

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 408 861**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/86** (2006.01)

**H01M 8/12** (2006.01)

**H01M 4/88** (2006.01)

**C04B 35/64** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2010 E 10007032 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2013 EP 2405514**

54 Título: **Método para sinterización**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.06.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LINDEROTH, SØREN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 408 861 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 sinterización.

La presente invención proporciona un método mejorado para sinterización de un cuerpo en el estado crudo o pre-sinterizado.

5 Antecedentes de la técnica

Por lo general, las pilas de óxidos sólidos (SOC's) incluyen generalmente pilas diseñadas para diferentes aplicaciones, tales como pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC's), celdas electrolíticas de óxidos sólidos (SOEC's), o membranas. Debido a su estructura básica común, la misma pila puede utilizarse, por ejemplo, tanto en aplicaciones SOFC como en aplicaciones SOEC. Dado que en las SOFC's el combustible se alimenta a la pila y se convierte en energía, mientras que en las SOEC's se aplica energía para producir combustible, se hace referencia a estas pilas como 'reversibles'.

Las pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC's) son bien conocidas en la técnica y existen en varios diseños. Configuraciones típicas incluyen una capa de electrólito que está estratificada entre los electrodos. Durante la operación, por lo general a temperaturas de aproximadamente 500°C a aproximadamente 1100°C, un electrodo está en contacto con oxígeno o aire, mientras que el otro electrodo está en contacto con un combustible gaseoso.

Los procesos de fabricación más comunes propuestos en la técnica anterior comprenden la fabricación de pilas simples. Por regla general, se proporciona un soporte, sobre el cual se forma una capa anódica en estado crudo, es decir no sinterizado, seguido por la aplicación de una capa de electrólito y una segunda capa de electrodo en su estado crudo. El semielemento así formado se seca y después de ello se sinteriza a temperaturas de hasta 1600°C, en algunos casos en atmósfera reductora.

El paso de sinterización del cuerpo crudo, sin embargo, conduce desventajosamente a varios problemas. Dado que las distintas capas tienen un coeficiente de expansión térmica diferente, la forma lisa de las capas tiende a flexionarse durante la sinterización, lo que causa problemas de contacto si dicha pila debe utilizarse en un apilamiento de pilas. Las pilas que se deforman no pueden utilizarse y se desechan, haciendo la producción en gran escala muy costosa y excesivamente consumidora de materiales, y hasta ahora poco práctica para los requerimientos industriales actuales.

En EP-A-2.104.165 se ha sugerido por ello utilizar una configuración de capas simétricas, en la cual las dos capas de electrodos que estratifican la capa de electrólito están formadas a partir del mismo material. Debido a dicha disposición, el esfuerzo térmico durante la sinterización reduce la deformación del cuerpo, dado que las capas exteriores se expanden y se contraen al mismo ritmo. Sin embargo, este tipo de pila está restringido a materiales específicos, dado que los materiales el ánodo y el cátodo en su estado crudo tienen que poseer el mismo coeficiente de expansión térmica.

Por esta razón, se ha hecho de desear una mejora del proceso de fabricación de las pilas de óxidos sólidos, a fin de evitar el desecho de materiales y hacer el proceso más eficaz en costes.

35 Objeto de la Invención

El objeto subyacente de la invención ha sido proporcionar un proceso mejorado para la producción de pilas de óxidos sólidos, con el cual pueden producirse pilas de óxidos sólidos más eficientemente, con menos desecho de materiales y con menos pilas inutilizables debido a los defectos causados durante el proceso de producción.

Breve resumen de la invención

- 40 La presente invención proporciona un método para sinterización, que comprende en el orden siguiente los pasos de:
- proporcionar un cuerpo en el estado crudo o en el estado pre-sinterizado sobre un soporte;
  - proporcionar una carga sobre al menos un separador sobre el soporte de tal modo que la carga esté localizada por encima de dicho cuerpo en el estado crudo o en el estado pre-sinterizado sin contacto con el cuerpo;
  - 45 - tratar térmicamente el cuerpo en el estado crudo o en el estado pre-sinterizado a una temperatura superior a la temperatura de descomposición de los componentes orgánicos contenidos en el cuerpo crudo e inferior a la temperatura de reblandecimiento o temperatura de descomposición del separador;
  - tratar térmicamente el cuerpo en el estado crudo o en el estado pre-sinterizado a una temperatura superior al punto de reblandecimiento o temperatura de descomposición del separador e inferior a una temperatura de sinterización de tal modo que la carga entre en contacto con el cuerpo; y
  - 50 - sinterizar el cuerpo en el estado crudo o estado pre-sinterizado.

Realizaciones preferidas se exponen en las reivindicaciones subordinadas y en la descripción detallada que sigue de la invención.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra el proceso de la presente invención antes del paso de tratamiento térmico del cuerpo en el estado crudo o en el estado pre-sinterizado a una temperatura superior a la temperatura de descomposición de los componentes orgánicos contenidos en el cuerpo crudo e inferior a la temperatura de reblandecimiento o temperatura de descomposición del separador. El cuerpo crudo 2 y los separadores 4 se proporcionan sobre un soporte 1, y se coloca sobre los separadores una carga 3.

La Figura 2 ilustra el proceso de la presente invención después de la sinterización. El cuerpo sinterizado 5 está estratificado entre el soporte 1 y la carga 3.

Descripción detallada de la invención

- La presente invención proporciona un método para sinterización, que comprende en el orden siguiente los pasos de:
- proporcionar un cuerpo en el estado crudo o en el estado pre-sinterizado sobre un soporte;
  - proporcionar una carga sobre al menos un separador sobre el soporte de tal modo que la carga esté localizada por encima de dicho cuerpo en el estado crudo o en el estado pre-sinterizado sin contacto con el cuerpo;
  - tratar térmicamente el cuerpo en el estado crudo o en el estado pre-sinterizado a una temperatura superior a la temperatura de descomposición de los componentes orgánicos contenidos en el cuerpo crudo e inferior a la temperatura de reblandecimiento o temperatura de descomposición del separador;
  - tratar térmicamente el cuerpo en el estado crudo o en el estado pre-sinterizado a una temperatura superior al punto de reblandecimiento o temperatura de descomposición del separador e inferior a una temperatura de sinterización de tal modo que la carga entre en contacto con el cuerpo; y
  - sinterizar el cuerpo en el estado crudo o estado pre-sinterizado.

Ventajosamente, con el método de la presente invención, la sinterización de un cuerpo crudo se mejora en un procedimiento de un solo paso, es decir procediendo convencionalmente, y puede adoptarse por tanto sin ningún paso de método adicional o preparaciones adicionales requeridas para el cuerpo crudo en los procesos convencionales.

Dado que la carga se proporciona sobre al menos un separador sobre el soporte de tal manera que la carga está localizada por encima de dicho cuerpo en el estado crudo o en el estado pre-sinterizado sin contacto con el cuerpo, el cuerpo crudo no se pega a la carga antes de la sinterización. Si la carga se encontrara directamente en contacto con el cuerpo crudo, partes del cuerpo crudo podrían pegarse a la carga, dado que el cuerpo crudo exhibe una ligera pegajosidad, y después de la retirada de la carga posterior a la sinterización, partes del cuerpo tienden a quedar sobre la carga, son difíciles de retirar, y el cuerpo tiende a romperse fácilmente.

En una realización preferida, la carga no está en contacto en absoluto con el cuerpo crudo. Sin embargo, una pequeña parte del cuerpo crudo que está inicialmente en contacto con la carga, debido por ejemplo a que el cuerpo crudo no es completamente plano sino que comprende una elevación o borde, o debido a que el cuerpo crudo está flexionado ligeramente, no es inconveniente siempre que la superficie de contacto sea suficientemente pequeña.

Adicionalmente, de modo ventajoso, dado que la carga no está en contacto inicialmente con el cuerpo crudo, el cuerpo puede moverse libremente durante el calentamiento sin perturbación de la carga. Cualquier movimiento del cuerpo crudo debido a componentes orgánicos y/o disolvente que se vaporice del cuerpo no se ve afectado y da como resultado un cuerpo sinterizado muy uniforme. Además, se evita cualquier esfuerzo o deformación debido a la carga durante el calentamiento, dando como resultado menos grietas en el cuerpo sinterizado obtenido.

La disposición inicial se ilustra en la Figura 1. El cuerpo crudo 2 y al menos un separador 4 están provistos sobre un soporte 1, y se aplica una carga 3 sobre el separador. En la Figura 1, se muestran dos separadores 4, pero por supuesto pueden utilizarse sólo uno o más de dos separadores en caso deseado. La carga 3 no está en contacto con el cuerpo crudo inicial.

Preferentemente, el tratamiento del cuerpo en el estado crudo o estado pre-sinterizado a una temperatura superior a la temperatura de descomposición de los componentes orgánicos contenidos en el cuerpo crudo e inferior a la temperatura de descomposición del separador se lleva a cabo a una temperatura de 200 a 600°C, más preferiblemente de 300 a 500°C, y aún más preferiblemente a una temperatura de 350 a 450°C.

Adicionalmente, se prefiere que el tratamiento del cuerpo en el estado crudo o estado pre-sinterizado a una temperatura superior al punto de reblandecimiento o temperatura de descomposición del separador e inferior a la temperatura de sinterización se lleve a cabo a una temperatura de 400 a 900°C, más preferiblemente de 450 a 850°C, y muy preferiblemente de 500 a 800°C.

La sinterización se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura superior al punto de reblandecimiento o temperatura de descomposición del separador. Una vez que el separador se ha reblandecido o descompuesto, la carga está en contacto sustancialmente con el cuerpo crudo. Más específicamente, la carga está en contacto en toda el área del cuerpo crudo de tal manera que asegure un cuerpo sinterizado muy uniforme. La temperatura de

sinterización es lo suficientemente alta para asegurar la sinterización del cuerpo crudo y depende de los materiales empleados. Preferiblemente, la temperatura de sinterización es de 950 a 1500°C, más preferiblemente a una temperatura de 1000 a 1400°C, y aún más preferiblemente a una temperatura de 1100 a 1350°C.

5 La Figura 2 ilustra el proceso de la presente invención después de la sinterización. El cuerpo sinterizado 5 está estratificado entre el soporte 1 y la carga 3. En esta realización específica, el separador 4 se ha descompuesto. La carga 3 está en contacto con el cuerpo sinterizado en toda el área y asegura un cuerpo sinterizado muy uniforme. Ventajosamente, debido al método de la presente invención, la carga no se adhiere al cuerpo sinterizado y puede retirarse por tanto fácilmente después del enfriamiento sin causar grietas.

10 El al menos un separador se selecciona preferiblemente de materiales de carbono, metales, aleaciones metálicas, composiciones metálicas, materiales polímeros y mixturas de los mismos. Son sumamente preferidos materiales de carbono, tales como grafito, y materiales polímeros. La elección de los materiales depende de las condiciones atmosféricas durante la sinterización, es decir de si la sinterización se lleva a cabo en condiciones reductoras o en una atmósfera inerte, y puede seleccionarse adecuadamente de acuerdo con las necesidades.

15 Se prefiere también que el al menos un separador se proporcione en forma de una varilla, serpentín, briqueta o muelle. Para los materiales de carbono se prefieren bloques, briquetas o varillas. Las varillas o briquetas de carbono se queman durante el calentamiento y se vaporizan completamente, permitiendo que la carga entre en contacto durante el calentamiento. Si se utilizan metales o aleaciones metálicas, el separador puede utilizarse también en forma de un muelle, que se reblandece durante el calentamiento y permite que las cargas, debido a su peso, entren en contacto con el cuerpo crudo en toda el área.

20 El material para el soporte no está limitado generalmente a materiales específicos. Sin embargo, teniendo en cuenta los requerimientos de soportar temperaturas elevadas, peso y resistencia a diversas condiciones de sinterización, tales como una atmósfera reductora, se prefiere un soporte cerámico. Más preferiblemente, el soporte cerámico se selecciona de alúmina, circonia o alúmina recubierta de circonia.

25 En el método de la presente invención, la carga es preferiblemente una carga lisa. Más preferiblemente, la carga está formada de un material cerámico. La carga puede aplicarse colocando la placa cerámica en la parte superior antes de aplicar el tratamiento térmico. La forma de una placa proporciona ventajosamente un peso uniforme en toda el área y da como resultado un cuerpo sinterizado plano y uniforme. Los materiales preferidos para la carga se seleccionan de alúmina, circonia o alúmina recubierta de circonia.

30 Adicionalmente, se prefiere que el soporte y la carga estén hechos del mismo material. Esto asegura un coeficiente de expansión térmica idéntico y permite una expansión muy uniforme de los materiales durante el calentamiento y enfriamiento de los materiales, minimizando con ello el esfuerzo o la deformación del soporte y la carga sobre el cuerpo crudo o sinterizado.

35 El tratamiento térmico del cuerpo en el estado crudo o estado pre-sinterizado a una temperatura superior a la temperatura de descomposición de los componentes orgánicos contenidos en el cuerpo crudo e inferior a la temperatura de descomposición del separador se lleva a cabo preferiblemente durante 0,5 a 5 horas, más preferiblemente durante 1 a 3 horas, y aún más preferiblemente durante 1,5 a 2 horas. El tiempo real depende de los materiales y la cantidad de disolvente utilizado, y puede ajustarse finamente para coincidir con los requerimientos de los materiales seleccionados.

40 En el método de la presente invención, se prefiere adicionalmente que el tratamiento térmico del cuerpo en el estado crudo o estado pre-sinterizado a una temperatura superior a la temperatura de descomposición del separador e inferior a la temperatura de sinterización se lleve a cabo durante 0,5 a 5 horas, más preferiblemente durante 1 a 3 horas, y todavía más preferiblemente durante 1,5 a 2 horas.

El paso de sinterización se lleva a cabo preferiblemente durante 0,5 a 5 horas, más preferiblemente durante 1 a 3 horas, y aún más preferiblemente durante 1,5 a 2 horas.

45 En otra realización del método de la presente invención, el método comprende la provisión de un cuerpo que comprende al menos dos capas en el estado crudo o estado pre-sinterizado sobre un soporte. Más preferiblemente, el cuerpo comprende al menos tres capas. Las capas que forman un estratificado pueden aplicarse unas encima de otras mediante, por ejemplo, estratificación a presión, pintado por pulverización, estampación o colada en cinta.

50 El método puede aplicarse siempre que se requiera un paso de sinterización de un cuerpo crudo. El método es sumamente adecuado para la fabricación de pilas y membranas de óxidos sólidos.

El método se ilustrará a continuación por los ejemplos que siguen. Sin embargo, la invención no debe considerarse limitada a las realizaciones específicas de los ejemplos.

**Ejemplos**

Ejemplo 1

Un cuerpo no sinterizado, es decir crudo, constituido por alúmina recubierta de circonia se puso encima de una placa cerámica. La altura del cuerpo era 500  $\mu\text{m}$ , y el cuerpo tenía una forma cuadrada de 24 x 24  $\text{cm}^2$ .

- 5 Se pusieron sobre el soporte bloques pequeños de grafito con un espesor de 1 mm sin entrar en contacto con el cuerpo crudo. Una segunda placa cerámica, que era idéntica a la placa cerámica utilizada como el soporte, se colocó encima de los bloques de grafito.

10 El montaje se introdujo en un horno y la temperatura se elevó a 500°C con un aumento de 100°C/hora. Después de ello, se elevó la temperatura a 1300°C a un ritmo de 150°C/hora durante aproximadamente 2 horas antes de enfriar a la temperatura ambiente a un ritmo de 200°C/hora.

A una temperatura de aproximadamente 400°C, se observó una contracción del cuerpo crudo. A una temperatura de aproximadamente 600°C, los bloques de grafito comenzaron a quemarse, y la segunda placa cerámica entró en contacto con el cuerpo crudo, cubriendo con ello el cuerpo crudo en toda el área.

El cuerpo sinterizado era completamente plano y no exhibía irregularidad o variación de espesor alguna.

15 Ejemplo Comparativo 1

Se utilizaron los mismos materiales empleados en el Ejemplo 1, pero se omitió la colocación de la segunda placa encima de los bloques de grafito.

20 El cuerpo crudo exhibía un comportamiento de contracción a aproximadamente 400°C. El cuerpo sinterizado final exhibía una contracción en el plano de aproximadamente 15% y estaba flexionado en los bordes, teniendo por tanto un espesor irregular que era claramente visible por inspección óptica.

Ejemplo Comparativo 2.

Se utilizaron los mismos materiales empleados en el Ejemplo 1, pero la segunda placa se colocó directamente encima del cuerpo crudo, sin utilizar bloques de grafito para mantener la carga por encima del cuerpo crudo.

25 El cuerpo sinterizado final exhibía un espesor uniforme a todo lo largo del cuerpo, pero se formó una grieta a través del cuerpo durante la retirada de la carga debido a que una parte del cuerpo estaba pegada a la carga.

Ejemplo Comparativo 3

Se utilizaron los mismos materiales empleados en el Ejemplo 1, pero la segunda placa se dispuso directamente encima del cuerpo crudo, sin utilizar bloques de grafito para mantener la carga por encima del cuerpo crudo.

30 El cuerpo sinterizado final exhibía un espesor uniforme a todo lo largo del cuerpo, pero se formó una grieta a través del cuerpo debido a adhesión y libertad de movimiento limitada durante el paso de pre-sinterización y sinterización.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para sinterización, que comprende en el orden siguiente los pasos de:
  - proporcionar un cuerpo en el estado crudo o en el estado pre-sinterizado sobre un soporte;
  - proporcionar una carga sobre al menos un separador sobre el soporte de tal modo que la carga esté localizada por encima de dicho cuerpo en el estado crudo o en el estado pre-sinterizado sin contacto con el cuerpo;
  - tratar térmicamente el cuerpo en el estado crudo o en el estado pre-sinterizado a una temperatura superior a la temperatura de descomposición de los componentes orgánicos contenidos en el cuerpo crudo e inferior a la temperatura de reblandecimiento o temperatura de descomposición del separador;
  - tratar térmicamente el cuerpo en el estado crudo o en el estado pre-sinterizado a una temperatura superior al punto de reblandecimiento o temperatura de descomposición del separador e inferior a una temperatura de sinterización de tal modo que la carga entre en contacto con el cuerpo; y
  - sinterizar el cuerpo en el estado crudo o estado pre-sinterizado.
2. El método de la reivindicación 1, en el cual el tratamiento del cuerpo en estado crudo o estado pre-sinterizado a una temperatura superior a la temperatura de descomposición de los componentes orgánicos contenidos en el cuerpo crudo e inferior a la temperatura de descomposición del separador se lleva a cabo a una temperatura de 200 a 600°C.
3. El método de la reivindicación 1, en el cual el tratamiento del cuerpo en el estado crudo o estado pre-sinterizado a una temperatura superior al punto de reblandecimiento o temperatura de descomposición del separador e inferior a la temperatura de sinterización se lleva a cabo a una temperatura de 400 a 900°C.
4. El método de la reivindicación 1, en el cual la sinterización se lleva a cabo a una temperatura de 950 a 1500°C.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual el al menos un separador se selecciona de materiales de carbono, metales, aleaciones metálicas, composiciones metálicas, materiales polímeros y mixturas de los mismos.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual el al menos un separador se proporciona en forma de una varilla, bobina, briqueta o muelle.
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual el soporte es un soporte cerámico.
8. El método de la reivindicación 7, en el cual el soporte cerámico se selecciona de alúmina, circonia o alúmina recubierta de circonia.
9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual la carga es una chapa lisa.
10. El método de la reivindicación 9, en el cual la carga está formada de un material cerámico.
11. El método de la reivindicación 10, en el cual la carga se selecciona de alúmina, circonia o alúmina recubierta de circonia.
12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el cual el soporte y la carga están formados del mismo material.
13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el cual el tratamiento térmico del cuerpo en el estado crudo o estado pre-sinterizado a una temperatura superior a la temperatura de descomposición de los componentes orgánicos contenidos en el cuerpo crudo e inferior a la temperatura de descomposición del separador se lleva a cabo durante 0,5 a 5 horas.
14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el cual el tratamiento térmico del cuerpo en el estado crudo o estado pre-sinterizado a una temperatura superior a la temperatura de descomposición del separador e inferior a la temperatura de sinterización se lleva a cabo durante 0,5 a 5 horas.
15. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el cual el paso de sinterización se lleva a cabo durante 0,5 a 5 horas.
16. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el cual el método comprende la provisión de un cuerpo que comprende al menos dos capas en estado crudo o estado pre-sinterizado sobre un soporte.

Figura 1

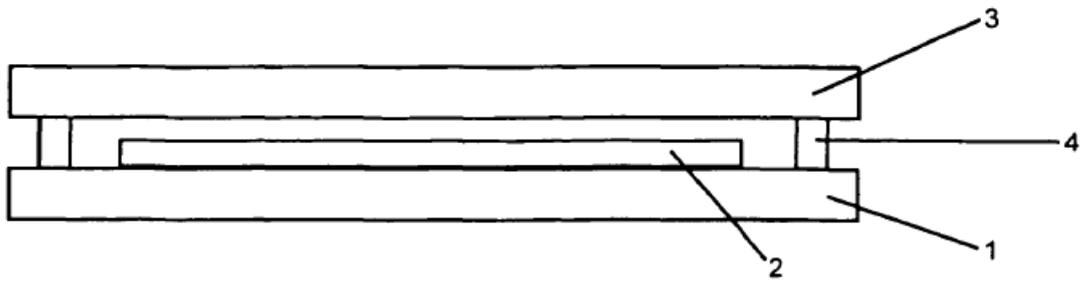


Figura 2

