

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 423**

51 Int. Cl.:

**C25B 9/00** (2006.01)

**H01M 8/12** (2006.01)

**H01M 4/86** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2009 E 09753093 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **17.08.2011 EP 2356713**

54 Título: **Sustrato poroso de metal o aleación metálica, su procedimiento de preparación, y celdas de EHT o de SOFC con soporte metálico que comprenden este sustrato**

30 Prioridad:

**12.11.2008 FR 0857664**

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

**31.01.2013**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)  
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc  
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**MOUGIN, JULIE y  
PIETRI, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**PÉREZ BARQUÍN, Eliana**

**ES 2 394 423 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

Sustrato poroso de metal o aleación metálica, su procedimiento de preparación, y celdas de EHT o de SOFC con soporte metálico que comprenden este sustrato

5

### Campo técnico

La invención se refiere a un sustrato poroso de metal o de aleación metálica.

10 La invención se refiere, además, a un procedimiento de preparación de este sustrato mediante prensado-sinterización.

15 La invención se refiere, por último, a una celda de electrolizador de alta temperatura (“EHT” o “HTE” en inglés) o de pila de combustible de alta temperatura (“SOFC” o “Solid Oxide Fuel Cell” en inglés), de manera más precisa una celda de electrolizador de alta temperatura o de pila de combustible de alta temperatura con soporte metálico (“MSC” o “Metal Supported Cell” en inglés) que comprende dicho sustrato.

20 De este modo se puede definir de manera general el campo técnico de la invención como el de las nuevas tecnologías de la energía, de manera más particular como el de los electrolizadores de alta temperatura y de las pilas de combustible de alta temperatura y, de manera aun más precisa, como el de las celdas de los electrolizadores de alta temperatura y de las pilas de combustible de alta temperatura con soporte de metal.

### Estado de la técnica anterior

25 La primera generación de celdas de electrolizador de alta temperatura o de pilas de combustible de alta temperatura comprendía un soporte formado por el electrolito y se denominaba por ello Celda con electrolito soporte (“ESC” o “Electrolyte-Supported Cell” en inglés). Esta celda con electrolito soporte está representada en la figura 1: el electrodo de oxígeno O<sub>2</sub> (1) y el electrodo de hidrógeno o de agua (2) se disponen a ambos lados del electrolito espeso que constituye el soporte (3).

30

La segunda generación de celdas de electrolizador de alta temperatura o de pilas de combustible de alta temperatura comprendía un soporte formado por un electrodo y se denominaba por tanto Celda con ánodo soporte (“ASC” o “Anode-Supported Cell” en inglés) conocida como “SOFC” o Celdas con cátodo soporte (“CSC” o “Cathode-Supported Cell” en inglés) conocida como “EHT”. Esta celda con electrodo soporte “ASC” o “CSC” está representada en la figura 2: el electrolito (3) y el electrodo de oxígeno (1) están dispuestos sobre el electrodo espeso de hidrógeno o de agua (2) que sirve de soporte.

35

40 La tercera generación de celdas de electrolizador de alta temperatura o de pilas de combustible de alta temperatura, la cual nos interesa de manera más particular en el presente documento comprende un soporte metálico poroso y se denomina, por lo tanto, Celda con soporte metálico (“MSC”). Esta celda con soporte metálico se puede presentar de acuerdo con dos configuraciones que están respectivamente representadas en las figuras 3A y 3B según si el electrodo que está colocado en contacto con el soporte metálico poroso es el electrodo de hidrógeno o de agua (2) (figura 3A) o bien el electrodo de oxígeno (1) (figura 3B). Se pueden encontrar más detalles sobre estos diferentes tipos de “EHT” y de “SOFC” en el documento [1].

45

Las celdas con soporte metálico representadas en las figuras 3A y 3B comprenden cuatro capas (de las cuales una capa metálica y tres capas de cerámica), esto es:

50

- el soporte metálico poroso (4), por lo general con un espesor inferior a 1 mm que garantiza:

- el soporte mecánico de la celda gracias a sus propiedades mecánicas y a su espesor;
- la distribución de los gases hasta el electrodo para las reacciones electroquímicas gracias a su porosidad;

55

- la recolección de la corriente gracias a su naturaleza metálica conductora.

- el electrodo H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (2) que es el ánodo para una SOFC y el cátodo para un EHT. Por medio del soporte metálico (4) este electrodo se puede hacer más delgado, con por ejemplo un espesor inferior a 50 μm, su resistencia a los ciclos redox es por lo tanto mayor y su coste es menos elevado;

60

- el electrolito (3), conductor iónico para los iones O<sup>2-</sup>. El electrolito (3) se puede hacer más delgado con, por ejemplo un espesor inferior a 10 μm, por lo tanto su temperatura de funcionamiento se puede reducir;

65 - el electrodo de O<sub>2</sub> (1) que es el cátodo para una SOFC y el ánodo para un EHT. Este electrodo (1) se puede hacer más delgado con por ejemplo un espesor inferior a 50 μm.

5 En los documentos [2] y [3] se mencionan diferentes tipos de materiales metálicos para elaborar los soportes metálicos porosos. Se trata, en primer lugar, de aleaciones metálicas producidas mediante la metalurgia clásica, y a continuación de aleaciones producidas mediante la metalurgia de polvos, que se presentan en estos documentos como los mejores candidatos para realizar el soporte metálico [2-3].

10 En estos soportes se depositan las capas cerámicas (ánodo, electrolito, cátodo) mediante un procedimiento de depósito de plasma al vacío ("VPS" o "Vacuum Plasma Spraying") que no necesita ninguna etapa de sinterización a alta temperatura [2-3].

El procedimiento para realizar el sustrato poroso no se describe en esos documentos, y tampoco se menciona una optimización de la microestructura y de la porosidad con eventualmente un gradiente de esta.

15 Por otra parte, ni se describe ni se sugiere en los documentos [2] y [3] una oxidación parcial del soporte metálico poroso.

En los documentos [5] a [8] se describe un soporte metálico poroso. Se consideran dos opciones para depositar a continuación las capas cerámicas sobre ese soporte:

20 - o bien se depositan las capas cerámicas sobre el soporte metálico "en verde", es decir, no sinterizado, y a continuación el conjunto del soporte y de las capas cerámicas se sinterizan conjuntamente a alta temperatura, pero en una atmósfera reductora para evitar una oxidación importante del soporte metálico;

25 - o bien se depositan las capas cerámicas sobre el soporte metálico ya sinterizado y a continuación se sinterizan de forma independiente, lo que debe hacerse a una temperatura más baja, sin duda para evitar la oxidación del metal y su densificación.

30 Las técnicas de depósito de las capas cerámicas son mayoritariamente las técnicas clásicas por vía húmeda, como la colada en banda o la serigrafía.

El soporte metálico poroso, de acuerdo con el documento [4], se puede producir mediante colada en banda [4].

35 El documento [8] menciona un soporte metálico poroso tubular realizado mediante prensado isostático, sin duda porque la geometría tubular no permite la colada en banda.

40 Los documentos [4] a [8] no hacen ninguna alusión a una optimización de la microestructura, o de la porosidad con eventualmente un gradiente sea cual sea la técnica utilizada. Los documentos [4] a [8] tampoco hacen ninguna alusión a ninguna etapa de oxidación parcial previa (preoxidación) del soporte metálico poroso antes de su utilización.

En los documentos [9], [10] y [11] se utiliza un soporte metálico bi-zona que es denso en los laterales para garantizar la estanqueidad y agujereado en el medio para distribuir los gases.

45 Los orificios en la parte central del soporte se realizan mediante mecanizado (fotoquímico [10] o láser [11]). Los orificios formados tienen un diámetro de entre 10 y 30  $\mu\text{m}$ . El documento [9] propone una estructura alveolada para esta parte porosa del soporte.

50 A causa de la tecnología utilizada para realizar los orificios, el tamaño de los orificios es idéntico, sin gradiente, en todo el espesor del soporte mecánico y no hay optimización de la microestructura.

En estos documentos ni se menciona ni se sugiere una oxidación del soporte metálico de forma previa a su utilización (preoxidación).

55 Las capas cerámicas se depositan, por su parte, mediante unas técnicas por vía húmeda.

La gama de temperaturas de funcionamiento considerada en estos documentos [9], [10] y [11] es solamente de entre 500  $^{\circ}\text{C}$  y 600  $^{\circ}\text{C}$ .

60 El documento [12] se refiere a las celdas tubulares con soporte metálico. Únicamente se indica que el tubo soporte de sustrato poroso metálico se realiza mediante unas "técnicas con costes industriales", pero sin dar más datos.

65 El documento [13] menciona las celdas con soporte metálico cuyos soportes metálicos porosos están formados por placas de metal ("Hastelloy") con una porosidad de un 27,5 % [13]. Parecería que se trata más bien de placas perforadas con orificios del tipo de las que se describen en los documentos [9], [10] y [11].

El documento [14] se refiere a unas celdas tubulares con soporte metálico, en la cuales el soporte metálico es

poroso con una porosidad entre un 20 y un 75 %. Este soporte metálico se prepara mediante un procedimiento por vía húmeda y no se plantea ni una optimización de su porosidad, y menos aun de un gradiente de esta, ni una oxidación del soporte metálico antes de su utilización (preoxidación).

5 En el documento [15] se expone un concepto denominado "bipolar plate-supported SOFC". Una placa metálica, que actúa como interconector (o placa bipolar) entre dos celdas contiguas de un apilamiento, se utiliza también como soporte para las celdas cerámicas. Entre esta placa densa y las celdas cerámicas se intercalan unos sustratos porosos metálicos. Estos se depositan mediante unas técnicas por vía húmeda del mismo modo que las capas cerámicas y se sinterizan conjuntamente con estas [15]. No se menciona en este documento [15] una optimización  
10 de la porosidad de los soportes porosos metálicos, y menos aun de un gradiente cualquiera de esta, ni de una oxidación de estos poros metálicos de forma previa a su utilización.

El documento [1] ya citado, menciona unas celdas con un soporte metálico de aleación FeCr, pero no da ningún detalle sobre el tipo de soporte, y en particular su porosidad, así como tampoco su conformación.

15 El documento [16] se refiere a una celda con soporte metálico cuyo soporte metálico es una placa metálica que presenta unas cavidades y canales para distribuir los gases hasta el electrodo, esos canales estando realizados mediante ataque químico. No se puede, por lo tanto, hablar realmente de porosidad en este documento y menos aun de una optimización o de un gradiente de esta. Además, en este documento no se menciona ninguna oxidación del  
20 soporte metálico de forma previa a su utilización (preoxidación).

Por otra parte, hay que señalar que en todos los documentos que se han citado con anterioridad la aplicación "EHT" apenas se menciona e incluso no se menciona nunca.

25 No obstante, el documento [17] describe un procedimiento para preparar una SOFC reversible, es decir que puede funcionar en modo SOFC y en modo EHT. En ese documento, se menciona la utilización de un soporte metálico poroso, en particular de acero inoxidable ferrítico. La porosidad del soporte metálico se realiza mediante la adición de agentes porógenos durante la fabricación del soporte y la porosidad se puede ajustar con precisión actuando sobre la cantidad de agentes porógenos que se añaden. Sin embargo, no se menciona en ese documento ni el  
30 tamaño de los poros, ni el gradiente de porosidad. Por otra parte, en los ejemplos de ese documento, se precisa que el soporte poroso se realiza mediante colada en banda.

Por último, en ese documento ni se menciona ni se sugiere una oxidación del soporte poroso de forma previa a su utilización (preoxidación).

35 El documento de Molins y otros [18] presenta un sustrato poroso metálico, realizado mediante prensado y sinterización con hidrógeno a partir de la mezcla comercial de acero inoxidable 430L y evalúa su resistencia frente a la oxidación. Se indica una porosidad de un 40 % y se concluye que la resistencia a la oxidación de este sustrato poroso no resulta satisfactoria para una aplicación en SOFC. Este documento no menciona el depósito de capas cerámicas sobre este sustrato poroso, ni la optimización de su microestructura y en particular de su porosidad, ni la  
40 oxidación del sustrato poroso de forma previa a su utilización, esto es la preoxidación del sustrato poroso.

El documento WO-A1-2007/105096 describe una pila de combustible que comprende esencialmente una unidad de producción de electricidad con un electrolito y un electrodo; un separador y un bloque poroso que está intercalado  
45 entre la unidad de producción de electricidad y el separador y que se alimenta con gas de reacción; una sección de "prevención" prevista sobre el bloque poroso para impedir que el gas salga del bloque poroso.

En ese documento, el bloque poroso que incluye la sección de prevención no presenta un gradiente de porosidad desde la primera superficie principal hasta la segunda superficie principal, sino un gradiente lateral.

50 Por otra parte, en ese documento ni se describe ni se sugiere un sustrato metálico poroso parcialmente oxidado que se obtiene por medio de una oxidación parcial con un gas oxidante.

El documento EP-A-1760817 se refiere a una SOFC planar que comprende dos componentes. El primer componente comprende al menos una capa metálica porosa, de preferencia dos capas metálicas porosas, y de  
55 manera aun más preferente 3 capas metálicas porosas.

En ese documento ni se describe ni se sugiere un sustrato metálico poroso parcialmente oxidado que se obtiene por medio de una oxidación parcial con un gas oxidante.

60 El documento WO-A2-2008/048445 se refiere a una "SOFC" que comprende un ánodo de un cermet que comprende una fase níquel y una fase cerámica.

Este documento describe una capa de cermet y no una capa metálica con un gradiente de porosidad.

65 Por otra parte, esta capa constituye un ánodo y no el soporte metálico de una celda de pila de combustible.

Además, en este documento ni se describe ni se sugiere un sustrato metálico poroso parcialmente oxidado que se obtiene mediante una oxidación parcial con un gas oxidante.

5 El documento WO-A-03/107455 se refiere a un procedimiento para preparar unas placas metálicas con un gradiente de composición desde una de las superficies de la placa hasta la otra superficie. Esta placa está destinada en particular a utilizarse como placa de interconexión para las SOFCs.

10 En ese documento, se prepara una placa con un gradiente de composición y no un gradiente de porosidad ya que el gradiente de composición no implica un gradiente de porosidad.

Además, en ese documento no se describe ni se sugiere un sustrato metálico poroso parcialmente oxidado que se obtiene por medio de una oxidación parcial con un gas oxidante.

15 El documento WO-A-02/35628 describe una SOFC que comprende un soporte de acero inoxidable ferrítico que comprende una zona no porosa y una zona porosa; una placa bipolar de acero inoxidable ferrítico situada bajo una superficie de la zona porosa del soporte; una primera capa de electrodo situada sobre la otra superficie de la zona porosa del soporte; una capa de electrolito situada sobre la primera capa de electrodo; y una segunda capa de electrodo situada sobre la capa de electrolito.

20 No hay en el soporte de ese documento ningún gradiente de porosidad desde la primera superficie principal hasta la segunda superficie principal.

25 Además, en ese documento ni se describe ni se sugiere un sustrato metálico poroso parcialmente oxidado que se obtiene por medio de una oxidación parcial con un gas oxidante.

El documento WO-A-02/27846 describe unas pilas de combustible que comprende unos elementos porosos que permiten el paso de los fluidos y conducen la corriente eléctrica.

30 En ese documento no se describe ni se sugiere un sustrato metálico poroso parcialmente oxidado que se obtiene por medio de una oxidación parcial con un gas oxidante.

35 En ninguno de los documentos WO-A1-2007/105096, EP-A-1760817, WO-A2-2008/048445, WO-A-03/107455, WO-A-02/35628 y WO-A-02/27846 ni se describe ni se sugiere un sustrato metálico poroso parcialmente oxidado que se obtiene por medio de una oxidación parcial con un gas oxidante, y aun menos la combinación de una oxidación parcial del sustrato con un gradiente de porosidad desde una primera superficie principal hasta una segunda superficie principal.

40 En ninguno de los documentos citados con anterioridad se alude a la cuestión de la optimización del soporte metálico poroso para favorecer la fijación de las capas cerámicas, cuando este es un problema crucial para el buen funcionamiento de una celda SOFC-EHT.

45 Existe, por lo tanto, la necesidad para un soporte metálico poroso para celda de electrolizador de alta temperatura ("EHT" o "HTE" en inglés) o de pila de combustible de alta temperatura ("SOFC" o "Solid Oxide Fuel Cell") que permita una excelente fijación de las capas cerámicas y, por otra parte, una excelente resistencia frente a la oxidación por los gases que se utilizan.

50 Existe de manera más general la necesidad para este tipo de soporte metálico poroso de que este presente unas propiedades que cumplan con los siguientes criterios y exigencias:

Propiedades físicas y físico-químicas:

55 1º) el soporte debe hacer la función de soporte mecánico de la celda: debe, por lo tanto, presentar una cierta cohesión y un espesor suficiente, así como unas propiedades mecánicas suficientes;

2º) el soporte debe garantizar la conducción y la distribución de los gases hasta el electrodo: debe, por lo tanto, presentar una porosidad adaptada a los gases y a los flujos considerados;

60 3º) el soporte debe garantizar la recogida de la corriente:

- debe, por lo tanto, ser conductor electrónico, lo que es posible gracias a su naturaleza metálica;

65 - debe seguir siendo conductor electrónico a lo largo del tiempo, en un funcionamiento de larga duración de la celda a temperatura elevada, es decir que debe, en particular, resistir a la oxidación en las atmósferas consideradas, esto es H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O o O<sub>2</sub>/aire de acuerdo con la configuración seleccionada;

4º) el soporte debe permitir el depósito del primer electrodo, que es un material cerámico (óxido), o un cermet metal/óxido (tradicionalmente Ni-YSZ), debe, por lo tanto:

- 5 - tener una superficie que permita una buena fijación tanto física como química de esta capa de cerámica o de cermet;
- 10 - poder soportar la etapa de sinterización de las capas cerámicas de los electrodos y del electrolito que puede ser necesaria de acuerdo con los procedimientos de depósito de las capas cerámicas seleccionadas. Para poder soportar esta etapa de sinterización el soporte debe:
- conservar su porosidad durante este tratamiento;
  - no oxidarse de forma importante;
- 15 - tener un coeficiente de expansión térmica compatible con el de las capas de cerámica o de cermet depositadas;
- no reaccionar químicamente con el material del electrodo (óxido o cermet) depositado.

Propiedades económicas:

- 20 5º) el soporte debe ser barato, uno de los objetivos siendo reducir el coste de las celdas con soporte metálico con respecto a los demás tipos de celdas;
- 25 6º) el soporte debe poder conformarse con unas técnicas simples, rápidas, fiables y poco costosas;
- 7º) el soporte debe poder conformarse con unos tamaños y unas formas variadas que pueden ser necesarias para la aplicación (formas circulares, cuadradas, de pequeño tamaño, de gran tamaño...).

30 El objetivo de la presente invención es ofrecer un soporte metálico poroso para celda de electrolizador de alta temperatura ("EHT" o "HTE" en inglés) o de pila de combustible de alta temperatura ("SOFC" o "Solid Oxide Fuel Cell") que cumpla, entre otras cosas, con las necesidades que se han mencionado con anterioridad, que presente las propiedades que se han citado más arriba y que satisfaga los criterios y exigencias que se han enumerado hasta aquí.

35 El objetivo de la presente invención también es ofrecer un soporte metálico poroso de este tipo que no presente los inconvenientes, fallos, limitaciones y desventajas de los soportes porosos metálicos de la técnica anterior, que se pueden ver en los documentos que se han citado más arriba, y que supere los problemas de los soportes metálicos porosos de la técnica anterior.

**40 Exposición de la invención**

Este objetivo y otros más se consiguen, de acuerdo con la invención, mediante un sustrato parcialmente oxidado, que se obtiene sometiendo a un sustrato poroso de metal o aleación metálica que comprende unas partículas de al menos un metal o aleación metálica unidas mediante sinterización, dicho sustrato comprendiendo una primera superficie principal y una segunda superficie principal, y dicho sustrato presentando un gradiente de porosidad desde la primera superficie principal hasta la segunda superficie principal, con una oxidación parcial con un gas oxidante como el oxígeno y/o el aire.

50 De manera ventajosa, dicha oxidación parcial se puede realizar a alta temperatura y durante un corto periodo de tiempo.

De manera ventajosa, la primera superficie principal y la segunda superficie principal pueden ser unas superficies planas y paralelas. Y entonces el sustrato es, por lo tanto, un sustrato planar.

55 De manera ventajosa, la primera superficie principal puede ser una superficie superior y la segunda superficie principal puede ser una superficie inferior.

60 De manera ventajosa, la porosidad se puede reducir desde la segunda superficie principal hasta la primera superficie principal, y el sustrato puede comprender entonces, desde la segunda superficie principal hacia la primera superficie principal, al menos una capa de alta porosidad en contacto con la segunda superficie principal y una capa de baja porosidad en contacto con la primera superficie principal.

65 La capa de alta porosidad tiene una porosidad por lo general de entre un 25 % y un 65 %, de manera ventajosa de entre un 30 % y un 60 %, y la capa de baja porosidad tiene una porosidad por lo general de entre un 10 % y un 40 %, de manera ventajosa de entre un 10 % y un 30 %, sobreentendiéndose que la capa de baja porosidad tiene una porosidad inferior a la capa de alta porosidad.

La capa de alta porosidad comprende, por lo general, unos grandes poros con un tamaño, por ejemplo con un diámetro, por ejemplo de más de entre 20  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$ , y la capa de baja porosidad comprende por lo general unos pequeños poros con un tamaño, por ejemplo con un diámetro, por ejemplo de entre 1  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$ .

5 La capa de alta porosidad puede tener de manera ventajosa un espesor de entre 100  $\mu\text{m}$  y 5 mm y la capa de baja porosidad puede tener de manera ventajosa un espesor de entre 20 y 500  $\mu\text{m}$ , de preferencia de entre 50 y 100  $\mu\text{m}$ .

10 De manera ventajosa, el metal o la aleación se selecciona entre el hierro, las aleaciones a base de hierro, el cromo, las aleaciones a base de cromo, las aleaciones de hierro-cromo, los aceros inoxidable, el níquel, las aleaciones a base de níquel, las aleaciones de níquel-cromo, las aleaciones que contienen cobalto, las aleaciones que contienen manganeso, el aluminio y las aleaciones que contiene aluminio.

15 La capa de baja porosidad puede ser de un primer metal o aleación metálica y la capa de alta porosidad puede ser de un segundo metal o aleación metálica, o bien la capa de alta porosidad y la capa de baja porosidad pueden ser de un mismo metal o aleación metálica.

20 De manera ventajosa, el primer metal o aleación se puede seleccionar entre el cromo, las aleaciones a base de cromo, las aleaciones de hierro-cromo, los aceros inoxidable, el níquel, las aleaciones a base de níquel, las aleaciones de níquel-cromo.

25 De manera ventajosa, el segundo metal o aleación se puede seleccionar entre el cromo, las aleaciones a base de cromo, las aleaciones de hierro-cromo, los aceros inoxidable, el níquel, las aleaciones a base de níquel, las aleaciones de níquel-cromo.

30 De manera ventajosa, la primera superficie principal del sustrato es una superficie superior y el primer metal o aleación que constituye la capa de baja porosidad se puede seleccionar con el fin de limitar la oxidación de la superficie y/o la reactividad con un material de electrodo como un óxido o un cermet y/o para adaptar las dilataciones.

De manera ventajosa, una o varias capa(s) intermedia(s) se puede(n) prever entre la capa de alta porosidad y la capa de baja porosidad, la(s) capa(s) intermedia(s) presentando una porosidad tal que la porosidad del sustrato se reduce desde la capa de alta porosidad hasta la capa de baja porosidad.

35 El sustrato parcialmente oxidado de acuerdo con la invención se obtiene sometiendo a un sustrato poroso de metal o de aleación metálica tal y como se ha descrito con anterioridad, que se puede calificar de sustrato "no oxidado", a una oxidación parcial con un gas oxidante como el aire y/o el oxígeno.

40 Esta oxidación es una oxidación parcial controlada, es decir que se realiza en unas condiciones, por ejemplo de temperatura y de presión, como las que conducen a un sustrato parcialmente oxidado como el que se define en la presente invención y no oxidado por completo.

Esta oxidación parcial controlada se realiza de preferencia a alta temperatura, en particular a una temperatura de entre 600  $^{\circ}\text{C}$  y 1.600  $^{\circ}\text{C}$ , de preferencia de entre 800 o 900  $^{\circ}\text{C}$  y 1.200  $^{\circ}\text{C}$ , y durante un periodo corto de tiempo.

45 Por "periodo corto de tiempo", se entiende de manera general un periodo de entre 1 y 20 minutos, de preferencia de entre 1 y 10 minutos.

50 Por "sustrato parcialmente oxidado" en el sentido de la invención, se entiende que sustancialmente todas las partículas del sustrato, de preferencia todas las partículas del sustrato, están oxidadas, y que cada una de estas partículas está parcialmente oxidada, de manera general en una capa superficial, y no oxidada por completo.

55 Dicho de otro modo, el término "parcialmente" se refiere más bien a la oxidación de cada partícula, grano, y no al sustrato considerado en su conjunto (del cual únicamente una parte geoméricamente limitada estaría oxidada), ya que sustancialmente todas las partículas y, de preferencia, todas las partículas están, cada una, parcialmente oxidadas. Estas partículas se encuentran por todo el volumen del sustrato.

60 El sustrato o soporte metálico poroso, parcialmente oxidado, de acuerdo con la invención nunca antes se ha descrito en la técnica anterior tal y como se ha visto en particular con los documentos que se han citado con anterioridad. En particular, el gradiente de porosidad que presenta el soporte o sustrato de acuerdo con la invención combinado con una oxidación parcial ni se mencionan ni se sugieren en la técnica anterior.

65 El sustrato de acuerdo con la invención se puede calificar de "sustrato preoxidado" en el sentido de que está sometido a una oxidación previa a su utilización, su aplicación. Esta preoxidación que forma parte del procedimiento de fabricación del sustrato no se debe confundir con la oxidación a la cual se somete al sustrato durante su utilización.

El sustrato o soporte metálico poroso parcialmente oxidado de acuerdo con la invención responde, entre otras cosas, al conjunto de las necesidades que se han mencionado con anterioridad.

5 El sustrato o soporte poroso parcialmente oxidado de acuerdo con la invención presenta unas propiedades que satisfacen los criterios y exigencias que se han indicado con anterioridad, el sustrato o soporte poroso de acuerdo con la invención aporta una solución a los problemas que plantean los sustratos de la técnica anterior y no presenta ninguno de los inconvenientes.

10 En particular, el soporte o sustrato poroso parcialmente oxidado de acuerdo con la invención se puede fabricar con facilidad mediante prensado-sinterización que es una técnica rápida, fiable y poco costosa.

15 La microestructura particular del sustrato o soporte de acuerdo con la invención con, en particular, un gradiente de porosidad permite respetar el cuaderno de cargas que se ha definido con anterioridad para dicho soporte y favorece en concreto la distribución de los gases, así como la fijación de las capas cerámicas.

20 Por otra parte, las diferentes capas que pueden formar el soporte o sustrato pueden ser de unos metales o aleaciones diferentes y el metal o aleación de la capa superior se puede seleccionar con el fin de limitar la oxidación superficial y/o la reactividad con un material de electrodo como un óxido o un cermet y/o adaptar los coeficientes de expansión térmica (CET) de los materiales considerados.

Por otra parte, la invención se refiere a un procedimiento de preparación del sustrato tal y como se ha descrito con anterioridad, en el cual se realizan las siguientes etapas sucesivas:

25 - se depositan de forma sucesiva, dentro de un molde vertical con un tamaño y una forma adaptados a la forma y al tamaño del sustrato, al menos dos capas de polvos metálicos con unas granulometrías decrecientes, respectivamente crecientes;

30 - se prensan dichas capas de tal modo que se obtenga un sustrato poroso en verde;

- se separa el sustrato poroso en verde del molde;

- se sinteriza el sustrato poroso en verde;

35 - al final de la sinterización, se realiza una oxidación parcial del sustrato poniendo en contacto el sustrato con un gas oxidante como el aire y/o el oxígeno.

De manera ventajosa, la oxidación parcial se puede realizar a una temperatura elevada y durante un corto periodo de tiempo.

40 De manera ventajosa, se deposita en primer lugar una capa inferior formada por un polvo de alta granulometría y a continuación una capa superior formada por un polvo de baja granulometría o viceversa.

45 Por lo general, el polvo con alta granulometría tiene una granulometría de más de entre 50  $\mu\text{m}$  y 500  $\mu\text{m}$ , y el polvo de baja granulometría tiene una granulometría de entre 1  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$ .

50 De manera ventajosa, una o varias capa(s) intermedia(s) formada(s) por unos polvos que presentan una granulometría intermedia entre la granulometría del polvo que constituye la capa inferior, respectivamente superior de alta granulometría, y la granulometría del polvo que constituye la capa superior, respectivamente inferior de baja granulometría, se puede(n) depositar entre la capa inferior y la capa superior, la granulometría de estas capas siendo tal que se reduzca desde la capa intermedia más próxima a la capa formada por un polvo de alta granulometría hasta la capa intermedia más próxima a la capa formada por un polvo de baja granulometría.

55 Estas capas intermedias pueden ser en total entre 1 y 8, de preferencia su número es inferior o igual a 5.

Todas las capas de polvo (incluidas las eventuales capas intermedias) pueden estar formadas por una misma aleación o metal, o bien una o varias capas de polvo pueden estar formadas por un metal o aleación diferente de las demás capas.

60 El metal o aleación de la capa de baja granulometría que es, de preferencia, la capa superior se puede seleccionar con el fin de limitar la oxidación superficial y/o la reactividad con un material de electrodo como un óxido o un cermet; también puede resultar adecuado adaptar los coeficientes de expansión térmica (CET), dicho de otro modo las dilataciones, de estos 2 materiales, esto es, por una parte, el metal o aleación de la capa de baja granulometría y, por otra parte, el material de electrodo.

65 De manera ventajosa, el prensado se puede realizar mediante compresión uniaxial.

De manera ventajosa, el prensado se puede realizar con una presión de entre 10 y 700 MPa, de preferencia de 100 MPa.

- 5 De manera ventajosa, la sinterización se realiza en una atmósfera controlada, con una presión parcial de oxígeno inferior a  $10^{-20}$  atm.

De manera ventajosa, la sinterización se realiza a una temperatura comprendida entre la temperatura mínima de inicio de la sinterización y la temperatura de densificación total del sustrato, de preferencia a una temperatura que corresponde al 85 % de la temperatura de densificación total del sustrato.

De manera ventajosa, esta temperatura es de entre 600 °C y 1.600 °C, de preferencia de entre 800 °C y 1.400 °C, por ejemplo de 1.200 °C.

- 15 De manera ventajosa, la temperatura de sinterización se puede mantener (intervalo de temperatura) durante un periodo de tiempo de uno a algunos minutos, por ejemplo de entre 2 y 10 minutos, hasta una o varias horas, por ejemplo de entre 2 y 10 horas, por ejemplo la duración del intervalo puede ser de 3 horas.

No obstante, no es obligatoria una sinterización por intervalo.

- 20 Al final de la sinterización, se realiza la oxidación controlada parcial del sustrato poniendo en contacto el sustrato con un gas oxidante como el aire y/o el oxígeno.

- 25 Esta puesta en contacto se realiza de manera ventajosa a una temperatura elevada, por ejemplo igual o inferior a la temperatura a la cual se realiza la sinterización, por ejemplo a una temperatura de entre 600 °C y 1.600 °C; y durante un corto periodo de tiempo, por ejemplo de entre 1 y 20 minutos, de preferencia inferior a 10 minutos.

- 30 El procedimiento de acuerdo con la invención que aplica una técnica de prensado-sinterización para preparar un sustrato con gradiente de porosidad nunca se ha descrito ni sugerido en la técnica anterior donde las técnicas que se citan para preparar unos sustratos metálicos porosos son básicamente o bien la colada en banda, o bien la mecanización de orificios, y donde la preparación de un sustrato con gradiente de porosidad ni se menciona, ni se sugiere.

- 35 Por otra parte, la última etapa del procedimiento de acuerdo con la invención durante la cual se realiza una oxidación parcial del sustrato sinterizado tampoco se menciona, ni se sugiere.

Tal y como se ha indicado con anterioridad, la técnica de prensado-sinterización presenta numerosas ventajas en materia de rapidez, fiabilidad, robustez y coste.

- 40 La invención se refiere, por otra parte, a una celda de electrolizador de alta temperatura o de pila de combustible de alta temperatura que comprende un sustrato o soporte metálico poroso como el que se ha descrito con anterioridad.

- 45 De manera más precisa, esta celda de electrolizador de alta temperatura o de pila de combustible de alta temperatura comprende un sustrato o soporte metálico poroso como el que se ha descrito con anterioridad, sobre el cual se apilan de forma sucesiva un electrodo de agua o de hidrógeno, un electrolito y un electrodo de oxígeno.

- 50 O bien esta celda de electrolizador de alta temperatura o de pila de combustible de alta temperatura comprende un sustrato o un soporte metálico poroso como el que se ha descrito con anterioridad, sobre el cual se apilan de forma sucesiva un electrodo de oxígeno, un electrolito y un electrodo de hidrógeno o de agua.

Se mostrarán mejor otros efectos y ventajas de la invención con la lectura de la descripción detallada que se da a continuación, que se hace en referencia a los dibujos que se adjuntan en los que:

#### Breve descripción de los dibujos

- 55 - La figura 1 es una vista esquemática en sección vertical de una celda de "EHT" o de "SOFC" con electrolito soporte ("ESC");

- 60 - la figura 2 es una vista esquemática en sección vertical de una celda de "EHT" o de "SOFC" con electrodo soporte (ánodo soporte: "ASC" con la denominación "SOFC" o cátodo soporte: "CSC" con la denominación "EHT");

- la figura 3A es una vista esquemática en sección vertical de una celda de "EHT" o de "SOFC" con soporte metálico ("MSC") en una primera configuración en la cual el electrodo que se coloca en contacto con el soporte metálico poroso es el electrodo de hidrógeno o de agua;

- 65 - la figura 3B es una vista esquemática en sección vertical de una celda de "EHT" o de "SOFC" con soporte metálico

("MSC") en una segunda configuración en la cual el electrodo que se coloca en contacto con el soporte metálico poroso es el electrodo de oxígeno;

5 - la figura 4 es una vista esquemática en sección vertical de una celda de "EHT" o de "SOFC" que comprende un soporte metálico poroso bicapa, con gradiente de porosidad de acuerdo con la invención, con una capa inferior muy porosa y una capa superior menos porosa;

10 - la figura 5 es una vista esquemática en sección vertical de una celda de "EHT" o de "SOFC" que comprende un soporte metálico poroso, con gradiente de porosidad de acuerdo con la invención, con una capa inferior muy porosa y una capa superior menos porosa entre las cuales se intercalan unas capas con una porosidad intermedia;

- la figura 6 es una vista al microscopio electrónico de un soporte metálico poroso de acuerdo con la invención;

15 - la figura 7 es una ampliación de la fotografía de la figura 6. La escala que se representa en la figura 7 es de 20  $\mu\text{m}$ ;

- la figura 8 es una vista al microscopio electrónico del soporte metálico poroso del ejemplo 4. La escala que se representa en la figura 8 es de 1 mm;

20 - la figura 9 es una vista al microscopio electrónico del soporte metálico poroso de ejemplo 4. La escala que se representa en la figura 9 es de 200  $\mu\text{m}$ ;

- la figura 10 es una vista al microscopio electrónico del soporte metálico poroso del ejemplo 5. La escala que se representa en la figura 10 es de 1 mm;

25 - la figura 11 es una vista al microscopio electrónico del soporte metálico poroso del ejemplo 5. La escala que se representa en la figura 11 es de 100  $\mu\text{m}$ ;

30 - la figura 12 presenta unas fotografías que muestran un soporte metálico poroso no preoxidado (a la izquierda) y preoxidado a 900 °C durante 10 minutos con aire (a la derecha);

35 - la figura 13 presenta unas fotografías que muestran una muestra de un soporte metálico poroso no preoxidado que ha experimentado a continuación una oxidación a 800 °C con aire durante 70 horas (a la izquierda) y una muestra de un soporte metálico poroso preoxidado que ha experimentado a continuación una oxidación a 800 °C con aire durante 70 horas (a la derecha);

- la figura 14 es un gráfico que muestra el aumento de masa para unas muestras de soporte metálicos porosos preoxidados (muestra 366, puntos ■; y muestra 367, puntos ●) en una oxidación con aire a 900 °C durante 10 minutos; y para una muestra comparativa no preoxidada (muestra 364, puntos ◆).

40 En ordenadas se coloca el aumento de masa  $Dm/m$  (%) y en abscisas se coloca el tiempo que dura la oxidación (en horas).

#### **Descripción detallada de modos particulares de realización**

45 La descripción detallada que viene a continuación se hace más bien, por conveniencia, en referencia al procedimiento de acuerdo con la invención.

50 En primer lugar, hay que precisar que el término poroso tal y como se utiliza en el presente documento en relación con un material como un metal o una aleación metálica, significa que este material contiene unos poros u oquedades.

En consecuencia, la densidad de este material poroso es inferior a la densidad teórica del material no poroso.

55 Los poros se pueden estar unidos o aislados, pero en el sustrato metálico poroso de acuerdo con la invención la mayoría de los poros están unidos, en comunicación. Se habla entonces de porosidad abierta.

En el sentido de la invención, se considera de manera general que un soporte es poroso cuando su densidad es como máximo de alrededor del 95 % de su densidad teórica.

60 Por otra parte, en el presente documento se emplean de forma indiferenciada los términos sustrato y soporte, el término soporte refiriéndose más bien al sustrato poroso integrado o que se va a integrar dentro de un EHT o una SOFC.

65 En la primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención, se introducen dentro de un molde que tiene la forma del sustrato al menos dos capas sucesivas de polvos metálicos con unas granulometrías decrecientes, respectivamente crecientes.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite la preparación de sustratos de todos los tamaños y de todas las formas, incluso complejas. De este modo el sustrato puede tener una sección principal con forma de polígono, por ejemplo una sección cuadrada o rectangular, o bien una sección circular.

5 El sustrato es de manera general un sustrato plano, planar, es decir que la primera y la segunda superficies que se han mencionado con anterioridad son de manera general planas, de preferencia horizontales y paralelas, y tienen por ejemplo una de las formas que se han citado con anterioridad: polígono, rectángulo, cuadrado o círculo, y, además, el espesor del sustrato es pequeño con respecto a las dimensiones de dicha primera y dicha segunda superficies.

Es importante señalar que la técnica de prensado-sinterización que se aplica de acuerdo con la invención no se ha aplicado a la preparación de sustratos planos en la técnica anterior.

15 El sustrato puede, en particular, tener la forma de un disco, por ejemplo con un espesor de entre 100  $\mu\text{m}$  y 5 mm, y con un diámetro de entre 20 mm y 500 mm, o la forma de un paralelepípedo rectángulo o también la forma de un sustrato con sección cuadrada.

20 El sustrato puede ser un sustrato de gran tamaño, esto es por ejemplo de entre 50 mm y 300 mm de diámetro o de lado, o un sustrato de pequeño tamaño, por ejemplo de entre 10 mm y 50 mm.

El molde tiene una forma y un tamaño adaptados a la forma y al tamaño del sustrato que se desea preparar.

25 El molde es, por lo general, de un material metálico.

Los polvos metálicos que se introducen dentro del molde se pueden seleccionar entre los siguientes polvos de metales y de aleaciones metálicas: hierro, aleaciones a base de hierro, cromo, aleaciones a base de cromo, aleaciones de hierro-cromo, aceros inoxidable, níquel, aleaciones a base de níquel, aleaciones de níquel-cromo, aleaciones que contienen cobalto, aleaciones que contienen manganeso, aleaciones que contienen aluminio.

30 Los polvos que se utilizan en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ser polvos comerciales o bien se pueden preparar mediante el triturado o la atomización de trozos macizos de metales o de aleaciones.

35 Los polvos de metales o de aleaciones que se utilizan en el procedimiento de acuerdo con la invención tienen por lo general una granulometría de entre 1  $\mu\text{m}$  y 500  $\mu\text{m}$ , de preferencia de entre 1  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ .

40 Con el fin de obtener el gradiente de porosidad del soporte metálico poroso de acuerdo con la invención, se depositan de forma sucesiva dentro del molde al menos dos capas de polvo, que presentan unas granulometrías crecientes, respectivamente decrecientes.

En efecto, cuanto mayor es la granulometría del polvo mayor será la porosidad del material prensado y luego sinterizado resultante de este polvo.

45 De este modo, se podrá comenzar por depositar dentro del molde una primera capa o inferior formada por un polvo de alta granulometría, esto es por ejemplo de entre 50  $\mu\text{m}$  y 500  $\mu\text{m}$ , destinada a formar en el soporte metálico poroso final, y después de su compresión/prensado y luego sinterización, una capa inferior de alta porosidad, esto es una porosidad por lo general de entre un 25 % y un 65 %, de manera ventajosa de entre un 30 % y un 60 %. En el soporte metálico poroso final, esta capa inferior de alta porosidad permite facilitar la conducción de los gases a través del sustrato poroso.

50 El espesor de esta capa inferior formada por un polvo de alta granulometría es tal que da en el sustrato poroso final una capa de alta porosidad con un espesor por lo general de entre 100  $\mu\text{m}$  y 5 mm.

55 Por encima de esta capa inferior formada por un polvo de alta granulometría se deposita una capa formada por un polvo de baja granulometría, esto es por ejemplo de entre 1  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$ , destinada a formar en el soporte metálico poroso final, y después de su compresión y sinterización, una capa superior de baja porosidad, esto es con una porosidad por lo general de entre un 10 % y un 40 %, de manera ventajosa de entre un 10% y un 30 %. En el soporte metálico poroso final, esta capa superior de baja porosidad permite facilitar la fijación de las capas cerámicas que constituyen los electrodos.

60 El espesor de esta capa superior formada por un polvo de baja granulometría es tal que da en el sustrato poroso final una capa de porosidad con un espesor por lo general inferior a 500  $\mu\text{m}$ , y de preferencia inferior a 100  $\mu\text{m}$ .

65 En lugar de depositar en primer lugar una capa inferior formada por un polvo de alta granulometría y a continuación una capa superior formada por un polvo de baja granulometría, se puede por supuesto, a la inversa, comenzar por

depositar la capa formada por un polvo de granulometría baja y a continuación depositar la capa formada por un polvo de alta granulometría.

5 Una o varias capa(s) intermedia(s) formada(s) por unos polvos que presentan una granulometría intermedia entre la granulometría del polvo que constituye la capa inferior, respectivamente superior de alta granulometría, y la granulometría del polvo que constituye la capa superior, respectivamente inferior de baja granulometría, se puede(n) depositar entre la capa inferior y la capa superior.

10 Estas capas intermedias pueden ser un total de entre 1 y 8, por ejemplo de entre 1 y 5, en particular 2, 3 o 4. La granulometría de los polvos que constituyen estas capas intermedias se selecciona de manera ventajosa para garantizar una evolución más continua de la porosidad en el soporte metálico poroso final. Dicho de otro modo, estas capas intermedias están formadas por unos polvos cuya granulometría decrece desde la capa más próxima a la capa formada por un polvo de alta granulometría hasta la capa más próxima a la capa formada por un polvo de baja granulometría.

15 De este modo, se podrán prever 4 capas intermedias formadas por unos polvos con una granulometría respectivamente de entre 300 y 400, entre 200 y 300, entre 100 y 200, entre 50 y 100  $\mu\text{m}$ , entre una capa de alta granulometría que por lo general tiene una granulometría de entre 400 y 500  $\mu\text{m}$  y una capa de baja granulometría que por lo general tiene una granulometría de entre 1 y 50  $\mu\text{m}$ .

20 La porosidad y el espesor exacto de las capas en el soporte metálico poroso final se definen por la granulometría de los polvos así como por la fuerza que se aplica durante la etapa de prensado que se describe más adelante.

25 Por otra parte, todas las capas de polvos incluidas las eventuales capas intermedias pueden estar formadas por una misma aleación metálica o metal, o bien una o varias capas de polvos pueden estar formadas por un metal o aleación diferente de las demás capas.

30 Por ejemplo, la capa formada por un polvo de baja granulometría que dará en el soporte poroso final la capa de baja porosidad, que es por lo general la capa superior o superficial, puede ser un metal diferente de la o de las demás capas y, en particular, de la capa inferior formada por un polvo de alta granulometría.

De este modo, el metal o la aleación de la capa superior se puede seleccionar de tal forma que sea diferente de los metales o aleaciones de las demás capas por una o varias de las siguientes razones:

35 - con el fin de presentar una mayor resistencia frente a la oxidación, para evitar que se desarrolle una capa de óxido demasiado espesa que perjudicaría el funcionamiento de la celda. En efecto, se plantea entonces un problema de recogida de la corriente en presencia de una capa de óxido, por otra parte, se puede producir un envenenamiento del electrodo en el caso de la configuración electrodo de aire sobre soporte metálico. Todos los metales y aleaciones que se han citado con anterioridad, esto es el cromo, las aleaciones a base de cromo, las aleaciones de hierro-cromo, los aceros inoxidables, el níquel, las aleaciones a base de níquel, las aleaciones de níquel-cromo cumplen con estas condiciones;

45 - con el fin de minimizar la reactividad química con el material de electrodo como un óxido o un cermet, que también perjudicaría al funcionamiento de la celda. Todos los metales y aleaciones que se han citado con anterioridad cumplen con esta función;

50 - con el fin de desempeñar la función de capa de acomodación en términos de coeficiente de dilatación térmica entre la subcapa inferior del soporte poroso y las capas cerámicas. Las aleaciones Fe/Cr y el acero inoxidable cumplen con esta función.

55 Una vez que las capas de polvos se han dispuesto dentro del molde, se procede a continuación a una etapa de conformación de estos polvos mediante prensado o compresión. De forma previa al prensado, se puede incorporar eventualmente un ligante, como un ligante orgánico del tipo PVA, por ejemplo utilizando una barbotina que presenta una cantidad de entre un 1 y un 20 %, de preferencia de un 5 % en peso de ligante. La incorporación de este ligante permite obtener una resistencia mecánica suficiente de las piezas prensadas en verde.

60 Se depositan las diferentes capas, vertiéndolas simplemente dentro del molde, y se realizan por lo general el prensado y la sinterización, de una sola vez, sobre el conjunto de las capas. También se puede realizar el prensado y la sinterización capa por capa.

De preferencia, este prensado, esta compresión, se realiza por medio de una prensa uniaxial.

65 Durante el prensado, se aplica por lo general una presión comprendida entre 10 y 700 MPa, de preferencia de 100 MPa para obtener de este modo una porosidad de entre un 70 % y un 20 %, y de preferencia de entre un 40 % y un 60 % en verde.

Al final de la etapa de conformación mediante prensado o compresión, se obtiene un soporte metálico poroso “en verde”, “green” con una porosidad global, media de entre un 70 % y un 20 %, de preferencia de entre un 40 % y un 60 %. Se separa entonces el sustrato o soporte metálico poroso “en verde” del molde.

5 La siguiente etapa del procedimiento de acuerdo con la invención consiste en sinterizar este soporte metálico poroso “en verde”, “green”.

10 La sinterización de este soporte metálico poroso “en verde”, se realiza de manera preferente en una atmósfera controlada, esto es una atmósfera por lo general definida por una presión parcial de oxígeno muy baja, por ejemplo inferior a  $10^{-20}$  atm, con el fin de limitar la oxidación de este sustrato poroso. Esta atmósfera está por lo general formada por argón o nitrógeno en presencia de un reductor como el hidrógeno, o bien por hidrógeno puro.

15 La sinterización se realiza por lo general a una temperatura comprendida entre la temperatura mínima de inicio de la sinterización y la temperatura de densificación total del material que forma el soporte poroso “en verde”. Esta temperatura es por lo general de entre 600 °C y 1.600 °C, y es de manera más precisa de entre 800 °C y 1.400 °C, en particular para el acero 1.4509.

20 De preferencia, la temperatura de sinterización corresponde al 85 % de la temperatura de densificación total del material, esto es por ejemplo 1.200 °C.

La temperatura de sinterización se puede mantener (intervalo de sinterización) durante un periodo de tiempo de entre 0 y 8 horas, por ejemplo de 3 horas.

25 La elección de la temperatura de densificación-sinterización, así como la duración del intervalo de sinterización, estará condicionada por la porosidad final media, global, deseada del material y de preferencia se seleccionará una temperatura de sinterización de 1.200 °C que se mantendrá durante un periodo de 3 horas.

30 Se ha visto que se prefiere prensar y sinterizar todas las capas de una sola vez, pero cuando cada capa está formada por un material diferente, cada una de esas capas también presenta una temperatura y/o duración de sinterización y/o intervalo de sinterización diferente. El experto en la materia podrá entonces determinar fácilmente las temperaturas, duraciones e intervalos de sinterización para el conjunto de las capas por medio de algunos ensayos previos.

35 Al final de la sinterización, se realiza una oxidación parcial, controlada, del sustrato poroso poniéndolo en contacto con un gas oxidante como el aire y/o el oxígeno. Esta oxidación parcial puede consistir en purgar los gases que formaban la atmósfera utilizada durante la sinterización y a continuación en volver a poner el sustrato en una atmósfera oxidante, por ejemplo de aire y/o de oxígeno a presión ambiente y a alta temperatura, de preferencia la misma temperatura que la que se utiliza para la sinterización, por ejemplo de 1.200 °C, o a una temperatura inferior a la temperatura de sinterización (por ejemplo de 800 °C o 900 °C) durante algunos minutos solamente, por ejemplo 40 durante entre 1 y 20 minutos, de preferencia durante entre 1 y 10 minutos.

45 De manera más precisa, si es sustrato se encuentra inicialmente a una temperatura inferior a la del tratamiento de oxidación parcial previa o preoxidación (por ejemplo a la temperatura ambiente), se puede realizar en primer lugar un ascenso de la temperatura desde esta temperatura hasta la temperatura del tratamiento de preoxidación, por lo general en una atmósfera neutra o ligeramente reductora, por ejemplo una atmósfera de argón o una atmósfera de argón con adición de hidrógeno, por ejemplo con un 2 % de hidrógeno. Este ascenso de la temperatura se puede hacer, por ejemplo, a razón de 300 °C/hora. Una vez que se ha alcanzado la temperatura de preoxidación, que es por lo general de entre 600 °C y 1.200 °C, por ejemplo de 900 °C, se realiza un barrido del horno con un gas neutro, por ejemplo un barrido con nitrógeno durante un periodo de tiempo de entre 1 y 20 minutos, de preferencia de entre 50 1 y 10 minutos, por ejemplo de 10 minutos, y a continuación se introduce el gas para la preoxidación como aire y/u oxígeno.

55 La preoxidación se realiza, como se ha visto, por lo general a una temperatura de entre 600 °C y 1.600 °C, de preferencia de entre 800 y 1.200 °C, por ejemplo de 900 °C, durante un periodo de tiempo de entre 1 y 20 minutos, de preferencia de entre 1 y 10 minutos. Se vuelve a poner a continuación al sustrato a la temperatura ambiente, enfriándolo por ejemplo en una atmósfera de gas neutro como el nitrógeno a razón, por ejemplo, de 300 °C/hora.

60 La preoxidación es una oxidación parcial, controlada, es decir que por lo general está controlada en términos de duración y, por lo tanto, de espesor de óxido que garantizará la función de protección frente a una oxidación posterior (en particular durante el funcionamiento de la celda) que sería más rápida sin esta capa de protección. Esta oxidación parcial conduce a la formación de una capa que se puede calificar de capa de “preoxidación” sobre los granos del sustrato poroso y, en particular, sobre los granos de pequeño tamaño y de baja granulometría, que constituyen por lo general la capa superior, menos porosa, del sustrato metálico poroso de acuerdo con la invención (véanse las figuras 6 y 7).

65 Por “oxidación parcial”, se entiende que todos los granos de cualquier espesor del sustrato poroso se oxidan (y eso

es lo que se busca) con la excepción eventualmente de los granos que se encuentran en zonas a las que el gas oxidante no podría acceder, pero que cada uno de estos granos no se oxida por completo, solo se oxida en parte, y por lo general en un determinado espesor. Este espesor oxidado es difícil de medir ya que es por lo general muy fino y generalmente muy inferior al  $\mu\text{m}$ .

5 Dicho de otro modo, por "oxidación parcial" se entiende que se produce una oxidación controlada de cada grano del sustrato poroso, pero que el conjunto del sustrato poroso se ve afectado no obstante por esta oxidación y que la oxidación solo se refiere a una parte limitada del sustrato poroso. Dicho de otro modo, todos los granos o partículas del sustrato poroso se oxidan, pero cada uno lo hace de forma parcial, controlada.

10 La oxidación es controlada en el sentido de que las condiciones de esta oxidación y, en particular, su duración y la temperatura a la que esta se realiza se seleccionan de tal modo que cada uno de los granos o partículas se oxide parcialmente, por lo general en un espesor determinado, limitado, y no por completo.

15 Por medio de esta oxidación parcial, controlada, se obtiene una mayor resistencia frente a la oxidación causada por los gases que se están utilizando y una mejor fijación de la capa de baja porosidad sobre los materiales cerámicos que forman la disposición ánodo / electrolito / cátodo (véanse el ejemplo 7 y las figuras 12 a 14).

20 Al final de la sinterización y de la oxidación parcial, se realiza tal y como se ha descrito con anterioridad, un descenso de la temperatura desde la temperatura de oxidación parcial hasta la temperatura ambiente y se recupera el sustrato o soporte poroso.

Los sustratos o soportes porosos que se realizan de este modo tienen una porosidad media, global, por lo general comprendida entre un 10 % y un 70 %, de manera preferente entre un 20% y un 40 %.

25 Los soportes o sustratos porosos que se realizan de este modo tendrán, por ejemplo, un espesor de entre 200  $\mu\text{m}$  y 5 mm entre dos superficies planas paralelas, por ejemplo de entre 4  $\text{cm}^2$  y 900  $\text{cm}^2$ .

30 Estos soportes metálicos porosos se utilizan a continuación para fabricar unas celdas con soporte metálico como las que se representan en la figura 3A o en la figura 3B.

El material del electrodo de hidrógeno o de agua se selecciona entre los materiales habituales para el experto en la materia para este tipo de electrodo, podrá tratarse, por ejemplo, de cermet, NiYSZ, o de cerámica de tipo óxido.

35 El material del electrodo de oxígeno se selecciona entre los materiales habituales para el experto en la materia para este tipo de electrodo, podrá tratarse, por ejemplo, de perovskita simple o múltiple.

El material del electrolito se selecciona entre los materiales habituales para el experto en la materia para este tipo de electrodo, podrá tratarse, por ejemplo, de circonita itriada.

40 En las figuras 4 y 5 se ha representado de manera esquemática un electrolizador de alta temperatura "EHT" o una pila de combustible de "SOFC" que comprende un soporte metálico poroso bicapa (5) con gradiente de porosidad de acuerdo con invención sobre el cual se depositan como en las figuras 3A y 3B un primer electrodo (6) (de hidrógeno o agua, o bien de oxígeno), un electrolito (7) y un segundo electrodo (8) (de oxígeno, o bien de hidrógeno o agua según la clase del primer electrodo).

45 El soporte metálico comprende una capa inferior muy porosa (9), por ejemplo con una porosidad de entre un 25 % y un 65 %, de manera ventajosa de entre un 30 % y un 60 %, y con unos grandes poros, por ejemplo, con un diámetro de más de entre 20  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$ , y una capa superior menos porosa (10), por ejemplo con una porosidad de entre un 10 % y un 40 %, de manera ventajosa de entre un 10 % y un 30 %, y con unos pequeños poros, por ejemplo, con un diámetro de entre 1  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$ .

55 También hay que señalar, de manera general, que la capa inferior de alta porosidad (9), muy porosa, está formada por unas partículas sinterizadas con una granulometría elevada, esto es de entre 50  $\mu\text{m}$  y 500  $\mu\text{m}$ , mientras que la capa superior de baja porosidad, menos porosa (10), está formada por unas partículas sinterizadas de baja granulometría, esto es de entre 1 y 50  $\mu\text{m}$ . La granulometría de las partículas, la porosidad y el tamaño de los poros están por lo general relacionados y varían en la misma dirección.

60 La capa superior menos porosa (10) puede ser de un material como el cromo, las aleaciones a base de cromo, las aleaciones de hierro-cromo, los aceros inoxidables, el níquel, las aleaciones a base de níquel, las aleaciones de níquel-cromo, idéntica o diferente del material de la capa inferior, por ejemplo de un material como el cromo, las aleaciones a base de cromo, las aleaciones de hierro-cromo, los aceros inoxidables, el níquel, las aleaciones a base de níquel, las aleaciones de níquel-cromo.

65 Tal y como ya se ha precisado con anterioridad, el material de la capa superior se puede seleccionar para limitar la

oxidación superficial y/o la reactividad química con el material de electrodo, y/o adaptar los coeficientes de expansión térmica (CET) de los 2 materiales considerados.

5 Los pequeños poros de la capa superior y su superficie superior más lisa favorecen la fijación de las capas. Los grandes poros de la capa inferior, muy porosa, favorecen la distribución de los gases.

10 En la figura 5 se ha representado de manera esquemática un electrolizador de alta temperatura "EHT" o una pila de combustible de "SOFC" que comprende un soporte metálico poroso con gradiente de porosidad de acuerdo con la invención sobre el cual se depositan como en las figuras 3A y 3B un primer electrodo (6) (de hidrógeno o agua, o bien de oxígeno), un electrolito (7) y un segundo electrodo (8) (de oxígeno, o bien de hidrógeno o agua según la clase del primer electrodo).

15 El soporte metálico (5) comprende al igual que el soporte de la figura 4 una capa inferior muy porosa (9), por ejemplo con una porosidad de entre un 25 % y un 65 %, de manera ventajosa de entre un 30 % y un 60 %, y con unos grandes poros, por ejemplo, con un diámetro de más de entre 20  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$ , y una capa superior menos porosa (10), por ejemplo con una porosidad de entre un 10 % y un 40 %, de manera ventajosa de entre un 10 % y un 30 %, y con unos poros pequeños, por ejemplo, con un diámetro de entre 1  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$ . Entre la capa superior (10) y la capa inferior (9) se intercalan varias capas intermedia (11, 12) que presentan unas porosidades decrecientes desde abajo hacia arriba. En la figura 5 se han representado 2 capas intermedias (11, 12), pero resulta evidente que se pueden prever una única capa intermedia o bien hasta 8 capas intermedias.

Las capas intermedias (11, 12) permiten tener una evolución más continua de la porosidad, favoreciendo en particular la circulación de los gases de forma más homogénea.

25 Por ejemplo, en la figura 5, las 2 capas intermedias (11, 12) pueden tener respectivamente una porosidad de entre un 40 % y un 30 % y de entre un 30 % y un 20 %, y un diámetro de poros de entre 35  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$ , y de entre 20  $\mu\text{m}$  y 35  $\mu\text{m}$ .

30 Como en el caso del soporte de la figura 4, la capa superior menos porosa (10) puede ser de un material como una aleación Fe/Cr, idéntica o diferente del material del material de la capa inferior (9) más porosa, por ejemplo de una aleación a base de Ni y del material de las capas intermedias (11,12) con porosidades intermedias.

35 En las figuras 6 y 7, el soporte metálico poroso del "EHT" o de la "SOFC" es un soporte metálico poroso preoxidado que se ha sometido a una oxidación parcial con un gas oxidante. En la figura 7 que es una ampliación de la fotografía del soporte de la figura 6, se distingue claramente la capa de preoxidación sobre algunos granos del soporte.

40 Las figuras 4, 5, 6 y 7 muestran que unos sustratos con gradiente de porosidad y preoxidados se pueden utilizar en la fabricación de celdas "SOFC" o "EHT", de acuerdo con los conocimientos generales del experto en la materia.

A continuación se va a describir la invención en referencia a los siguientes ejemplos, que se dan a título ilustrativo y no excluyente.

#### 45 Ejemplo 1:

Se preparan 60 soportes metálicos porosos de 1,6 mm de espesor y con un diámetro de 25 mm mediante el prensado de un polvo de aleación 1.4509 tamizado a 50-100  $\mu\text{m}$  y seguidamente su sinterización.

50 La sinterización se realiza a 1.200  $^{\circ}\text{C}$  durante 3 horas en atmósfera controlada ( $\text{Ar}+2\%$  de  $\text{H}_2$ ) de la siguiente forma:

Ascenso de la temperatura a razón de 200  $^{\circ}\text{C}/\text{hora}$  hasta 500  $^{\circ}\text{C}$ , a continuación intervalo de 1 hora a 500  $^{\circ}\text{C}$  para favorecer la desunión, a continuación nuevo ascenso de la temperatura a razón de 300  $^{\circ}\text{C}$  por hora hasta 1.200  $^{\circ}\text{C}$ , luego nuevo intervalo de 3 horas a 1.200  $^{\circ}\text{C}$ , y descenso de la temperatura a razón de 300  $^{\circ}\text{C}$  por hora hasta la temperatura ambiente.

55 La porosidad que se obtiene tras la sinterización (medida por densidad de volumen y picnometría) es de entre un 27 % y un 30 %.

#### 60 Ejemplo 2:

Se preparan 30 soportes metálicos porosos de 3 mm de espesor y con un diámetro de 25 mm mediante el prensado-sinterización de un polvo de aleación 1.4509. El polvo es el mismo polvo del ejemplo 1, que se obtiene mediante atomización. La porosidad tras la sinterización es de un 27 %.

#### 65 Ejemplo 3:

Se prepara un soporte metálico poroso de 1,6 mm de espesor y con un diámetro de 25 mm mediante el prensado-sinterización con el mismo polvo de aleación que el de los ejemplos 1 y 2.

- 5 El soporte presenta un gradiente de porosidad con una subcapa inferior con un espesor de 1 mm y una subcapa superior con un espesor de 0,6 mm.

La subcapa inferior tiene una porosidad de entre un 30 % y un 40 %, una granulometría de entre 100  $\mu\text{m}$  y 200  $\mu\text{m}$ , y un tamaño de poros de entre 30  $\mu\text{m}$  y 40  $\mu\text{m}$ .

- 10 La subcapa superior tiene una porosidad de entre un 20 % y un 30 %, una granulometría de entre 10  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$ , y un tamaño de poros de entre 5  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$ .

Las dos subcapas se sinterizan conjuntamente de acuerdo con el protocolo que se ha descrito en el ejemplo 1.

- 15 Se obtiene una permeación de capa de  $4,3 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$ .

#### **Ejemplo 4:**

- 20 En este ejemplo se prepara un soporte metálico poroso con un gradiente de porosidad.

Este soporte poroso tiene un diámetro de 25 mm y se realiza a partir de polvo de aleación 1.4509.

- 25 La capa superior tiene un espesor de alrededor de 200  $\mu\text{m}$  y está formado por un polvo con una granulometría inferior a 50  $\mu\text{m}$ .

La capa inferior, con un espesor de alrededor de 1,2 mm, está formada por un polvo con una granulometría de entre 200 y 350  $\mu\text{m}$ .

- 30 Este sustrato poroso se realiza mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas sucesivas:

#### - Preparación de una barbotina:

- 35 Cada uno de los polvos se pone en barbotina de acuerdo con las condiciones generales que se han definido con anterioridad, con un 2 % de PVA y agua, a 80 °C. De manera más precisa, se disuelve el PVA (2 g) en el agua (20 ml) a 80 °C por medio de un agitador magnético. A continuación se incorpora el polvo a la mezcla (100 g). De este modo se obtiene una barbotina. Cuando el agua se ha evaporado de la barbotina, se obtiene una pasta seca a la que se pasa por un tamiz (de 350  $\mu\text{m}$ ).

- 40 - Prensado:

En un primer momento se incorpora el polvo que estará en contacto directo con el electrodo dentro de la matriz de la prensa, en este caso el polvo cuya granulometría es la más baja (polvo con una granulometría inferior a 50  $\mu\text{m}$ ) y a continuación se incorpora el segundo polvo con una granulometría de entre 200-350  $\mu\text{m}$ . El sustrato poroso se prensa a continuación a 300 MPa.

- 45

#### - Sinterización:

Se utiliza un horno tubular de la marca AET horizontal con atmósfera controlada con el fin de realizar la sinterización de este sustrato poroso en una atmósfera de argón al 2 % de hidrógeno, y de acuerdo con el siguiente ciclo térmico:

- 50

- Rampa 1: entre 25 °C y 500 °C a razón de 200 °C/h;

- Rampa 2: entre 500 °C y 1.200 °C a razón de 300 °C/h;

- 55

- Intervalo de 2 horas a 1.200 °C;

- Rampa 3: entre 1.200 °C y 25 °C a razón de 300 °C/h.

- 60 Las figuras 8 y 9 muestran la nanoestructura, esto es el tamaño de los granos y de los poros de las dos capas del sustrato poroso con gradiente de porosidad.

La figura 8 es una vista general y la figura 9 es una vista de detalle.

- 65 **Ejemplo 5:**

En este ejemplo, se prepara un soporte metálico poroso de dos materiales.

5 Este sustrato poroso tiene un diámetro de 25 mm y se realiza a partir de 2 materiales con unas composiciones químicas diferentes:

- la capa superior con un espesor de alrededor de 150-200  $\mu\text{m}$  está formada por un polvo de níquel con una granulometría de 25-30  $\mu\text{m}$ ;

10 - la capa inferior, con un espesor de alrededor de 1,2 mm está formada por un polvo de aleación 1.4509 con una granulometría de 200-350  $\mu\text{m}$ .

Este sustrato poroso se realiza mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas sucesivas:

15 - Preparación de una barbotina:

20 Cada uno de los polvos se pone en barbotina de acuerdo con las condiciones generales que se han definido con anterioridad, con un 2 % de PVA y agua, a 80 °C. De manera más precisa, se disuelve el PVA (2 g) en el agua (20 ml) a 80 °C por medio de un agitador magnético. A continuación se incorpora el polvo a la mezcla (100 g). De este modo se obtiene una barbotina. Cuando el agua se ha evaporado de la barbotina, se obtiene una pasta seca a la que se pasa a través de un tamiz (de 350  $\mu\text{m}$ ).

- Prensado:

25 En un primer momento se incorpora el polvo que estará en contacto directo con el electrodo dentro de la matriz de la prensa, en este caso el polvo cuya granulometría es la más baja (polvo con una granulometría inferior a 50  $\mu\text{m}$ ) y a continuación se incorpora el segundo polvo con una granulometría de entre 200-350  $\mu\text{m}$ . El sustrato poroso se prensa a continuación a 300 MPa.

30 - Sinterización:

Se utiliza un horno tubular de la marca AET horizontal con atmósfera controlada con el fin de realizar la sinterización de este sustrato poroso en una atmósfera de argón al 2 % de hidrógeno, y de acuerdo con el siguiente ciclo térmico:

35 - Rampa 1: entre 25 °C y 500 °C a razón de 200 °C/h;

- Rampa 2: entre 500 °C y 1.200 °C a razón de 300 °C/h;

- Intervalo de 2 horas a 1.200 °C;

40

- Rampa 3: entre 1.200 °C y 25 °C a razón de 300 °C/h.

Las figuras 10 y 11 muestran la nanoestructura, esto es el tamaño de los granos y de los poros de las dos capas del sustrato poroso de dos materiales.

45

La figura 10 es una vista general y la figura 11 es una vista de detalle.

## **Ejemplo 6:**

50 En este ejemplo se realiza una celda completa.

Sobre un sustrato poroso metálico como el que se ha descrito en el ejemplo 1, se deposita un primer electrodo, el electrodo de hidrógeno, mediante serigrafía.

55 Este tiene una composición NiO-YSZ, con un 45 % de masa de NiO (óxido de níquel) y un 55 % de masa de YSZ (circonio estabilizado con un 8 % molar de óxido de itrio). El espesor de esta capa es de 50  $\mu\text{m}$  aproximadamente y su porosidad es de alrededor de un 30 %.

60 A continuación se deposita mediante serigrafía un electrolito de circonio estabilizado con el óxido de escandio (ScSZ) y con un espesor de 10  $\mu\text{m}$ .

65 Por último, se deposita mediante serigrafía un electrodo de oxígeno de composición LSCF (cobalto-ferrita de lantano dopado con estroncio), con un espesor de 40  $\mu\text{m}$  y con una porosidad de un 40 %, con la adición de una capa interfacial CGO (cerina dopada con gadolinio) con un espesor de alrededor de 2  $\mu\text{m}$  en la superficie de contacto electrolito-electrodo.

Para realizar la celda completa de acuerdo con las técnicas habituales se utilizan dos etapas de sinterización.

**Ejemplo 7:**

5 En este ejemplo, se realiza la preoxidación de un soporte metálico poroso y se evalúa su resistencia frente a la oxidación posterior.

10 Se han sometido a dos sustratos porosos con un diámetro de 25 mm y con un espesor de 1,57 mm, formados por polvo de aleación 1.4509 con una granulometría comprendida entre 50 µm y 100 µm, y una porosidad de un 33 %, a un tratamiento de preoxidación a 900 °C durante 10 minutos con aire.

15 El ascenso de la temperatura se ha realizado en una atmósfera de argón+2% de hidrógeno a una velocidad de 300 °C/hora.

A 900 °C, se ha realizado un barrido del horno con nitrógeno durante 10 minutos antes de introducir el aire para la preoxidación. La preoxidación a 900 °C con aire ha durado 10 minutos, a continuación se han enfriado las muestras con nitrógeno, la rampa de descenso de temperatura siendo de 300 °C/h.

20 Tras el tratamiento, las dos muestras (366 y 367 con la misma composición) aparecen irisadas (mostrando una ligera oxidación) y presentan un aumento de masa Dm/m de un 0,34 y de un 0,44 % (valores para las dos muestras probadas 366 y 367 respectivamente).

25 La fotos de la figura 12 presentan el aspecto visual de una muestra no preoxidada (364 a la izquierda) y de una muestra preoxidada a 900 °C durante 10 minutos (366 a la derecha). Se observa visualmente que la muestra 366 tiene un color mucho más oscuro a causa de la preoxidación.

30 La muestra se oxida por todo el volumen, todos los granos se ven afectados, pero en un espesor alrededor de cada grano muy difícil de evaluar, pero muy inferior al micrón.

A continuación se han oxidado las muestras a 800 °C con aire durante 70 h. El ascenso de la temperatura se ha realizado con nitrógeno a una velocidad de 300 °C/h. A 800 °C, se ha realizado la oxidación con aire durante 70 horas. Luego se han enfriado las muestras con nitrógeno, la rampa de descenso de temperatura siendo de 300 °C/h.

35 Tras esta oxidación, las dos muestras presentan una ganancia de masa Dm/m de un 1,07 y un 1,52 % respectivamente. Para poder comparar, una muestra similar no preoxidada 364 y sometida al mismo tratamiento de oxidación presenta una ganancia de masa Dm/m de un 2,58 %, lo que es entre 1,7 y 2,4 veces superior.

40 Las fotos de la figura 13 presentan el aspecto visual tras la oxidación a 800 °C durante 70 h de una muestra no preoxidada (364 a la izquierda) y de una muestra preoxidada a 900 °C durante 10 min (366 a la derecha). Se observa visualmente que la muestra 366 tiene un color menos oscuro, que muestra una oxidación menor, de acuerdo con los aumentos de masa que se han comentado con anterioridad.

45 La curva de la figura 14 presenta la ganancia de masa de las muestras preoxidadas durante este tratamiento de oxidación a 800 °C (366 y 367). Para su comparación, se indica la ganancia de masa de una muestra idéntica no preoxidada (364).

Se confirman los resultados para unos periodos de tiempo más largos que llegan hasta 220 horas.

50 Las curvas de la figura 14 demuestran que la ganancia de masa de las muestras que ha experimentado una preoxidación previa es claramente menor que la ganancia de masa de la muestra que no ha experimentado esta preoxidación previa.

55 Las muestras que han experimentado una preoxidación previa son, por lo tanto, mucho más resistentes frente a la oxidación a alta temperatura y durante un mayor periodo de tiempo que las muestras que no han experimentado el tratamiento de preoxidación.

**Referencias**

60 [1] N. CHRISTIANSEN y otros, "Solid Oxide Fuel Cell Research and Development at Topsoe Fuel Cell AIS and Risø/DTU", 8º European Fuel Cell Forum 2008, Lucerna, Suiza, del 30 de junio al 4 de Julio de 2008, artículo B0201.

[2] P. SZABO y otros, "Measurement of High Temperature Leak Rates on Vacuum-Plasma-Sprayed SOFC electrolytes", 7º European SOFC Forum, Lucerna, Suiza, del 3 al 7 de julio de 2006, artículo P0419.

65 [3] P. SZABO y otros, "Status and Progress in Development of Metal Supported Light-Weight SOFC for Mobile

*Applications*", 8<sup>o</sup> European Fuel Cell Forum 2008, Lucerna, Suiza, del 30 de junio al 4 de julio de 2008, artículo B0603.

[4] S. VISCO y otros, "*LBNL Activity Overview*", SECA Workshop, 20 de febrero de 2003.

5

[5] US-A1-2003/0175439, "*Process for making dense thin films*".

[6] US-B1-6 605 316, "*Structures and fabrication techniques for solid state electrochemical devices*".

10

[7] US-B2-7 163 713, "*Method for making dense crack free thin films*".

[8] M. TUCKER y otros, "*Performance of metal-supported SOFCs with infiltrated electrodes*", J. Power Sources 171 (2007), págs. 477-482.

15

[9] GB-A-2386126A, "*Impermeable sintered ceramic electrolyte layer for solid oxide fuel cell*".

[10] Ceres Power Ltd., "*Development of innovative metal supported IT-SOFC technology*", informe DTI F/01/00277/REP (2005).

20

[11] GB-A-2400723, "*Solid oxide fuel cell for novel substrate and a method for fabricating the same*".

[12] I. VILLAREAL y otros, "*Metallic Support SOFC Cell Development in Ikerland*", 8<sup>o</sup> European Fuel Cell Forum 2008, Lucerna, Suiza, del 30 de junio al 4 de julio de 2008, artículo B0607.

25

[13] R. HUI y otros, "*High Performance Metal-Supported SOFCs*", 8<sup>o</sup> European Fuel Cell Forum 2008, Lucerna, Suiza, del 30 de junio al 4 de julio de 2008, artículo B0604.

[14] WO-A2-2004/012287, "*Metal-supported tubular fuel cell*".

30

[15] US-A1-2006/0251947, "*Bipolar plate supported solid oxide fuel cell with a sealed anode compartment*".

[16] EP-A1-1353394, "*Thin film solid oxide fuel cell (SOFC) and its method of production*".

35

[17] WO-A2-2006/082057, "*A method for producing a reversible solid oxide fuel cell*".

[18] S. MOLINS y otros, "*Evaluation of porous 430L stainless steel for SOFC operation at intermediate temperatures*", Journal of Power sources, 181 (2008), págs. 31-37.

## REIVINDICACIONES

1. Sustrato parcialmente oxidado, que se obtiene sometiendo un sustrato poroso de metal o aleación metálica que comprende unas partículas de al menos un metal o aleación metálica unidas mediante sinterización, dicho sustrato comprendiendo una primera superficie principal y una segunda superficie principal, y dicho sustrato presentando un gradiente de porosidad desde la primera superficie principal hasta la segunda superficie principal, con una oxidación parcial mediante un gas oxidante como el oxígeno y/o el aire.
2. Sustrato de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la oxidación parcial se realiza a alta temperatura y durante un corto periodo, de preferencia la oxidación parcial se realiza a una temperatura de entre 600 °C y 1.600 °C durante un periodo de entre 1 y 20 minutos, de preferencia de entre 1 y 10 minutos.
3. Sustrato de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual sustancialmente todas, y de preferencia todas, las partículas del sustrato se oxidan, y cada una de estas partículas se oxida parcialmente.
4. Sustrato de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la primera superficie principal y la segunda superficie principal son unas superficies planas y paralelas.
5. Sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual la primera superficie principal es una superficie superior y la segunda superficie principal es una superficie inferior.
6. Sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la porosidad se reduce desde la segunda superficie principal hasta la primera superficie principal.
7. Sustrato de acuerdo con la reivindicación 6, en el cual el sustrato comprende desde la segunda superficie principal hacia la primera superficie principal al menos una capa de alta porosidad en contacto con la segunda superficie principal y una capa de baja porosidad en contacto con la primera superficie principal, de preferencia la capa de alta porosidad tiene una porosidad de entre un 25 % y un 65 %, de manera ventajosa de entre un 30 % y un 60 %, y la capa de baja porosidad tiene una porosidad de entre un 10 % y un 40 %, de manera ventajosa de entre un 10 y un 30 %, sobreentendiéndose que la capa de baja porosidad tiene una porosidad inferior a la capa de alta porosidad.
8. Sustrato de acuerdo con la reivindicación 7, en el cual la capa de alta porosidad comprende unos grandes poros con un tamaño, por ejemplo con un diámetro, de más de entre 20  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$ , y la capa de baja porosidad comprende unos pequeños poros con un tamaño, por ejemplo con un diámetro, de entre un 1  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$ .
9. Sustrato de acuerdo con la reivindicación 8, en el cual la capa de alta porosidad tiene un espesor de entre 100  $\mu\text{m}$  y 5mm y la capa de baja porosidad tiene un espesor de entre 20  $\mu\text{m}$  y 500  $\mu\text{m}$ , de preferencia de entre 50  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ .
10. Sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el metal o aleación se selecciona entre el hierro, las aleaciones a base de hierro, el cromo, las aleaciones a base de cromo, las aleaciones de hierro-cromo, los aceros inoxidables, el níquel, las aleaciones a base de níquel, las aleaciones de níquel-cromo, las aleaciones que contienen cobalto, las aleaciones que contienen manganeso, el aluminio y las aleaciones que contienen aluminio.
11. Sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el cual la capa de baja porosidad es de un primer metal o aleación metálica y la capa de alta porosidad es de un segundo metal o aleación metálica, o bien la capa de alta porosidad y la capa de baja porosidad son de un mismo metal o aleación metálica, de preferencia el primer metal o aleación se selecciona entre el cromo, las aleaciones a base de cromo, las aleaciones de hierro-cromo, los aceros inoxidables, el níquel, las aleaciones a base de níquel, las aleaciones de níquel-cromo, y el segundo metal o aleación se selecciona entre el cromo, las aleaciones a base de cromo, las aleaciones de hierro-cromo, los aceros inoxidables, el níquel, las aleaciones a base de níquel, las aleaciones de níquel-cromo .
12. Sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en el cual una o varias capa(s) intermedia(s) está(n) prevista(s) entre la capa de alta porosidad y la capa de baja porosidad, la(s) capa(s) intermedia(s) presentando una porosidad tal que la porosidad del sustrato se reduce desde la capa de alta porosidad hasta la capa de baja porosidad.
13. Procedimiento de preparación del sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en el cual se realizan las siguientes etapas sucesivas:
- se depositan de forma sucesiva, dentro de un molde vertical con un tamaño y una forma adaptados a la forma y al tamaño del sustrato, al menos dos capas de polvos metálicos con unas granulometrías decrecientes, respectivamente crecientes;

- se prensan dichas capas, de preferencia con una presión de entre 10 y 700 MPa, de manera aun más preferente de 100 MPa, de tal modo que se obtenga un sustrato poroso en verde;

5 - se separa el sustrato poroso en verde del molde;

- se sinteriza el sustrato poroso en verde;

10 - al final de la sinterización, se realiza una oxidación parcial del sustrato poniendo en contacto el sustrato con un gas oxidante como el aire y/o el oxígeno.

14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el cual la oxidación parcial se realiza a una temperatura elevada y durante un corto periodo de tiempo, de preferencia la oxidación parcial se realiza a una temperatura de entre 600 °C y 1.600 °C durante un periodo de entre 1 y 20 minutos, de preferencia de entre 1 y 10 minutos.

15 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, en el cual se deposita, en primer lugar, una capa inferior formada por un polvo con una alta granulometría y a continuación una capa superior formada por un polvo con una baja granulometría, o viceversa, de preferencia el polvo de alta granulometría tiene una granulometría de más de entre 50 µm y 500 µm y el polvo de baja granulometría tiene una granulometría de entre 1 µm y 50 µm.

20 16. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en el cual una o varias capa(s) intermedia(s) formada(s) por unos polvos que presentan una granulometría intermedia entre la granulometría del polvo que constituye la capa inferior, respectivamente superior de alta granulometría, y la granulometría del polvo que constituye la capa superior, respectivamente inferior de baja granulometría se deposita(n) entre la capa inferior y la capa superior, la granulometría de estas capas siendo tal que se reduzca desde la capa intermedia más próxima a la capa formada por un polvo de alta granulometría hasta la capa intermedia más próxima a la capa formada por un polvo de baja granulometría.

30 17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, en el cual se depositan entre 1 y 8 capas intermedias.

18. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, en el cual todas las capas de polvo, incluidas las eventuales capas intermedias, están formadas por una misma aleación o metal, o bien una o varias capas de polvo pueden estar formadas por un metal o aleación diferente de las demás capas.

35 19. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18, en el cual el prensado se realiza mediante compresión uniaxial.

40 20. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 19, en el cual la sinterización se realiza a una temperatura comprendida entre la temperatura mínima de inicio de sinterización y la temperatura de densificación total del sustrato, y de preferencia a una temperatura que corresponde al 85 % de la temperatura de densificación total del sustrato, de preferencia la temperatura de sinterización es de entre 600 °C y 1.600 °C, de manera aun más preferente de entre 800 °C y 1.400 °C, por ejemplo de 1.200 °C.

45 21. Celda de electrolizador de alta temperatura o de pila de combustible que comprende un sustrato parcialmente oxidado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

50 22. Celda de electrolizador de alta temperatura o de pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 21, en la cual un electrodo de agua o de hidrógeno, un electrolito y un electrodo de oxígeno, o bien un electrodo de oxígeno, un electrolito y un electrodo de hidrógeno o de agua, se apilan de forma sucesiva sobre el sustrato parcialmente oxidado.

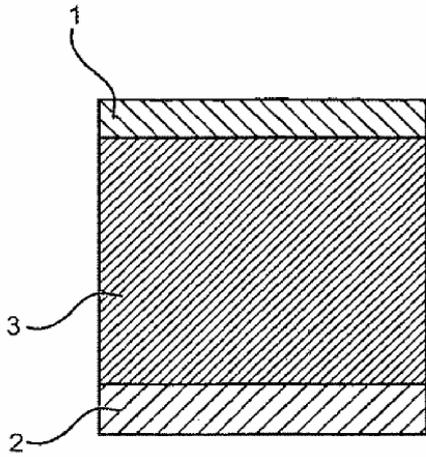


FIG.1

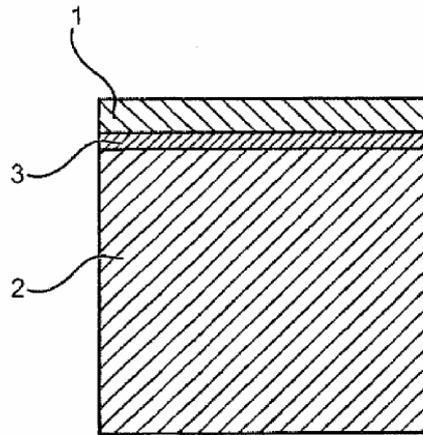


FIG.2

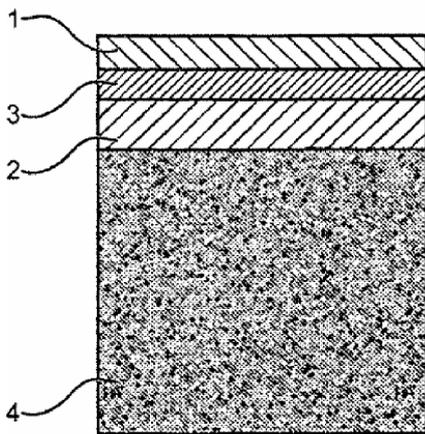


FIG.3A

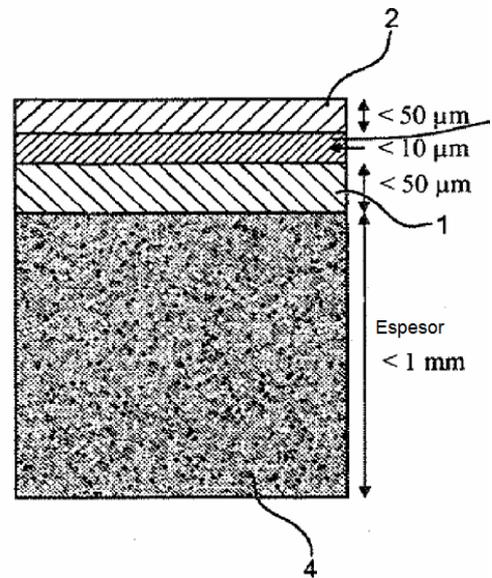


FIG.3B

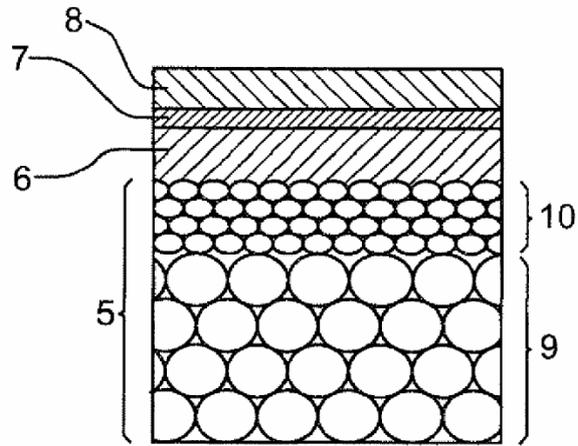


FIG.4

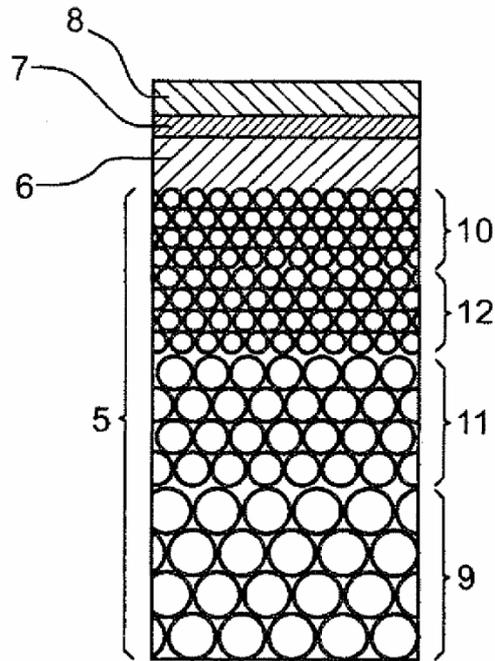


FIG.5

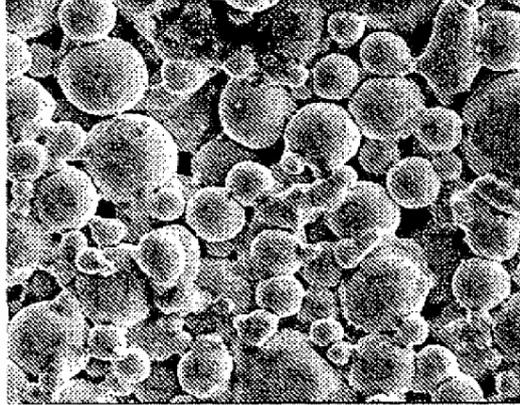


FIG.6

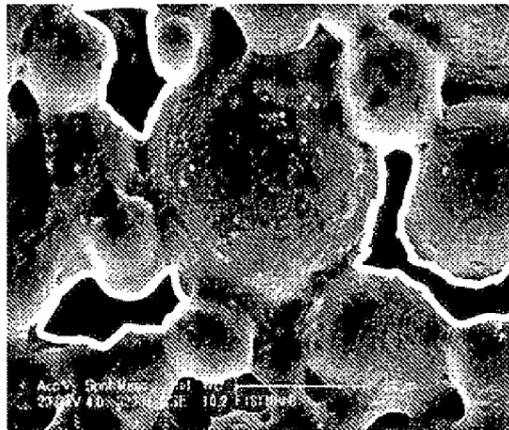


FIG.7

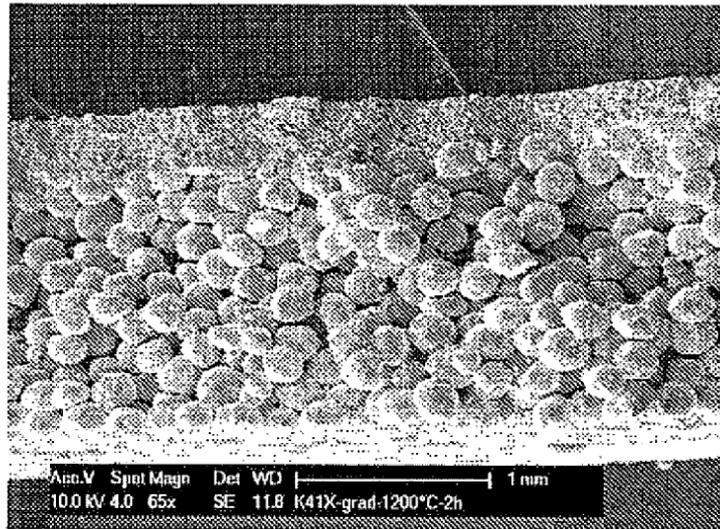


FIG.8

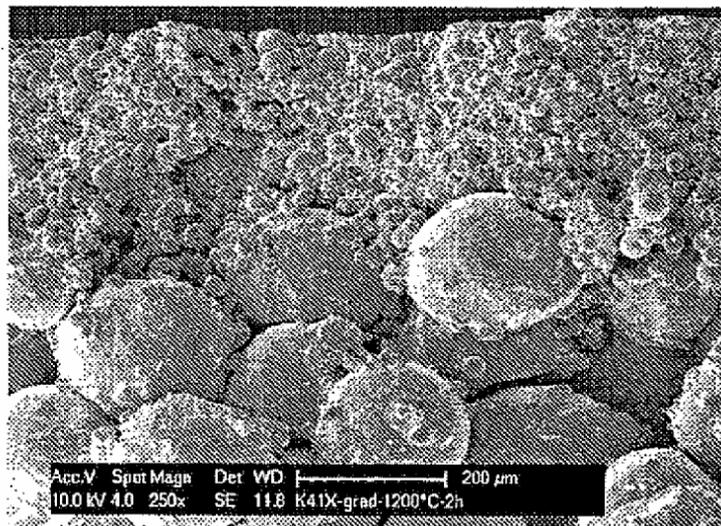


FIG.9

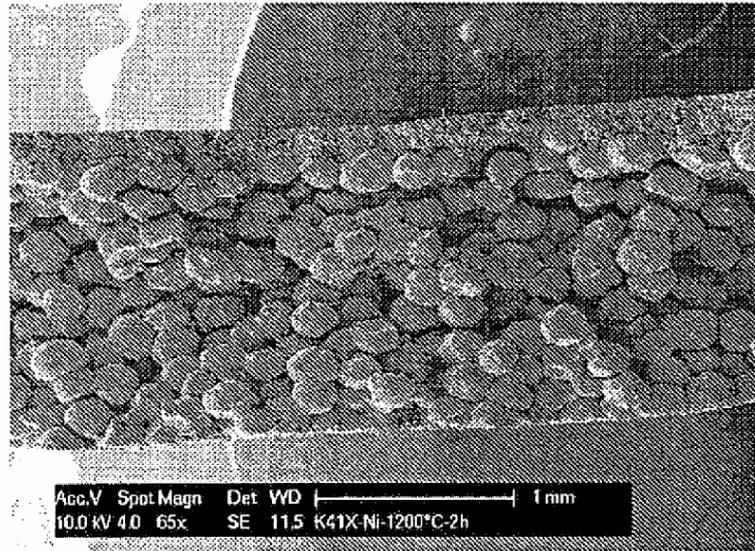


FIG.10

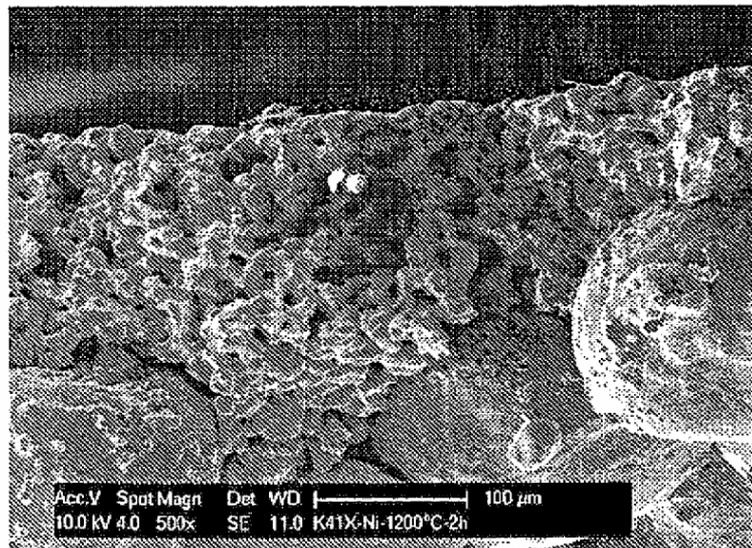


FIG.11

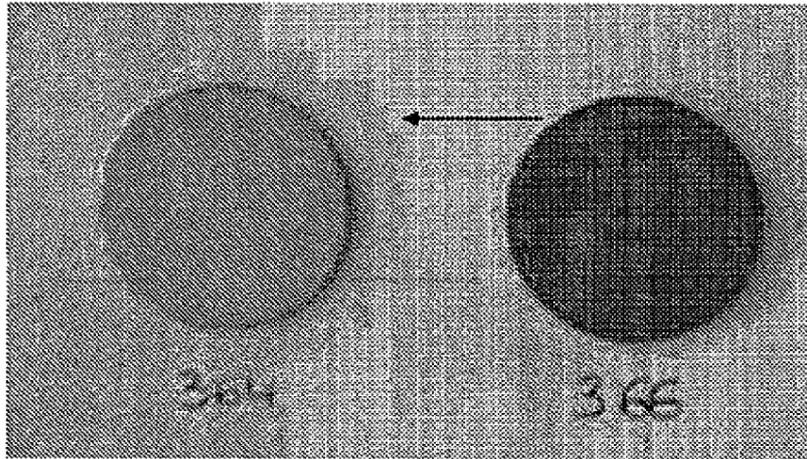


FIG.12

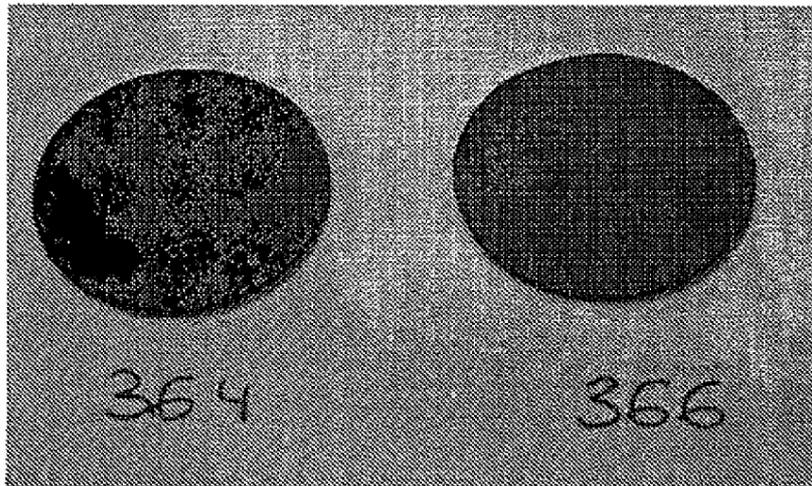


FIG.13

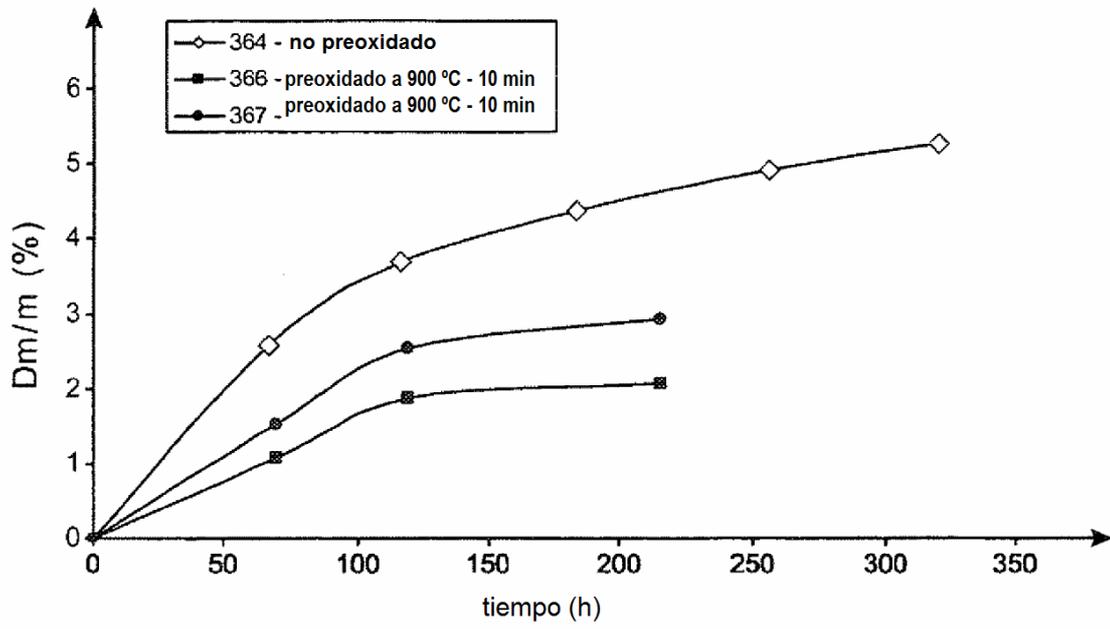


FIG.14