sobre la parte superior de dicha capa de electrolito

antes de sinterizar la estructura de capas múltiples.

El cátodo no solamente puede ser aplicado por estratificación o por colada en cinta directa sobre la capa de electrolito tal como se ha bosquejado anteriormente, y que es preferido, sino que también puede ser aplicado por otros métodos tales como una colada en cinta directa, una proyección o una impresión por serigrafía.

10 Por supuesto, también se puede aplicar una capa de barrera si se desea. La capa de barrera puede ser aplicada de la misma manera que el cátodo, es decir por estratificación o por colada en cinta directa, proyección o impresión por serigrafía. La capa de barrera impide ventajosamente unas reacciones interfaciales entre el electrolito y el cátodo. Dependiendo de la composición del cátodo, la capa de barrera es una capa opcional y se puede emplear si se desea.

15 Las partes preferidas de la primera forma de realización, incluyendo unas etapas de método adicionales, unas capas adicionales, tales como la capa de barrera y la capa de cátodo o la capa de precursor del cátodo, unos espesores, unas estructuras de capas múltiples y los materiales para cada una de las capas, tal como se ha bosquejado anteriormente, junto con las diversas ventajas de los mismos, desde luego se aplican al método de la segunda forma de realización.

20 Unas ventajas adicionales de estratificar la capa de electrolito sobre una capa de soporte del ánodo y una capa de ánodo concomitantemente colada, consisten en que se mantienen los beneficios de colar concomitantemente para la capa de soporte del ánodo y la capa de ánodo, y en que además es posible, antes de sinterizar, realizar un control independiente de la calidad de la capa de electrolito. Los defectos en el electrolito son muy críticos y deben de ser evitados.

25 Con el método del presente invento se proporciona ventajosamente un procedimiento más eficiente con el que se obtiene una estructura de capas múltiples con alta exactitud, al mismo tiempo que se mantiene la baratura. La cantidad de material de desecho es reducida significativamente, se necesitan menos tiempo y menos energía, y el producto obtenido es menos susceptible a tener defectos que causen una descomposición durante el funcionamiento debido a una significativa reducción de las impurezas. Además, algunos materiales pueden ser
30 vueltos a usar incluso reduciendo adicionalmente la cantidad de material de desecho.

Debido a las etapas de colada en cinta, los métodos para formar las respectivas capas no están limitados con respecto al tamaño máximo de las capas obtenidas. Esto permite producir a gran escala de una manera efectiva las estructuras de capas múltiples con el fin de satisfacer la demanda del mercado sin la necesidad de que se requieran
35 múltiples tamaños de producción para el mismo rendimiento de salida si, por ejemplo, se usa una pintura por proyección como una de las etapas de producción.

El presente invento proporciona además una estructura sinterizada de capas múltiples, que es obtenible por el método anterior. Ventajosamente, dicha estructura de capas múltiples exhibe menos defectos de las capas, causados por impurezas. Además, la estructura obtenida tiene una homogeneidad muy mejorada de la microestructura de cada capa a lo largo de todo el proceso. Además, el espesor de cada capa puede ser controlado
40 con mucha precisión y exactitud sin variaciones del espesor ni desecho de material.

Por lo tanto, la estructura de capas múltiples, obtenida, es más robusta mientras que cada capa puede ser apilada sobre cada una de las otras con buen contacto entre ellas. Consiguientemente, la estructura de capas múltiples obtenida es menos propensa a un fallo durante el funcionamiento, en comparación con las estructuras de capas múltiples de la técnica anterior, y la duración de vida útil y la confiabilidad se pueden mejorar de una manera
45 significativa.

La estructura de capas múltiples del presente invento es apropiada para usarse en unas aplicaciones que incluyen, por ejemplo, celdas de combustible de óxidos sólidos, celdas de electrolisis de óxidos sólidos y membranas para la separación de oxígeno o protones.

50 El invento será ilustrado ahora por medio de los siguientes Ejemplos. Existen unas formas de realización y unos ejemplos alternativas/os sin apartarse del alcance del presente invento. Las celdas de combustible de óxidos sólidos, que se han formado, se pueden hacer funcionar también en el modo inverso de los aparatos electrolizadores de óxidos sólidos.

Ejemplos

Ejemplo 1 ilustrativo: Producción de una celda de combustible de óxidos sólidos (que está fuera del alcance de las reivindicaciones).

- 5 En la primera etapa, tres capas se colaron en cinta individualmente sobre un soporte polimérico. La capa 1 era: una capa de soporte del ánodo, la capa 2 era: una capa de ánodo activo y la capa 3 era: una capa de electrólito. Las suspensiones para colar en cinta fueron producidas por medio de una molienda en un molino de bolas de polvos con una poli(vinil pirrolidona) (PVP), un aceite del pescado lacha, un poli(vinil butiral) (PVB) y EtOH + MEK (metil-etil-cetona) como aditivos. Después de haber controlado el tamaño de las partículas, las suspensiones fueron coladas en cinta usando un sistema de doble cuchilla extendedora y las capas obtenidas fueron secadas subsiguientemente.
- 10 Capa 1: La suspensión comprendía óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio (YSZ) y aproximadamente 55 % en volumen de un polvo de NiO. El espesor en bruto de la capa colada en cinta estaba situado en la región de los 400 μm . La porosidad de esta capa estaba en la región del 30 % después de la sinterización y de la reducción.
- 15 Capa 2: La suspensión comprendía óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio (YSZ) y aproximadamente 60 % en volumen de polvo de NiO. Como agente formador de poros se añadió 20 % en volumen de grafito. El espesor en bruto de la capa colada en cinta era de aproximadamente 25 μm . La porosidad de esta capa era de aproximadamente 25 % después de la sinterización y de la reducción.
- Capa 3: La suspensión comprendía óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio (YSZ) y el espesor en bruto de la capa colada en cinta era de aproximadamente 15 μm .
- 20 En la segunda etapa, las cintas fueron estratificadas según el esquema AS-A-E empleando unos rodillos calentados en un conjunto de doble rodillo, en el que la estratificación tuvo lugar en una sola pasada. La temperatura era de aproximadamente 140°C y la presión era de aproximadamente 1 bar.
- En la cuarta etapa, las cintas estratificadas fueron cortadas a las formas deseadas. Esto se hizo por punción con cuchillas dando como resultado unas áreas de 12x12 cm^2 después de haber sinterizado. El soporte fue retirado desde las capas 1 y 3.
- 25 En la primera etapa, la semi-celda fue sinterizada. La semi-celda fue colocada dentro de un horno y sinterizada a aproximadamente 1.350°C y dejada allí durante aproximadamente 12 horas antes de enfriar hasta la temperatura ambiente.
- 30 En la sexta etapa, un cátodo fue depositado sobre la semi-celda sinterizada mediante pintura por proyección con una suspensión que comprendía una mezcla en una relación ponderal de 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 produjo tal como se ha descrito para las suspensiones en la etapa 1. El espesor de la capa proyectada era de 30 μm antes de sinterizar.
- La séptima etapa fue la sinterización de la celda en un horno a aproximadamente 1.100°C durante 2 horas antes de enfriar a la temperatura ambiente.
- 35 **Ejemplo 1:** Producción de una celda de combustible de óxidos sólidos con una colada concomitante y una estratificación.
- La primera etapa fue una colada en cinta de la capa 1; un soporte del ánodo sobre un papel. Las suspensiones se produjeron tal como se ha descrito para las suspensiones en el Ejemplo ilustrativo 1, etapa 1.
- 40 La suspensión comprendía óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio (YSZ) y aproximadamente 55 % en volumen de un polvo de NiO. El espesor en bruto era de aproximadamente 250 μm . La porosidad reducida sinterizada era de aproximadamente 32 %.
- La segunda etapa fue una colada en cinta de la capa 2: un electrólito sobre una película de papel. La suspensión se produjo tal como se ha descrito para las suspensiones en el Ejemplo ilustrativo 1, etapa 1. La suspensión comprendía óxido de zirconio estabilizado con óxidos de escandio y de itrio (SYSZ). El espesor en bruto era de aproximadamente 12 μm .
- 45 En la tercera etapa un ánodo (capa 3) fue colado en cinta sobre la capa 2 sin ninguna desecación intermedia. La suspensión comprendía óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio (YSZ) y aproximadamente 60 % en volumen de NiO. El espesor en bruto de la capa colada era de aproximadamente 30 μm .

ES 2 394 194 T3

La cuarta etapa fue la estratificación de la capa 1 sobre el lado de la capa 3 de las capas 2 y 3 concomitantemente coladas. La estratificación se realizó empleando unos rodillos calentados en un conjunto de doble rodillo y tuvo lugar en una sola pasada. La temperatura era de 170°C y la presión era de aproximadamente 2 bares.

5 En la quinta etapa, las cintas estratificadas fueron cortadas en trozos cuadrados. Esto se realizó puncionando con cuchillas dando como resultado unas áreas de aproximadamente 20x20 cm² después de haber sinterizado.

La sexta etapa se llevó a cabo como las etapas 5 hasta 7 en el Ejemplo ilustrativo 1.

REIVINDICACIONES

1. Un método de producir una celda reversible de óxidos sólidos, que comprende las etapas de:

- 5 - colar en cinta una capa de soporte del ánodo sobre un soporte (1),
- colar en cinta una capa de electrólito sobre un soporte (3);
- y o bien
- colar en cinta una capa de ánodo sobre la parte superior de dicha capa de soporte del ánodo;
- estratificar dicha capa de electrólito sobre la parte superior de dicha capa de ánodo;
- opcionalmente retirar el o los soportes (1) y/o (3) desde la capa de soporte de soporte del ánodo y/o la capa de electrólito;
- 10 - sinterizar la estructura de capas múltiples; o
- colar en cinta una capa de ánodo sobre la parte superior de dicha capa de electrólito;
- estratificar dicha capa de soporte del ánodo sobre la parte superior de dicha capa de ánodo;
- opcionalmente retirar el o los soportes (1) y/o (3) desde la capa de soporte del ánodo y/o desde la capa de electrólito; y
- 15 - sinterizar la estructura de capas múltiples,

en donde por lo menos una etapa de estratificación se lleva a cabo bajo una presión de 1 a 5 bares y a una temperatura comprendida entre 20°C y 250°C.

2. El método de la reivindicación 1, que comprende además las etapas de:

- 20 - colar en cinta una capa de cátodo o una capa de precursor del cátodo sobre un soporte (4);
- retirar dicho soporte (3) desde la capa de electrólito;
- estratificar dicha capa de cátodo o dicha capa de precursor del cátodo sobre la parte superior de dicha capa de electrólito; y
- opcionalmente retirar dicho soporte (4);
- 25 - antes de sinterizar la estructura de capas múltiples.

3. El método de la reivindicación 1, que comprende además las etapas de:

- retirar dicho soporte (3) desde la capa de electrólito; y
- colar en cinta una capa de cátodo o una capa de precursor del cátodo sobre la parte superior de dicha capa de electrólito,
- 30 - antes de sinterizar la estructura de capas múltiples.

4. El método de la reivindicación 1, que comprende además las etapas de:

- colar en cinta una capa de cátodo o una capa de precursor del cátodo sobre la parte superior de la capa de electrólito antes de sinterizar la estructura de capas múltiples.

35 5. El método de las reivindicaciones 2 hasta 4, que comprende además la etapa de impregnar la capa de precursor del cátodo con un catalizador o con un material precursor del catalizador, y que comprende opcionalmente la etapa de impregnar dicho(s) material(es) de electrólito.

40 6. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa de colar en cinta una capa de ánodo sobre la parte superior de dicha capa de soporte del ánodo o de colar en cinta una capa de ánodo sobre la parte superior de dicha capa de electrólito se lleva a cabo mediante una colada de material húmedo sobre material húmedo.

7. Una estructura de capas múltiples sinterizadas, obtenible por el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 6.

8. Uso de la estructura de capas múltiples de la reivindicación 7 para celdas de combustible de óxidos sólidos, celdas de electrólisis de óxidos sólidos o membranas.