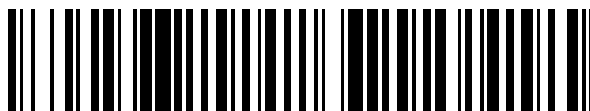


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 415 766**

51 Int. Cl.:

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 8/12 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2009 E 09796739 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013 EP 2374177**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de un electrodo de cermet de níquel**

30 Prioridad:

05.01.2009 FR 0900015

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

26.07.2013

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:

**DELAHAYE, THIBAUD y
BACLET, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

POLO FLORES, Carlos

ES 2 415 766 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

Procedimiento para la fabricación de un electrodo de cermet de níquel.

5 **Ámbito técnico de la invención**

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un electrodo de cermet de níquel.

Estado de la técnica

10 El cermet es un material compuesto formado por materiales cerámicos y metálicos. El cermet de níquel se utiliza habitualmente para formar electrodos destinados a pilas de combustible de óxido sólido (SOFC, del inglés «Solid Oxide Fuel Cell»), pilas de combustible de conductores protonicos (PCFC, del inglés «Protonic Conductor Fuel Cell») o también celdas de electrólisis de óxido sólido (SOEC, del inglés «Solid Oxide Electrolysis Cell»). De forma
15 convencional, se obtiene un electrodo de cermet de níquel a partir de polvos de óxidos de níquel y de cerámica por mezcla mecánica y/o molienda. Seguidamente, la mezcla se conforma, se calcina a alta temperatura para formar el material compuesto y, finalmente, se reduce su temperatura hasta lograr el electrodo de cermet de níquel. Las propiedades eléctricas del electrodo de cermet de níquel dependen, de manera crítica, de la microestructura, de la distribución de las partículas de níquel y de cerámica, y de la distribución de la porosidad abierta.

20 A título de ejemplo, el documento US-A-2005/0095479 describe un procedimiento para la fabricación de una capa delgada porosa para un electrodo SOFC. El procedimiento de conformación de un cermet de Ni-YSZ comprende el depósito de níquel o el co-depósito con una cerámica Ni-YSZ sobre un sustrato YSZ, seguido de un recocido o una sinterización. La sinterización o el recocido en atmósfera reductora u oxidante se utiliza para provocar la difusión del metal y contribuir a la formación de los poros del cermet de Ni.
25

Publicaciones recientes han descrito procedimientos de fabricación de polvo de material compuesto cerámico/NiO para electrodos de SOFC que permiten controlar la forma, el tamaño y la distribución de las partículas que forman el material compuesto.
30

En particular, el documento US-A-5993988 describe un procedimiento de fabricación de polvo de material compuesto cerámico de óxido de níquel NiO y de circon estabilizado en forma cristalina cúbica con óxido de itrio (YSZ), a partir de acetato de níquel tetrahidratado $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y de un sol de YSZ. La formulación de los reactivos de partida da lugar a una solución acuosa de reactivos que, seguidamente, se descompone térmicamente por pirólisis por pulverización. Este primer tratamiento térmico intermedio da lugar a un polvo compuesto de partículas de NiO y de YSZ. Al realizar la pirólisis por pulverización, la solución acuosa de reactivos de partida se pulveriza y se seca. Durante esta etapa, las partículas de acetato de níquel o las partículas de YSZ precipitan y se aglomeran preferentemente en función de su solubilidad en la solución acuosa. Esta precipitación selectiva permite obtener una distribución controlada del tamaño de las partículas de NiO y de YSZ. A continuación, el polvo intermedio de NiO/YSZ se conforma y se sinteriza para dar lugar al electrodo.
35
40

Por otra parte, en el artículo «Synthesis of NiO-YSZ composite particles for an electrode of solid oxide fuel cells by spray pyrolysis» (Síntesis de partículas de material compuesto de NiO-YSZ para un electrodo de pilas de combustible de óxido sólido por pirólisis por pulverización), (Powder Technology, vol. 132, 2003, P.52-56), Fukui y cols. realizan un análisis de los mecanismos implicados en la descomposición de la solución de partida de acetato de Ni/YSZ del documento US-A-5993988 (resumen), y, en particular, destacan la presencia, al llevar a cabo la pirólisis, de un producto intermedio formado por granos finos de acetato de Ni y de YSZ. Este producto intermedio se obtiene a una temperatura superior a 200 °C.
45

Los procedimientos descritos anteriormente utilizan óxido de níquel en polvo, en forma aglomerada o no. No obstante, el óxido de níquel NiO, clasificado como CMR, es decir, carcinógeno, mutágeno y tóxico para la reproducción, es un compuesto que presenta un alto grado de toxicidad en forma de polvo. El uso de un compuesto de este tipo como producto de partida o producto intermedio requiere la implantación de precauciones complicadas y costosas desde el punto de vista industrial en lo referente a su manipulación, almacenamiento y utilización.
50

Asimismo, publicaciones recientes han descrito procedimientos para la fabricación de cermet de níquel partir de precursores de óxido de níquel. Estos precursores dan lugar directamente a un material compuesto de NiO/YSZ en el que el óxido de níquel se encuentra atrapado en la matriz formada por la cerámica YSZ que, en consecuencia, resulta inofensivo para los seres humanos.
55

En particular, el documento US-A-2003/0211381 describe un procedimiento para la fabricación de un ánodo de cermet de níquel para SOFC que comprende la conformación de una capa porosa constituida por una mezcla de fibras de circon y de polvo de circon estabilizado con óxido de itrio (YSZ) y la impregnación de esta capa porosa mediante una solución de nitrato de níquel. Seguidamente, el nitrato de Ni se transforma en óxido de níquel por calcinación para formar el material compuesto de NiO/YSZ. Finalmente, se obtiene un cermet de níquel mediante la reducción in situ del óxido de níquel a níquel metálico.
60
65

Asimismo, el documento US-A-5261944 da a conocer la conformación de un material compuesto de NiO/YSZ para la conformación de un material anódico de una pila de combustible a partir de sales precursoras: nitrato de circonilo y de itrio para el precursor de YSZ y acetato de níquel para el precursor de NiO. Las sales de circonilo y de itrio, así como el acetato de níquel $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ se disuelven en una solución acuosa de hidroxácido, de aminoácido o de ácido poli(acrílico). A continuación, se elimina el agua en condiciones que impidan cualquier descomposición de las sales, para dar lugar a un sólido friable poroso. Este último se calina entonces a una temperatura comprendida entre 800 °C y 1000 °C para formar el material compuesto de NiO/YSZ en forma de dos fases diferenciadas, de óxido de níquel y de cerámica YSZ. Seguidamente, el material compuesto de NiO/YSZ se somete a tratamiento térmico en una atmósfera reductora para obtener un cermet de Ni/YSZ. Finalmente, se consigue un ánodo para SOFC mediante el depósito del material compuesto de NiO/YSZ sobre un electrolito sólido de YSZ después de la etapa de calcinación descrita anteriormente, seguido de la reducción in situ a Ni/YSZ

Se sabe, además, que las propiedades del electrodo de cermet de níquel dependen de su estructura porosa. La porosidad abierta del electrodo para una pila de combustible resulta esencial para el transporte de los reactivos desde los combustibles gaseosos hasta los sitios catalíticos y para la eliminación de los productos de reacción. Por lo general, se añaden agentes formadores de poros, tales como bolas de polimetacrilato de metilo (PMMA), butiral de polivinilo (PVB), cera o sacarosa, con el fin de obtener la porosidad abierta requerida, comprendido generalmente entre el 30% y el 50% en volumen. Sin embargo, es necesario realizar operaciones adicionales de mezcla y homogeneización para controlar la red porosa percolante del electrodo de cermet de Ni.

Objeto de la invención

El objeto de la invención consiste en proponer un procedimiento para la fabricación de un electrodo de cermet de níquel que presente, en particular, una porosidad abierta, que resulte sencillo de llevar a cabo, de bajo coste, y que no requiera el uso de óxido de níquel en forma de polvo.

De acuerdo con la invención, este objeto se consigue mediante un procedimiento de fabricación según las reivindicaciones adjuntas.

En particular, este objetivo se consigue mediante un procedimiento de fabricación de un electrodo de cermet de níquel que comprende las etapas sucesivas siguientes:

- formación a temperatura ambiente de una mezcla que comprende una sal orgánica de níquel en estado sólido, elegida entre un acetato de níquel, un carbonato de níquel y un tartrato de níquel, y al menos un material cerámico en estado sólido,

- conformación de la mezcla y,

- tratamiento térmico mediante sinterización de dicha mezcla conformada, con el fin de formar el electrodo de cermet de níquel por descomposición térmica de la sal orgánica de níquel.

Breve descripción de los dibujos

Otras ventajas y características se extraerán más claramente de la descripción que viene a continuación de los modos particulares de realización de la invención, dados a título de ejemplos no limitativos y representados en los dibujos anexos, en los que:

- La figura 1 representa la variación de masa al aire de una muestra de acetato de níquel tetrahidratado $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en función de la temperatura.

- La figura 2 representa una fotografía vista desde arriba de una cinta de acetato de níquel tetrahidratado/YSZ 8% molar, obtenidas por colada en cinta.

- La figura 3 representa una micrografía electrónica de barrido en modo de electrones secundarios, con una ampliación X 6500, del cermet obtenido a partir de la cinta de la figura 2.

- La figura 4 representa la variación de masa al aire de una muestra de carbonato de níquel NiCO_3 en función de la temperatura.

- La figura 5 representa una gráfica de dilatometría al aire de una pastilla de NiCO_3 -8YSZ (50/50% en masa) en función de la temperatura.

- La figura 6 representa una micrografía electrónica de barrido en modo de electrones secundarios de la superficie de fractura de una semicelda de Ni/8YSZ.

Descripción de los modos de realización particulares de la invención

De acuerdo con una forma de realización particular, el procedimiento para la fabricación de un electrodo de cermet de níquel comprende una etapa de formación a temperatura ambiente de una mezcla que comprende una sal orgánica de níquel en estado sólido y al menos un material cerámico en estado sólido, seguida de la conformación de la mezcla. Esta etapa de conformación está destinada a lograr, ventajosamente, una preforma para impartir a la mezcla una forma próxima a la del electrodo de cermet de níquel final. Se entiende por preforma una mezcla conformada de tal modo que presente cierta cohesión y contornos y/o, más en general, una forma idéntica o próxima a la del electrodo de cermet de níquel final. Esta preforma es un modelo en bruto del electrodo final, en una etapa dada de fabricación del procedimiento en la que aún no ha sido objeto de la última operación del procedimiento de fabricación. La conformación de la mezcla, preferentemente en forma de una preforma, se puede realizar mediante cualquier procedimiento conocido, por ejemplo, mediante prensado y/o moldeo y/o depósito y/o colada en cinta seguida por el corte de las cintas. Seguidamente, la mezcla conformada, que constituye finalmente la preforma, es objeto de un tratamiento térmico, preferentemente en condiciones reductoras, para formar el electrodo de cermet de níquel. La sal orgánica de níquel se elige entre un acetato de níquel, un carbonato de níquel y un tartrato de níquel, en sus estructuras hidratadas o no. La sal orgánica de níquel es, ventajosamente, un carbonato de níquel.

De acuerdo con una forma de realización particular, la sal orgánica de níquel es un acetato de níquel. El acetato de níquel en polvo es mezclado a temperatura ambiente, ventajosamente por agitación mecánica, con un material cerámico en polvo para formar una mezcla sólida homogénea $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{cerámica}$. A título de ejemplo, la relación en masa de acetato de Ni/cerámica se elige de tal manera que el cermet de Ni final obtenido por este procedimiento contenga entre 20% y 70% en peso de níquel metálico. El material cerámico se elige, ventajosamente, entre un circonio estabilizado en forma cristalina cúbica con óxido de itrio $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (YSZ), un circonio parcialmente estabilizado (PSZ), un circonio escandiado y/o ceriado y un óxido de cerio CeO_2 sustituido, tal como la cerina (óxido de cerio) gadoliniada (CGO). Asimismo, se puede una mezcla de varios materiales cerámicos en polvo con el fin de mejorar el rendimiento del electrodo, por ejemplo, una mezcla de YSZ y CGO. A continuación, la mezcla $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{cerámica}$ se conforma por cualquier método conocido para formar un electrodo. Por ejemplo, la mezcla sólida homogénea puede ser prensada para formar una preforma, lo que garantiza la cohesión de la mezcla sólida homogénea. Tras ello, la preforma se procesa a temperatura mediante sinterización, preferentemente en condiciones reductoras, para formar el electrodo de cermet de níquel. Seguidamente, se puede depositar un electrolito sobre la superficie del electrodo de cermet de níquel obtenido de este modo.

De acuerdo con una variante, la mezcla $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{cerámica}$ puede ser conformada por moldeo seguido por un prensado para formar una preforma $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{cerámica}$.

De acuerdo con una segunda forma de realización, la mezcla $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{cerámica}$ se formula en forma de una mezcla líquida viscosa para formar una tinta o una pasta, por ejemplo, con un alcohol tal como el glicerol. El acetato de níquel y el(los) material(es) cerámico(s) se encuentran entonces en estado sólido en la mezcla $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{cerámica}$. El(los) material(es) cerámico(s) forman, ventajosamente, un sol en el que las partículas de acetato de níquel se encuentran en suspensión. La tinta o la pasta se conforman entonces para formar, ventajosamente, una preforma, en particular, por depósito sobre el sustrato. Se pueden utilizar técnicas de depósito convencionales, por ejemplo, serigrafía, pulverización, colada en cinta («tapecasting»), recubrimiento por inmersión («dip coating») o recubrimiento por rotación («spin coating»).

El acetato de níquel que constituye un precursor de óxido de níquel NiO se encuentra, preferentemente, en forma cristalizada tetrahidratada $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

El sustrato puede ser, ventajosamente, un electrolito sólido para una pila de combustible, preferentemente un soporte denso $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ al 8% molar (8YSZ). Tras la conformación de la mezcla, se lleva a cabo un tratamiento térmico de la mezcla conformada, preferentemente en condiciones reductoras, por ejemplo en hidrógeno (H_2), para formar el electrodo de cermet de Ni. Este tratamiento térmico garantiza la cohesión del cermet de Ni y libera una porosidad abierta relacionada con la salida de los átomos de oxígeno en forma gaseosa. Este tratamiento térmico se lleva a cabo ventajosamente a temperaturas comprendidas entre 1150 °C y 1450 °C, más particularmente entre 1200 °C y 1300 °C.

De acuerdo con una variante, durante el tratamiento térmico de la preforma que constituye la mezcla conformada, el acetato de níquel se descompone térmicamente en condiciones oxidantes. Esta descomposición forma un material compuesto cerámico sólido de NiO/cerámica que comprende óxido de níquel y el(los) material(es) cerámico(s). El óxido de níquel presente en el material compuesto de NiO/cerámica se encuentra atrapado en la matriz cerámica y, por lo tanto, es inofensivo. A continuación, el óxido de níquel NiO se reduce a níquel metálico Ni, in situ, en el material compuesto cerámico sólido de NiO/cerámica, para dar lugar a un electrodo de cermet de Ni. En esta variante, el tratamiento térmico oxidante puede alcanzar temperaturas comprendidas entre 1100 °C y 1300 °C, mientras que la etapa de reducción del NiO a Ni se puede realizar a una temperatura menos elevada. Por lo tanto, puede ser suficiente con realizar un tratamiento térmico reductor comprendido entre 500 °C y 1000 °C, por ejemplo 700 °C.

La descomposición térmica del acetato de Ni permite crear poros abiertos en la proximidad de los sitios catalíticos del níquel en el electrodo de cermet de Ni obtenido de este modo. Para los reactivos, los poros constituyen las vías de acceso a los sitios catalíticos del níquel. La actividad electroquímica y electrocatalítica del electrodo de cermet de Ni es tanto más elevada cuanto más estrechamente se encuentren ligados los poros a las partículas de níquel. De esta forma, se favorece el acceso de los reactivos a los sitios catalíticos y se mejora el rendimiento del electrodo. Asimismo, se evitan las etapas adicionales de homogeneización y mezcla, impuestas por el uso de agentes formadores de poros.

A título de ejemplo, se obtiene una mezcla sólida homogénea $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{YSZ}$ a temperatura ambiente a partir de un polvo de acetato de níquel tetrahidratado $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y de un polvo cerámico al 3% molar $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ (3YSZ) o al 8% molar $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ (8YSZ). La mezcla es conformada por prensado en forma de una pastilla que constituye la preforma. A continuación, el acetato de níquel tetrahidratado $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se descompone por tratamiento térmico de la preforma en condiciones oxidantes.

La descomposición puede llevarse a cabo en tres etapas sucesivas:

- un primer tratamiento térmico se lleva a cabo mediante el aumento progresivo continuo de la temperatura, de aproximadamente 0,4 °C/min, desde la temperatura ambiente hasta una temperatura de 120 °C. Seguidamente, la temperatura se mantiene en 120 °C durante 1 hora. Este primer tratamiento térmico provoca la deshidratación del acetato de níquel tetrahidratado $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;

- un segundo tratamiento térmico se lleva a cabo mediante el aumento progresivo continuo de la temperatura, de aproximadamente 0,6 °C/min, desde 120 °C hasta 340 °C, seguido por una meseta de temperatura de 1 hora. A continuación, se forma un compuesto intermedio básico de tipo acetato de níquel, $0,86\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,14\text{Ni}(\text{OH})_2$ y, seguidamente, se descompone en óxido de níquel NiO con la conformación de porosidad abierta;

- una calcinación se lleva a cabo mediante el aumento progresivo continuo de la temperatura, de aproximadamente 4,8 °C/min, desde 340 °C hasta 1200 °C, seguido por una meseta de temperatura de 3 horas. Esta calcinación asegura una buena resistencia mecánica del material compuesto de NiO/YSZ así obtenido.

La formación del acetato de níquel intermedio básico, $0,86\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,14\text{Ni}(\text{OH})_2$, se puso de relieve mediante un análisis termogravimétrico en aire de una muestra de 168,55 mg de acetato de níquel tetrahidratado $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (figura 1). En efecto, la primera pérdida de peso corresponde a la liberación de moléculas de agua y la segunda a la descomposición del acetato de níquel intermedio básico, $0,86\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,14\text{Ni}(\text{OH})_2$, en NiO. Un tratamiento térmico final en atmósfera reductora permite que el material compuesto de NiO/cerámica se reduzca para dar el cermet de Ni/cerámica y liberar una porosidad abierta adicional asociada con la liberación de los átomos de oxígeno en forma gaseosa.

De acuerdo con un segundo ejemplo, se preparó una preparación de colada en cinta a base de 8YSZ y de acetato de níquel tetrahidratado $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a partir de 40 g de 8YSZ en polvo, 134 g de acetato de níquel tetrahidratado en polvo y 4 g de ácido oleico en calidad de dispersante. Estos reactivos se mezclan perfectamente a temperatura ambiente en una solución azeotrópica de disolventes compuesta por 50 g de etanol anhidro y 50 g de butanona. Esta mezcla se agitó mecánicamente durante una hora. A continuación, se añadieron dos plastificantes a la mezcla, a saber, 6 ml de ftalato de bencilo y butilo y 6,8 ml de polietilenglicol con 8 g de un aglutinante, butiral de polivinilo. Seguidamente, esta nueva mezcla se homogeneizó mecánicamente durante 24 horas y se desaireó. A partir de esta preparación lista para usar, se colaron cintas con un espesor de unos pocos cientos de micrómetros utilizando la técnica de colada en cinta y después se secaron (figura 2).

Posteriormente, estas cintas $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/8\text{YSZ}$ se cortan en las formas requeridas para conformar las preformas. A continuación, las preformas obtenidas de esta manera mediante la conformación de la mezcla se sinterizan en aire con el siguiente tratamiento térmico:

- un primer tratamiento térmico realizado mediante el aumento progresivo continuo de la temperatura, de aproximadamente 0,4 °C/min, desde la temperatura ambiente hasta una temperatura de 120 °C, seguido por una meseta de temperatura de 1 hora,

- un segundo tratamiento térmico realizado mediante el aumento progresivo continuo de la temperatura, de aproximadamente 0,6 °C/min, desde 120 °C hasta 340 °C, seguido por una meseta de temperatura de 1 hora,

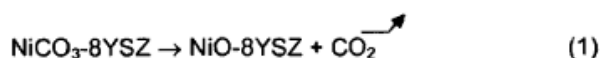
- una calcinación realizada mediante el aumento progresivo continuo de la temperatura, de aproximadamente 0,4 °C/min, hasta una primera meseta de temperatura de 600 °C de una hora, seguido por un aumento progresivo continuo de la temperatura, de aproximadamente 1,7 °C/min, hasta una segunda meseta de temperatura de 1200 °C de 3 horas, y

- un enfriamiento realizado mediante una disminución progresiva continua de la temperatura, de aproximadamente 5 °C/min, hasta una temperatura de 25 °C.

Entonces se obtienen sustratos de material compuesto de NiO/8YSZ que, después de la reducción a temperatura en atmósfera reductora, dan lugar a cermets Ni/8YSZ que presentan una estructura coherente y porosa con una porosidad abierta, como se muestra en la micrografía electrónica de la figura, tomada con un microscopio XL30 MEB (Philips).

De acuerdo con una tercera forma de realización particular, la sal orgánica de níquel en estado sólido es un carbonato de níquel NiCO₃.

Se llevó a cabo un análisis termogravimétrico en aire de una muestra de 89,9 mg de carbonato de níquel (figura 4). Como se representa en la figura 4, se obtiene una curva que presenta dos puntos de inflexión sucesivos a aproximadamente 100 °C y aproximadamente 300 °C. La primera pérdida de peso (~ 100 °C) corresponde a la deshidratación del carbonato de níquel con la liberación de moléculas de agua y la segunda pérdida de peso (~300 °C) que continúa hasta 600 °C corresponde a la oxidación total del carbonato de níquel en óxido de níquel. La reacción de oxidación está representada por la siguiente fórmula (1):



Durante el procedimiento de fabricación del electrodo de cermet de níquel, la transformación de NiCO₃ en NiO puede, por tanto, tener lugar durante el tratamiento térmico, después de la conformación de la mezcla, sin que sea necesario un tratamiento térmico adicional.

Por ejemplo, se preparó una pastilla NiCO₃/8YSZ mezclando a temperatura ambiente un polvo de NiCO₃ y un polvo cerámico 8YSZ en proporciones 50/50 en masa, seguido de la conformación mediante prensado en forma de pastilla de la mezcla NiCO₃/8YSZ. Se elaboró una curva dilatométrica en aire a partir de esta pastilla sobre un intervalo de temperaturas comprendidas entre temperatura ambiente y 1400 °C

Tal como se representa en la figura 5, se obtiene una curva de dilatométrica que presenta dos puntos de inflexión entre aproximadamente 100 °C y aproximadamente 300 °C, que corresponden respectivamente a la deshidratación de la mezcla de NiCO₃/8YSZ seguida de la transformación del carbonato de níquel NiCO₃ en óxido de níquel NiO, tal como se ilustra mediante el análisis termogravimétrico descrito anteriormente (figura 4). Estos puntos de inflexión reflejan una primera compresión importante de la muestra debida a una gran pérdida de masa ligada a la descomposición del carbonato de níquel en óxido de níquel, menos voluminoso. También se observó un tercer punto de inflexión P_i entre 1100 °C y 1200 °C. Este tercer punto de inflexión corresponde a una contracción de la muestra relacionada con el comienzo de la densificación de la muestra. Se trazaron dos tangentes (figura 5) con el fin de determinar precisamente este punto de inflexión, que está situado a aproximadamente 1160 °C. Se puede deducir de ello que, situándonos en 1200 °C, el electrodo de cermet de níquel tendrá entonces una cohesión suficiente, conservando al mismo tiempo una porosidad abierta. Por encima de 1200 °C, el electrodo de cermet de níquel no mantendrá su porosidad abierta y perderá su eficacia.

A título de ejemplo, se realizó una semicelda electrodo/electrolito a partir de dos tintas de serigrafía. Se preparó una primera tinta de serigrafía a partir de una mezcla formada por 8 g de NiCO₃ en polvo y 5 g de 8YSZ en polvo, además de 1 g de ácido oleico que actúa como dispersante. Estos reactivos se mezclan perfectamente a temperatura ambiente en una solución azeotrópica de disolventes compuesta por 50 g de terpineol y 50 g de glicerol. Esta mezcla se agitó mecánicamente a temperatura ambiente durante 6 horas. A continuación, se añadió un plastificante a la mezcla, a saber, etilcelulosa al 5% en peso. Seguidamente, esta nueva mezcla se homogeneizó mecánicamente a temperatura ambiente durante 6 horas y se desaireó durante 24 horas.

Se preparó una segunda tinta de serigrafía con NiCO₃ puro. Cada tinta forma una mezcla líquida viscosa en la que las partículas de 8YSZ y/o de NiCO₃ se encuentran en estado sólido. Las tintas formadas de esta manera se conforman por serigrafía y, posteriormente, son tratadas térmicamente.

La conformación comprende tres depósitos sucesivos de la primera tinta por serigrafía sobre la superficie de un electrolito 8YSZ seguido por dos depósitos de la segunda tinta. Entre cada depósito, se llevó a cabo un tratamiento térmico a 44 °C con el objetivo de eliminar una parte de los disolventes utilizados. La semicelda formada de esta manera es objeto de tratamiento térmico por sinterización en aire durante 3 horas a 1200 °C para formar el material compuesto bruto NiO/8YSZ y, a continuación, se reduce durante 3 horas a 800 °C en un flujo de una mezcla de argón/H₂ (2%) con el fin de formar el material compuesto poroso bruto Ni/8YSZ. Los tres depósitos de serigrafía de la primera tinta (mezcla inicial NiCO₃/8YSZ) constituyen la capa funcional Ni/8YSZ de la semicelda electrodo/electrolito, mientras que los dos depósitos de serigrafía de la segunda tinta (NiCO₃) constituyen la capa colectora de Ni. La superficie de fractura de la semicelda electrodo/electrolito preparada de esta manera se observa en un microscopio electrónico de barrido (SEM) en modo de electrones secundarios (figura 6).

En esta micrografía representada en la figura 6, la capa funcional 1 y la capa colectora 2 son claramente visibles y

miden, respectivamente, aproximadamente 20 μm y aproximadamente 6 μm . La micrografía muestra en la interfase electrodo/electrolito una muy buena cohesión entre el electrodo de cermet y el electrolito, así como una porosidad abierta característica.

- 5 El procedimiento de fabricación de acuerdo con la presente invención resulta particularmente ventajoso para la fabricación de electrodos de cermet de níquel para pilas de combustible SOFC que requieran una buena porosidad. El procedimiento comprende operaciones comunes que son sencillas y fáciles de implementar, sin necesidad de utilizar reactivos de partida tóxicos, tales como óxido de níquel en forma de polvo. Por consiguiente, se evitan las costosas precauciones de manipulación impuestas por el uso de NiO en forma de polvo.

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un electrodo de cermet de níquel **caracterizado porque** comprende las etapas sucesivas siguientes:
- 5 - formación a temperatura ambiente de una mezcla que comprende una sal orgánica de níquel en estado sólido, elegida entre un acetato de níquel, un carbonato de níquel y un tartrato de níquel, y al menos un material cerámico en estado sólido,
- 10 - conformación de dicha mezcla y,
- tratamiento térmico mediante sinterización de dicha mezcla conformada, con el fin de formar el electrodo de cermet de níquel por descomposición térmica de la sal orgánica de níquel.
- 15 2. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el tratamiento térmico se lleva a cabo en condiciones reductoras.
3. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 1, **caracterizado porque** comprende las etapas sucesivas siguientes:
- 20 - formación a temperatura ambiente de una mezcla que comprende una sal orgánica de níquel en estado sólido y al menos un material cerámico en estado sólido,
- conformación de la mezcla y,
- 25 - tratamiento térmico de dicha mezcla conformada, en condiciones oxidantes, con el fin de formar un material compuesto cerámico sólido que comprende óxido de níquel y el material cerámico y,
- reducción, en el material compuesto cerámico sólido, del óxido de níquel a níquel metálico.
- 30 4. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la mezcla es una mezcla sólida homogénea obtenida mediante la mezcla de la sal orgánica de níquel en polvo y del material cerámico en polvo:
- 35 5. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la mezcla es una mezcla líquida viscosa que forma una tinta o una pasta.
6. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la conformación de la mezcla comprende el depósito de dicha mezcla sobre un sustrato.
- 40 7. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 6, **caracterizado porque** el sustrato es un electrolito sólido.
8. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el material cerámico se elige entre un circonio estabilizado en forma cristalina cúbica con óxido de itrio Y_2O_3 - ZrO_2 (YSZ), un circonio parcialmente estabilizado (PSZ), un circonio escandiado y/o ceriado y un óxido de cerio CeO_2 sustituido.
- 45 9. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la sal orgánica de níquel es acetato de níquel en forma cristalizada tetrahidratada $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$.
- 50 10. Procedimiento de fabricación según una de las reivindicaciones 8 a 9, **caracterizado porque** la mezcla es una mezcla $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ / YSZ.
- 55 11. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 9 y 10, **caracterizado porque** la descomposición térmica de la sal orgánica de níquel se realiza en las tres etapas sucesivas siguientes:
- un primer tratamiento térmico hasta 120 °C,
- 60 - un segundo tratamiento térmico hasta 340 °C,
- una calcinación hasta 1200 °C.
- 65 12. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 11, **caracterizado porque**:
- el primer tratamiento térmico se lleva a cabo mediante el aumento progresivo continuo de la temperatura, desde la

ES 2 415 766 T3

temperatura ambiente hasta una temperatura de 120 °C, seguido por una meseta de temperatura de 1 hora,

- el segundo tratamiento térmico se lleva a cabo mediante el aumento progresivo continuo de la temperatura, desde 120 °C hasta 340 °C, seguido por una meseta de temperatura de 1 hora,

5 - la calcinación se lleva a cabo mediante el aumento progresivo continuo de la temperatura, desde 340 °C hasta 1200 °C, seguido por una meseta de temperatura de 3 horas.

13. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 11, **caracterizado porque:**

10 - el primer tratamiento térmico se lleva a cabo mediante el aumento progresivo continuo de la temperatura, desde la temperatura ambiente hasta una temperatura de 120 °C, seguido por una meseta de temperatura de 1 hora,

15 - el segundo tratamiento térmico se lleva a cabo mediante el aumento progresivo continuo de la temperatura, desde 120 °C hasta 340 °C, seguido por una meseta de temperatura de 1 hora,

- la calcinación se lleva a cabo mediante el aumento progresivo continuo de la temperatura hasta una primera meseta de temperatura de 600 °C de una hora, seguido por un aumento progresivo continuo de la temperatura hasta una segunda meseta de temperatura de 1200 °C de 3 horas.

20

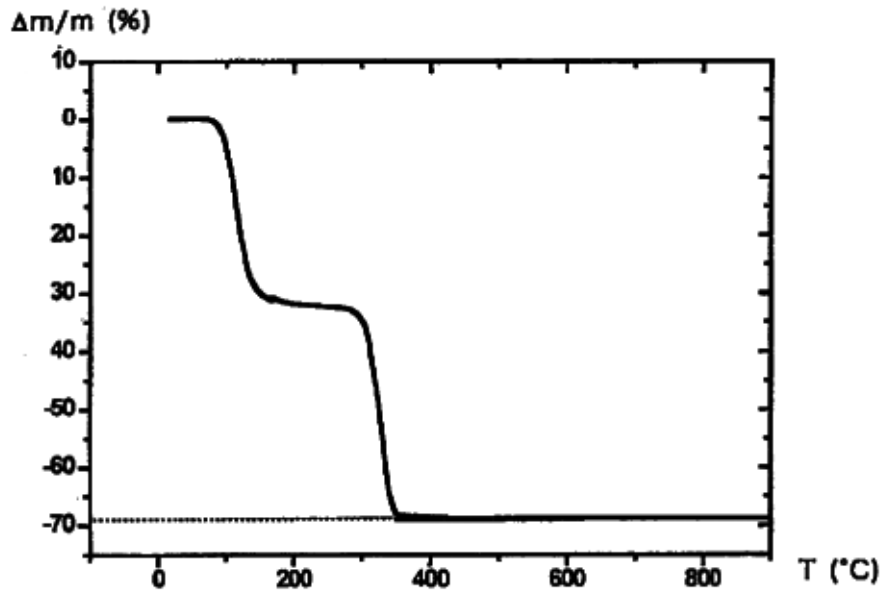


Figura 1

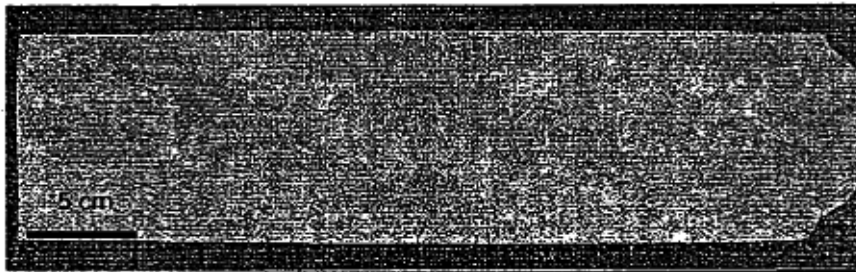


Figura 2

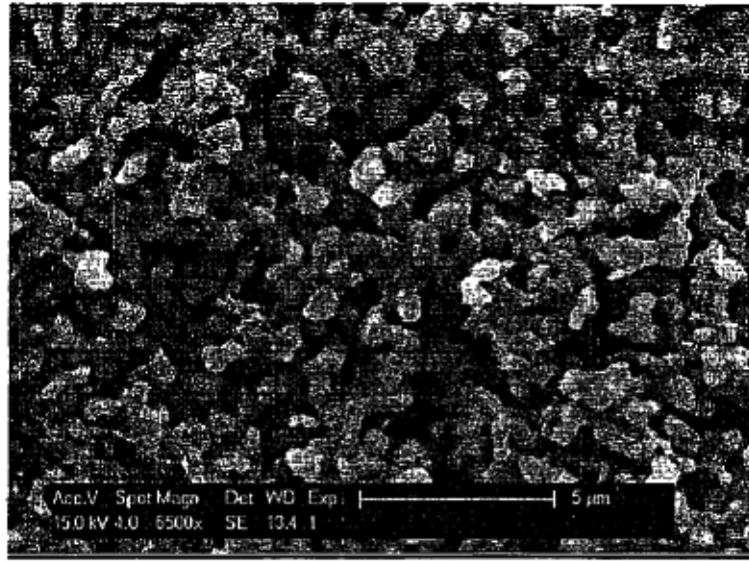


Figura 3

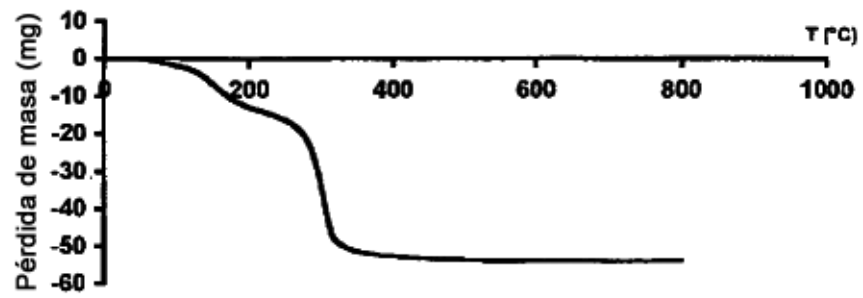


Figura 4

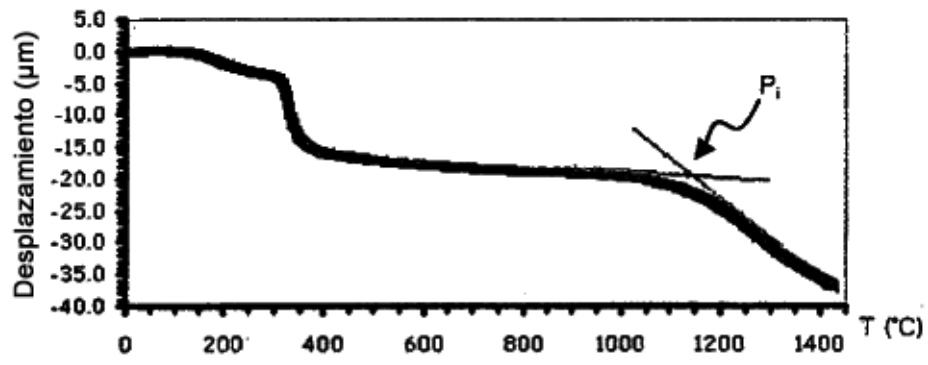


Figura 5

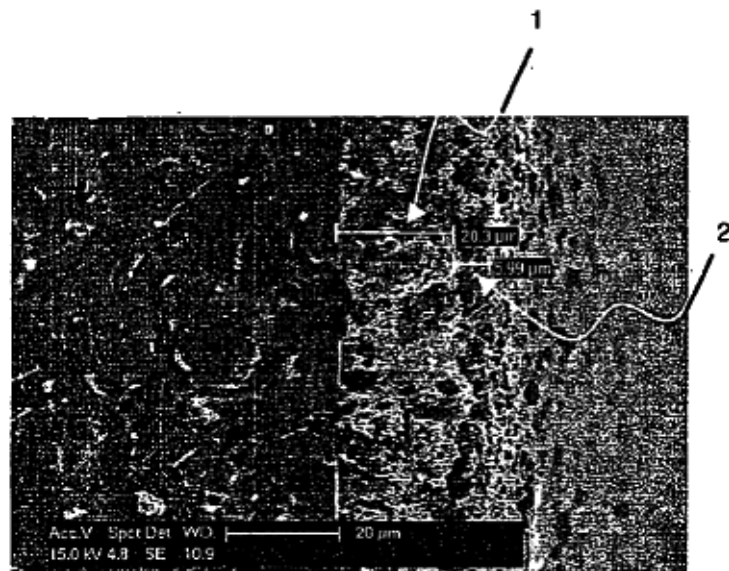


Figura 6