

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 699**

51 Int. Cl.:

H01M 4/86 (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01)
B22F 7/00 (2006.01)
B22F 3/11 (2006.01)
C22C 32/00 (2006.01)
H01M 8/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2005 E 05853407 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2013 EP 1839351**

54 Título: **Método de fabricación y colector de corriente**

30 Prioridad:

09.12.2004 US 7220

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

24.01.2014

73 Titular/es:

**PRAXAIR TECHNOLOGY, INC. (100.0%)
39 OLD RIDGEBURY ROAD
DANBURY, CT 06810-5113, US**

72 Inventor/es:

LANE, JONATHAN ANDREW

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 439 699 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 de fabricación y colector de corriente

Campo de la invención

5 La presente invención está relacionada con un método de fabricación de un colector de corriente y con el propio colector de corriente, en los cuales el colector de corriente está formado por una capa porosa en contacto con un electrodo de un dispositivo electroquímico de separación de aire, para conducir una corriente eléctrica. Más en particular, la presente invención está relacionada con tal método y colector de corriente, en los cuales el colector de corriente está formado por partículas eléctricamente conductoras que tienen un depósito superficial de óxido metálico.

10 **Antecedentes de la invención**

Los dispositivos electroquímicos para separar oxígeno del aire, utilizan uno o más elementos electroquímicos de separación de aire formados por una capa de electrolito intercalada entre una o más capas de electrodos. Tales dispositivos incluyen concentradores de oxígeno, hidrolizadores y pilas de combustible.

15 El electrolito es capaz de conducir iones de oxígeno a temperaturas elevadas. Los materiales típicos utilizados para la formación del electrolito incluyen zirconia estabilizada con ytrio y cerio dopado con gadolinio. Las capas de electrodo sirven para conducir electrones y actuar como un cátodo y un ánodo para el elemento de separación de aire. El electrodo del cátodo conduce electrones para ionizar el oxígeno, y el electrodo de ánodo conduce electrones que se producen por recombinación de los iones de oxígeno en oxígeno elemental. En el caso de un concentrador de oxígeno o hidrolizador, el transporte del ión de oxígeno es conducido por una corriente eléctrica externa impresa en los electrodos. En una pila de combustible, el transporte del ión oxígeno es conducido por un diferencial de presión parcial de oxígeno producido por la combustión del combustible soportado por el oxígeno impregnado. Las capas de electrodo son porosas para permitir la difusión de oxígeno hacia y desde el electrolito, y se fabrican típicamente a partir de metales, óxidos metálicos o mezclas de los mismos.

25 Con el fin de conectar el electrodo a una fuente de corriente externa en el caso de un concentrador de oxígeno o a una carga, en el caso de una pila de combustible, se disponen capas porosas de colectores de corriente sobre las capas de electrodos. El colector de corriente distribuye la corriente uniformemente por toda la superficie del electrodo, de manera que toda la superficie del electrodo está activa. Un material típico que se utiliza para un colector de corriente es la plata. Las capas de colectores de corriente se aplican a las capas de electrodos en un estado verde por medio de una diversidad de métodos diferentes que incluyen el recubrimiento por inmersión en una lechada, rociado y presión equalizadora. La forma verde está sometida a un tratamiento por calor, en el cual se queman aditivos tales como aglomerantes y formadores de poros efímeros, cuando se utilizan, y las partículas de plata se sinterizan parcialmente como una masa coherente, de manera que la masa coherente tiene una estructura porosa. Típicamente, la producción de poros es baja, debido a la sinterización, porque a medida que progresa el proceso de sinterización, se elimina cualquier poro que haya sido formado debido a la densificación de la masa. Además, durante el uso del elemento electroquímico de separación de aire, tiene lugar un cierre adicional de poros. Como puede apreciarse, el cierre de los poros disminuye el rendimiento del elemento, porque el oxígeno tiene que difundirse a través del colector de corriente, en lugar de hacerlo a través de los poros formados en el colector de corriente. Además, el metal conductor, por ejemplo plata, tiende a evaporarse durante el uso, lo cual disminuye la longevidad del dispositivo. Un problema adicional más es que es difícil mantener el colector de corriente fijado al electrodo durante cualquier periodo de tiempo.

45 En un intento por resolver problemas tales como el cierre de los poros y el envejecimiento debido a la evaporación, el documento US 6.475.657 divulga un método para fabricar un colector de corriente que emplea una mezcla uniforme de un metal conductor, por ejemplo plata, y un óxido metálico, por ejemplo zirconia estabilizada con un 8% de ytrio. El óxido metálico tiende a impedir el cierre de los poros. Se añade una capa de óxido metálico sobre el colector de corriente, para impedir el envejecimiento del dispositivo, debido a la evaporación de la plata. El problema con un colector de corriente formado por una mezcla uniforme de un conductor y un óxido metálico es que la fase metálica, por ejemplo plata, tenderá a sinterizar más fácilmente que el óxido metálico. Como resultado, queda expuesta una alta proporción de plata y tendrá un alto grado de contacto entre partículas para disminuir la producción de poros durante la fabricación y el mantenimiento de los poros durante el uso operativo. Además, las altas concentraciones de óxidos metálicos tienden a reducir la conductividad del colector de corriente.

50 En el documento US 2004/146765 A1, se divulga un colector de corriente como se define en la parte pre-caracterizadora de la reivindicación 12.

En el documento JP 11 233121 A, se divulga un material de electrodo de aire para una pila de combustible.

55 En el documento US 5 908 713 A, se divulga un método de fabricación de electrodos en pilas electroquímicas de óxido sólido, mediante sinterización.

Como se estudiará, la presente invención proporciona un método de fabricación de un colector de corriente que

utiliza óxidos metálicos de una manera más efectiva que en la técnica anterior, para aumentar la producción y la longevidad de los poros abiertos, y que aumenta también la adhesión del colector de corriente a un electrodo.

Sumario de la invención

5 La presente invención está relacionada con un método de formación de capas porosas de un colector de corriente sobre capas de electrodo de un elemento electroquímico de separación de aire. De acuerdo con el método, se prepara una lechada que contiene partículas eléctricamente conductoras, que están formadas por un metal o aleación metálica y un depósito superficial de óxido metálico sobre el metal o aleación metálica. El depósito superficial de óxido metálico constituye un porcentaje inferior en peso de partículas eléctricamente conductoras que el metal o la aleación metálica. La lechada se aplica a superficies opuestas del electrodo de las capas de electrodo de una estructura estratificada, con una capa de electrolito situada entre las capas de electrodo. Se enciende después la estructura estratificada tras haberle sido aplicada la lechada a una temperatura por encima de las temperaturas operativas pretendidas del elemento electroquímico de separación de aire, y de manera que al menos las partículas eléctricamente conductoras se sinterizan parcialmente, y por ello forman capas porosas conductoras de corriente sobre las superficies opuestas de los electrodos. Debe indicarse que el término "lechada", como se usa en esta memoria y en las reivindicaciones, significa cualquier suspensión líquida de las partículas eléctricamente conductoras. Por ejemplo, si se aplica la lechada por medio de un revestimiento por inmersión, las partículas eléctricamente conductoras quedarán suspendidas en una mezcla que contiene un disolvente, aglomerantes, quizás plastificadores y dispersantes. La lechada puede ser aplicada también por otros métodos, tales como el rociado y, en tal caso, la lechada consiste en las partículas eléctricamente conductoras suspendidas en un disolvente.

20 Tras la deposición de la lechada y la subsiguiente eliminación de cualquier aglomerante, disolvente, plastificador o dispersante, las partículas que comprenden el colector de corriente quedan poco unidas conjuntamente y pobremente adheridas al electrodo. La capa tiene poca, si es que tiene alguna, integridad mecánica y se elimina fácilmente. Con el fin de consolidar esta capa, es decir, de aumentar la integridad mecánica y la adherencia, es una práctica normal someter la capa a un tratamiento adicional por calor a una temperatura más alta que la temperatura a la cual el dispositivo está diseñado para su uso, típicamente alrededor de 700°C. El problema es que este tratamiento adicional con calor da como resultado la sinterización y densificación del colector de corriente. La densificación implica la eliminación de la porosidad en esa capa, y la porosidad abierta es un requisito fundamental para un funcionamiento del dispositivo de alto rendimiento. Esto es especialmente un problema cuando se forman los colectores de corriente de plata, ya que la plata se sinteriza y densifica muy fácilmente.

30 Está muy bien aceptado que la fuerza de accionamiento para la densificación de un polvo compacto es la disminución del área de la superficie y la disminución de la energía superficial de las partículas en ese compacto, por la eliminación de los interfaces sólido-vapor, por ejemplo los poros. La eliminación de los interfaces sólido-vapor, o poros, ocurre por el transporte de material desde las regiones de alta energía superficial, tales como las superficies curvadas de partículas, a las regiones de baja energía donde las partículas están en íntimo contacto. Este proceso es conocido también como "estrangulamiento". Los mecanismos comunes por los cuales ocurre el transporte de material son la difusión superficial, la limitación granular y difusión cuadrangular, y el transporte de vapor (evaporación-condensación). Sin someterse a ninguna teoría específica de funcionamiento, se cree que los coeficientes de difusión y las presiones de vapor para los óxidos metálicos son de órdenes de magnitud inferiores al de los metales de coeficientes de difusión. A este respecto, la plata en particular tiene presiones de vapor y coeficientes de difusión muy altos. Colocando una fina capa de óxido metálico en la superficie de partículas de plata, la fuerza de accionamiento para la densificación y la consecuente eliminación de poros disminuyen, retardando el proceso del transporte de vapor y la difusión superficial. Al hacerlo así, la capa colectora de corriente puede ser encendida a una temperatura mayor que a la cual está diseñada para su uso, al tiempo que proporciona la integridad mecánica. Sin embargo, el proceso de densificación se retarda en tal medida que la porosidad residual de la capa permanece alta.

45 En la técnica anterior, particularmente en el caso de un colector de corriente formado solamente con plata, pero también probablemente aun cuando el óxido metálico esté mezclado con la plata u otro conductor metálico, hay muchos contactos de plata-plata y una gran cantidad de interfaces plata-vapor, y por tanto una alta fuerza de accionamiento para la densificación. Sin embargo, se cree que en la presente invención los interfaces de sólido-vapor y los contactos de sólido-sólido de partículas son predominantemente de óxido metálico, por ejemplo zirconia. De esa manera, la fuerza de accionamiento para la densificación disminuye drásticamente. Es importante que este depósito superficial permanezca delgado con el fin de mantener una alta conductividad eléctrica en la capa. También se cree que el óxido metálico pega los electrodos formados por una perovskita, por ejemplo, óxido de lantano estroncio cobalto hierro, para crear mejores propiedades adhesivas que en la técnica anterior.

55 El óxido metálico puede ser ZrO_2 , CeO_2 , ZrO_2 dopado, CeO_2 dopado, Y_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MoO_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 , Ta_2O_5 , SnO_2 , $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$, $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$, $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$, $La_{0,8}Sr_{0,2}CrO_3$ o $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$. El metal o aleación metálica puede estar formada por Ag, Au, Pd, Pt, Ni, Ru, Rh, Ir o aleaciones de los mismos.

60 Preferiblemente, las partículas eléctricamente conductoras están formadas por partículas de plata que tienen depósitos superficiales de ZrO_2 o CeO_2 . La lechada puede ser aplicada mediante revestimiento por inmersión, aunque hay otras posibilidades que serán estudiadas. Además, la estructura estratificada puede estar en un estado sinterizado antes de la aplicación de la lechada.

Las partículas eléctricamente conductoras pueden ser de entre alrededor del 45 por ciento y alrededor del 75 por ciento en peso de la lechada, y tener un tamaño de partícula de entre alrededor de 0,1 y alrededor de 20 micras, y el depósito superficial del óxido metálico está entre alrededor de 0,02 por ciento y alrededor del 10 por ciento en peso de dichas partículas. Más preferiblemente, el depósito superficial de óxido metálico está entre alrededor de 0,05 por ciento y alrededor de 1,0 por ciento en peso de las partículas eléctricamente conductoras. Aún más preferiblemente, el depósito superficial de óxido metálico es de alrededor de 0,25 por ciento en peso de las partículas eléctricamente conductoras. En un modo de realización particularmente preferido, las partículas eléctricamente conductoras son de plata, tienen un tamaño de partícula de entre alrededor de 3 y alrededor de 10 micras, y una superficie específica de alrededor de 0,2 m²/gramo.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un colector de corriente para conducir una corriente eléctrica desde o hacia una capa de electrodo de un dispositivo electroquímico. De acuerdo con este aspecto de la presente invención, el conductor de corriente comprende una capa porosa en contacto y fijada a dicha capa de electrodo. La capa porosa está formada por una masa parcialmente sinterizada de partículas granulares eléctricamente conductoras que están compuestas por un metal o por una aleación metálica, que tienen depósitos superficiales de óxido metálico. Los depósitos superficiales de óxido metálico constituyen un porcentaje en peso menor de partículas eléctricamente conductoras que el metal o aleación metálica. La capa porosa puede tener un espesor de entre alrededor de 5 micras y alrededor de 100 micras, una porosidad de entre alrededor del 10 por ciento y alrededor del 70 por ciento, y poros con un tamaño de poro de entre alrededor de 0,1 micras y alrededor de 20 micras. Debe indicarse que el término "tamaño de poro" como se utiliza aquí, tanto en la memoria como en las reivindicaciones, significa diámetro medio del poro según se determina con un análisis cuantitativo estereológico de intersección de líneas, una técnica muy conocida en este campo.

Preferiblemente, la porosidad está entre alrededor del 30 por ciento y alrededor del 50 por ciento y el tamaño del poro está entre alrededor de 1 micra y alrededor de 10 micras. El óxido metálico puede estar entre alrededor de 0,02 por ciento y alrededor del 10 por ciento en peso de la capa porosa. Preferiblemente, el depósito superficial de óxido metálico está entre alrededor de 0,05 por ciento y alrededor de 1,0 por ciento en peso de dicha capa porosa. En un modo de realización particularmente preferido, el depósito superficial de óxido metálico es alrededor de 0,25 por ciento en peso de la capa porosa.

El óxido metálico puede ser ZrO₂, CeO₂, ZrO₂ dopado, CeO₂ dopado, Y₂O₃, Al₂O₃, Cr₂O₃, MoO₃, Nb₂O₅, TiO₂, Ta₂O₅, SnO₂, La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O₃, La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃, La_{0,8}Sr_{0,2}FeO₃, La_{0,8}Sr_{0,2}CrO₃ o La_{0,8}Sr_{0,2}CoO₃. El metal o aleación metálica es Ag, Au, Pd, Pt, Ni, Ru, Rh, Ir o aleaciones de los mismos. En un modo de realización preferido, la capa porosa está compuesta por plata y zirconia u óxido de cerio. La porosidad está entre alrededor del 30 por ciento y alrededor del 50 por ciento y el tamaño del poro está entre alrededor de 1 micra y alrededor de 10 micras.

Breve descripción de los dibujos

Aunque la memoria concluye con reivindicaciones que señalan diferenciadamente la materia objeto que los solicitantes consideran como su invención, se cree que la invención se comprenderá mejor cuando se considera en conexión con los dibujos que se acompañan, en los cuales:

La figura 1 es un micro-gráfico electrónico de una superficie de un colector de corriente de plata parcialmente sinterizada de la técnica anterior, aplicado a un cupón;

La figura 2 es un micro-gráfico electrónico de una superficie de un colector de corriente parcialmente sinterizado aplicado a un cupón, por un método de acuerdo con la presente invención;

La figura 3 es un micro-gráfico electrónico de una sección de un colector de corriente parcialmente sinterizado aplicado a un electrodo, por un método de acuerdo con la presente invención;

La figura 4 es un micro-gráfico electrónico de una superficie del colector de corriente parcialmente sinterizado de la técnica anterior, previamente ilustrado en la figura 1, tras haber sido calentado durante diez horas alrededor de 850°C; y

La figura 5 es un micro-gráfico electrónico de una superficie de un colector de corriente parcialmente sinterizado de la presente invención y previamente ilustrado en la figura 2, tras haber sido calentado durante diez horas alrededor de 850°C.

Descripción detallada

De acuerdo con el método de la presente invención, se forma un colector poroso de corriente a partir de un polvo que contiene un metal o una aleación metálica, que tiene depósitos superficiales de óxido metálico. Tal polvo puede ser producido por métodos muy conocidos en la técnica, por ejemplo, mediante un revestimiento por lavado o por formación mecánica de una aleación. Con el fin de exponer ejemplos, la compañía Ferro Corporation, Sistemas de Materiales Electrónicos, en el 3900 de South Clinton Avenue, South Plainfield, New Jersey 07080, Estados Unidos, obtuvo un polvo de plata, designado como polvo FERRO S11000-02. El tamaño de las partículas contenidas en tal polvo está entre alrededor de 3 y alrededor de 10 micras de diámetro, y las partículas tienen una superficie

específica baja de alrededor de 0,2 m²/gramo. Estas características son preferibles porque se cree que limitan la fuerza de accionamiento para la sinterización y la densificación. Los depósitos superficiales de zirconia se formaron en tal polvo de forma que la zirconia constituía alrededor del 0,25 por ciento del peso de la partícula recubierta.

5 Como puede apreciarse, se pueden utilizar otros metales conductores y aleaciones metálicas, tales como el Au, Pd, Pt, Ni, Ru, Rh, Ir y aleaciones de dos o más de tales elementos. Además, el óxido metálico, aparte del zirconia, pueden ser CeO₂, ZrO₂ dopado (por ejemplo, la zirconia estabilizada con óxido de ytrio - YSZ), CeO₂ dopado (por ejemplo, óxido de cerio dopado con gadolinio - CGO), Y₂O₃, Al₂O₃, Cr₂O₃, MoO₃, Nb₂O₅, TiO₂, Ta₂O₅, SnO₂, La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O₃, La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃, La_{0,8}Sr_{0,2}FeO₃, La_{0,8}Sr_{0,2}CrO₃ o La_{0,8}Sr_{0,2}CoO₃. Una vez dicho esto, las partículas eléctricamente conductoras formadas por plata y los depósitos superficiales de zirconia u óxido de cerio, constituyen una composición preferida.

10 Aunque los tamaños de las partículas de los metales o las aleaciones metálicas pueden ser mayores que los indicados anteriormente, el tamaño de las partículas oscila preferiblemente entre alrededor de 0,1 micras y alrededor de 20 micras. Además, aunque un 0,25 por ciento en peso es un contenido particularmente preferido de óxido metálico, se pueden utilizar mayores cantidades, siempre que tales cantidades no sean mayores que el peso del metal o aleación metálica utilizada para la formación de las partículas eléctricamente conductoras. A este respecto, el contenido de óxido metálico de las partículas eléctricamente conductoras, está preferiblemente entre alrededor de 0,02 por ciento y alrededor de 10,0 por ciento en peso. Sin embargo, es más preferible una gama más estrecha de contenido de óxido metálico de entre 0,05 por ciento y alrededor de 1,0 por ciento en peso. Los contenidos antes mencionados en peso permanecerán inalterados en la capa ya finalizada del colector de corriente, en la que tras la sinterización del metal o aleación metálica y el óxido metálico utilizado en la formación de tal capa, se distribuirá por la capa.

15 Tal polvo puede ser aplicado a las superficies de electrodos de una forma sinterizada de estructura estratificada que contiene un electrolito y los electrodos por medio de técnicas de aplicación por inmersión en lechada. Se pueden utilizar otros tipos de aplicaciones, tales como aplicaciones por aerosol, serigrafía o lechada de cerámica. El contenido de lechada se modifica naturalmente de una manera muy conocida en la técnica, para ajustarse a un tipo particular de aplicación utilizada. La forma sinterizada puede producirse por medio de una diversidad de técnicas muy conocidas, tales como la extrusión, el moldeo por inyección, la presión eculizada, y la lechada cerámica, o una combinación de tales técnicas. Debe indicarse que es posible que la estructura estratificada esté en un estado no sinterizado o verde. En tal caso, tras la aplicación de la capa colectora de corriente a los electrodos, la estructura recubierta sería encendida después para sinterizar las capas de electrodo, la capa de electrolito y las capas exteriores del colector de corriente.

20 En el caso de recubrimiento por inmersión, se puede formar una lechada adecuada por técnicas conocidas, tales como la mezcla de partículas eléctricamente conductoras o polvo con disolventes, tales como el etanol y el tolueno, un aglomerante tal como el polivinilbutiral y un plastificador tal como el dibutil ftalato. En la lechada se puede mezclar opcionalmente un dispersante, tal como el aceite de pescado de alacha. En el caso de las partículas recubiertas con plata obtenidas por Ferro Corporation, como se ha indicado anteriormente, la lechada puede hacerse de acuerdo con tales recomendaciones del fabricante, que son: mezclar las partículas conductoras con el Sistema de Unión de Lechada Cerámica de FERRO B-7310 (disponible por Ferro Corporation indicado anteriormente), el etanol y el tolueno. Las partículas están entre alrededor del 45 por ciento y alrededor del 75 por ciento en peso de la lechada. Además, el sistema aglomerante está entre alrededor del 20 por ciento y el 50 por ciento en peso de la lechada, quedando partes iguales de etanol y tolueno. Una lechada preferida tiene alrededor del 70 por ciento en peso de partículas, 20 por ciento en peso del sistema aglomerante y quedando partes iguales del etanol y tolueno. Obviamente, cuanto menor es el porcentaje de partículas, más veces hay que efectuar la inmersión para obtener el espesor deseado. La estructura estratificada puede ser sumergida entonces en la lechada y después secada y calentada para eliminar el disolvente y quemar el componente orgánico, tal como el aglomerante y el agente plastificador. Un calentamiento adicional sinteriza parcialmente la capa del colector de corriente y produce la estructura coherente porosa necesaria.

25 La capa del colector de corriente formada por la manera esbozada anteriormente, está preferiblemente entre alrededor de 5 micras y alrededor de 100 micras de espesor, y tiene una porosidad de entre alrededor del 10 por ciento y alrededor del 70 por ciento. Es preferible una porosidad de entre alrededor del 30 por ciento y alrededor del 50 por ciento. Los tamaños de los poros pueden oscilar entre alrededor de 0,1 micras y alrededor de 20 micras. Es particularmente preferible una gama de tamaño de los poros de entre alrededor de 1 micra y alrededor de 10 micras. Como se ha indicado anteriormente, el tamaño de los poros, o más específicamente el diámetro medio de los poros, se mide por técnicas analíticas cuantitativas estereológicas conocidas de intersección de líneas. Aunque son muy conocidas, se puede encontrar una referencia específica a tales técnicas y a la descripción de las mismas en "Quantitative Stereology" de E. E. Underwood, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA, (1970). Debe indicarse que es necesario un contenido de partículas eléctricamente conductoras de entre alrededor de un 45 por ciento en peso y alrededor del 75 por ciento en peso de la lechada, para producir la gama de espesores antes mencionada para el colector de corriente.

30 Para fines comparativos, los colectores de corriente se formaban con el uso de polvo de plata únicamente y polvo de plata con depósitos superficiales de zirconia. En ambos casos, el polvo de plata era polvo de plata Ferro S11000-02.

El polvo preparado de acuerdo con la presente invención tenía depósitos superficiales de zirconia en una cantidad aproximadamente igual al 0,25 por ciento en peso de la partícula revestida.

Además, en ambos casos, se aplicó el polvo de plata solamente y el polvo de plata con depósitos superficiales de zirconia a un cupón sinterizado por medio de una lechada. La lechada contenía aproximadamente un 49 por ciento en peso del polvo. Se añadió el componente líquido a una botella seguido por el polvo. Después se sometió la mezcla a una molienda de bolas durante al menos 16 horas. El cupón sinterizado estaba formado por óxido de cerio dopado con gadolinio. Se recubrió entonces el cupón con la lechada. Se permitió secar el cupón recubierto en condiciones ambientales y después sinterizado en el aire a una temperatura de alrededor de 850°C durante una hora, con tasas de caldeo y enfriamiento de entre 3°C por minuto. La temperatura de sinterización fue seleccionada por encima de la temperatura operativa pretendida de alrededor de 700°C.

La figura 1 ilustra un colector de corriente formado por polvo de plata únicamente, y la figura 2 muestra un colector de corriente formado de acuerdo con un método de la presente invención. Los colectores de corriente y los electrodos de las figuras 1 y 2 se formaron de la manera esbozada anteriormente y están en un estado que existe directamente tras la sinterización. Los poros de las figura 1 y 2 están designados con las referencias numéricas 10 y 12, respectivamente. Comparando las figuras 1 y 2, puede observarse que el revestimiento sinterizado de la figura 2 es mucho más poroso que el revestimiento sinterizado de la figura 1.

Con referencia adicional a la figura 3, se ilustra un colector de corriente de la presente invención, en conexión con su aplicación a capas de un dispositivo electroquímico. Tal colector de corriente es una capa porosa designada con la referencia numérica 14 en contacto y fijada a una capa 16 de electrodos. La capa 16 de electrodo está fijada a un electrolito 17. La capa 16 de electrolito se formó a partir de una mezcla que contenía alrededor del 65 por ciento en peso de óxido de lantano estroncio hierro cobalto, el resto de óxido de cerio dopado con gadolinio. El electrodo tiene una porosidad de entre alrededor del 25% y alrededor del 40% y un tamaño de poro de entre alrededor de 0,5 y alrededor de 2,0 micras. El electrolito 17 es óxido de cerio dopado con gadolinio. La capa porosa 14 fue aplicada de la misma manera que en la prueba del cupón ilustrada en las figura 1 y 2. Tras la sinterización parcial siguiendo la misma temperatura y programación de las figuras 1 y 2, la capa porosa 14 ha retenido su granularidad y está formada por tanto por una masa parcialmente sinterizada de partículas granulares 18 eléctricamente conductoras, que tienen depósitos superficiales de óxido metálico de zirconia y forma los poros 13.

Con referencia a las figuras 4 y 5, las muestras ilustradas en las figuras 1 y 2, respectivamente, se ilustran ahora tras haber sido calentadas durante diez horas a 850°C. Esta temperatura es más alta que las temperaturas operativas normales encontradas en los dispositivos electroquímicos de separación de aire, y fue seleccionada para simular el uso a largo plazo y el envejecimiento. Como puede verse en las figuras, la capa del colector de corriente de plata únicamente (figura 4) no tenía virtualmente ninguna porosidad, mientras que la capa del colector de corriente formada de acuerdo con la presente invención (figura 5) cambió muy poco en comparación con su estructura ilustrada en la figura 2. Los poros de las figuras 4 y 5 están designados con los números de referencia 20 y 22, respectivamente.

Debe indicarse que aunque el revestimiento de la figura 2 era menos conductor que la plata únicamente, se obtuvieron conductividades aceptables. A este respecto, el cupón revestido con plata únicamente presentaba una conductividad de alrededor de 450.000 Siemens/cm a 25°C, y alrededor de 80.000 Siemens/cm a 700°C. La muestra preparada de acuerdo con la presente invención, que es la muestra formada a partir del polvo con depósitos de zirconia, tenía una conductividad de alrededor de 125.000 Siemens/cm a 25°C y alrededor de 42.000 Siemens/cm a 700°C. Además, la conductividad de la muestra de la figura 2 permaneció constante durante más de una semana, mientras se mantenía a una temperatura de alrededor de 700°C, no indicando densificación adicional alguna de la capa conductora de corriente.

Se averiguó también que una capa de colector de corriente formada de una manera de la presente invención (figura 2), presenta unas características mejoradas de adhesión sobre los colectores de corriente de la técnica anterior, tales como los formados por plata únicamente (figura 1). Estas pruebas fueron realizadas de acuerdo con los Métodos de Prueba Estándar D3359-02 del estándar ASTM para Medir la Adhesión por la Prueba de Cinta.

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar capas porosas de colector de corriente sobre capas de electrodos de un elemento electroquímico de separación de aire, comprendiendo dicho método:
 - 5 preparar una lechada que contiene partículas eléctricamente conductoras (18) formadas por un metal o una aleación metálica y depósitos superficiales de óxido metálico sobre el metal o aleación metálica, constituyendo el deposito superficial de óxido metálico un porcentaje en peso inferior de las partículas eléctricamente conductoras que el del metal o aleación metálica;
 - aplicar dicha lechada a las superficies opuestas de electrodo de las capas (16) de electrodo de una estructura estratificada que tiene una capa (17) de electrolito situada entre dichas capas de electrodo; y
 - 10 encender dicha estructura estratificada tras haber sido aplicada dicha lechada, a una temperatura por encima de las temperaturas operativas pretendidas del elemento electroquímico de separación de aire y de manera que al menos las partículas eléctricamente conductoras se sinterizan parcialmente, y con ello forman capas porosas conductoras de corriente sobre dichas superficies opuestas del electrodo.
2. El método de la reivindicación 1, en el que: el depósito superficial de óxido metálico es ZrO_2 , CeO_2 , ZrO_2 dopado, CeO_2 dopado, Y_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MoO_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 , Ta_2O_5 , SnO_2 , $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$, $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$, $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$, $La_{0,8}Sr_{0,2}CrO_3$ o $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$; y el metal o aleación metálica es Ag, Au, Pd, Pt, Ni, Ru, Rh, Ir o aleaciones de los mismos.
3. El método de la reivindicación 1, en el que las partículas eléctricamente conductoras (18) están formadas por partículas de plata que tienen depósitos superficiales de ZrO_2 o CeO_2 .
- 20 4. El método de la reivindicación 2, en el que dicha lechada se aplica mediante revestimiento por inmersión.
5. El método de la reivindicación 4, en el que la estructura estratificada está en un estado sinterizado antes de la aplicación de la lechada.
6. El método de la reivindicación 5, en el que dichas partículas eléctricamente conductoras (18) están entre
 - 25 alrededor del 45 por ciento y alrededor del 75 por ciento en peso de la lechada, y tienen un tamaño de partícula de entre alrededor de 0,1 y alrededor de 20 micras, y dicho deposito superficial del óxido metálico está entre alrededor de 0,02 por ciento y alrededor del 10 por ciento en peso de dichas partículas eléctricamente conductoras.
7. El método de la reivindicación 6, en el que dicho depósito superficial de óxido metálico está entre alrededor de 0,05 por ciento y alrededor de 1,0 por ciento en peso de dichas partículas eléctricamente conductoras (18).
8. El método de la reivindicación 6, en el que dicho depósito superficial de óxido metálico es de alrededor de
 - 30 0,25 por ciento en peso de dichas partículas eléctricamente conductoras (18).
9. El método de la reivindicación 8, en el que dichas partículas eléctricamente conductoras (18) son de plata, tienen un tamaño de partícula de entre alrededor de 3 y alrededor de 10 micras, y una superficie específica de alrededor de 0,2 m²/gramo.
10. El método de la reivindicación 9, en el que dicha lechada se aplica mediante revestimiento por inmersión.
- 35 11. El método de la reivindicación 10, en el que dicha estructura estratificada está en estado sinterizado antes de la aplicación de dicha lechada.
12. Un colector de corriente para conducir una corriente eléctrica desde o hacia una capa (16) de electrodo de un dispositivo electroquímico, comprendiendo dicho conductor de corriente:
 - 40 una capa porosa (14) en contacto y fijada a dicha capa (16) de electrodo, estando formada dicha capa porosa por una masa parcialmente sinterizada de partículas granulares eléctricamente conductoras,
 - caracterizado porque
 - dichas partículas eléctricamente conductoras están compuestas por un metal o una aleación metálica que tienen depósitos superficiales de un óxido metálico, constituyendo los depósitos superficiales del óxido metálico, un porcentaje en peso menor de las partículas eléctricamente conductoras que el del metal o aleación metálica; y
 - 45 teniendo dicha capa porosa un espesor de entre alrededor de 5 micras y alrededor de 100 micras, y teniendo una porosidad de entre alrededor del 10 por ciento y alrededor del 70 por ciento, y poros con un diámetro que tienen un tamaño de poro de entre alrededor de 0,1 micras y alrededor de 20 micras.
13. El colector de corriente de la reivindicación 12, en el que la porosidad está entre alrededor del 30 por ciento y alrededor del 50 por ciento; y el tamaño del poro está entre alrededor de 1 micra y alrededor de 10 micras.

14. El colector de corriente de la reivindicación 12, en el que el óxido metálico está entre alrededor de 0,02 por ciento y alrededor de 10 por ciento en peso de la capa porosa.
15. El colector de corriente de la reivindicación 12, en el que dicho depósito superficial del óxido metálico está entre alrededor de 0,05 por ciento y alrededor de 1,0 por ciento en peso de dicha capa porosa.
- 5 16. El colector de corriente de la reivindicación 12, en el que dicho depósito superficial del óxido metálico es alrededor de 0,25 por ciento en peso de dicha capa porosa.
17. El colector de corriente de la reivindicación 12, en el que: el óxido metálico es ZrO_2 , CeO_2 , ZrO_2 dopado, CeO_2 dopado, Y_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MoO_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 , Ta_2O_5 , SnO_2 , $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$, $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$,
10 $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$, $La_{0,8}Sr_{0,2}CrO_3$ o $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$; y el metal o aleación metálica es Ag, Au, Pd, Pt, Ni, Ru, Rh, Ir o aleaciones de los mismos.
18. El colector de corriente de la reivindicación 17, en el que: la capa porosa está compuesta por plata y zirconia u óxido de cerio; la porosidad está entre alrededor del 30 por ciento y alrededor del 50 por ciento; y el tamaño del poro está entre alrededor de 1 micra y alrededor de 10 micras.

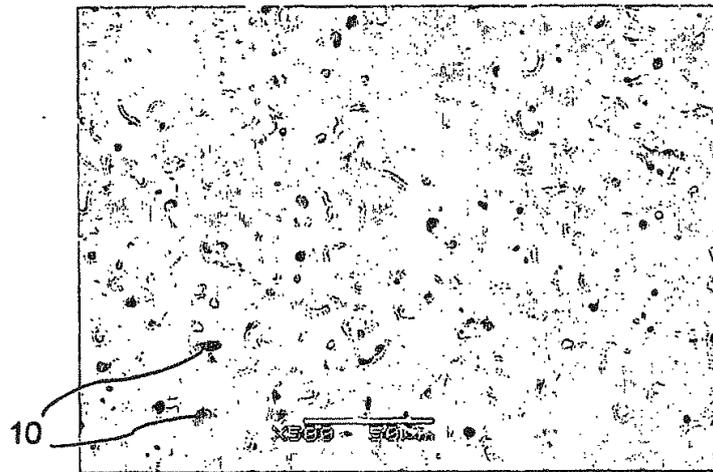


FIG. 1
(TÉCNICA ANTERIOR)

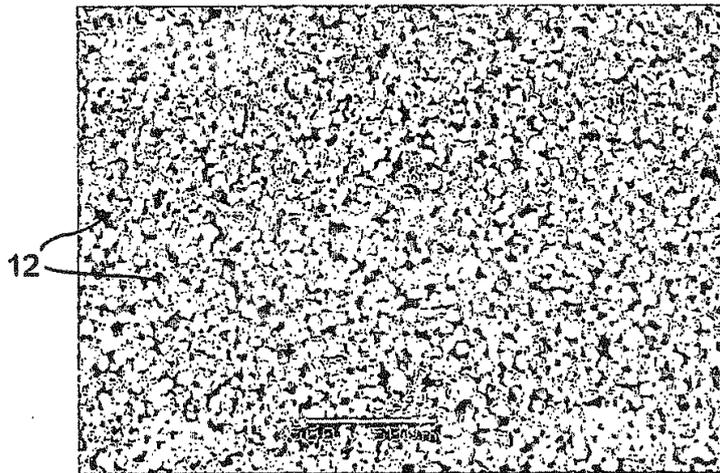


FIG. 2

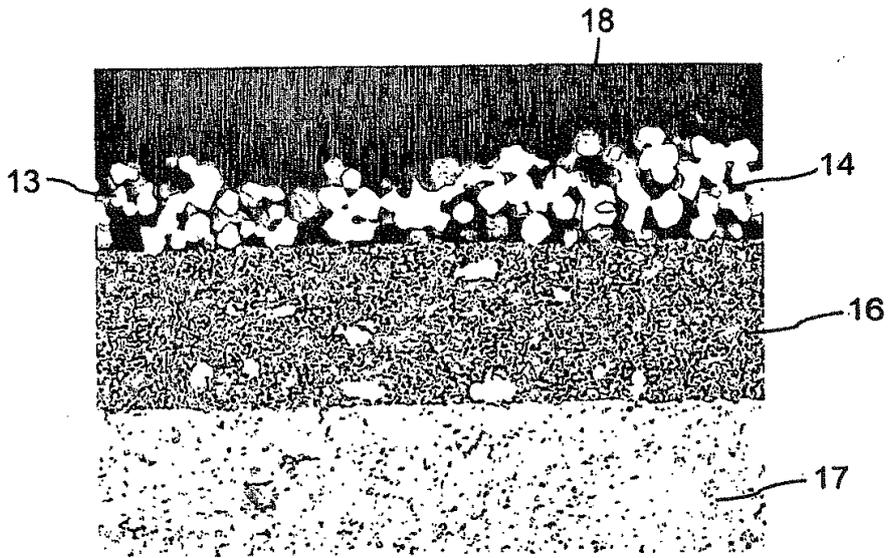


FIG. 3

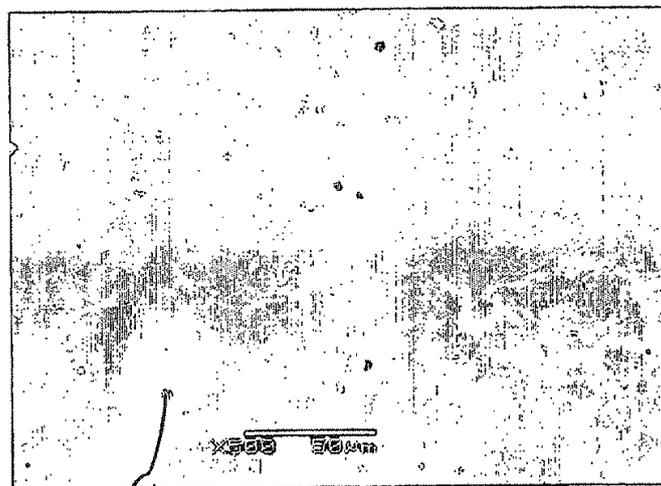


FIG. 4

(TÉCNICA ANTERIOR)

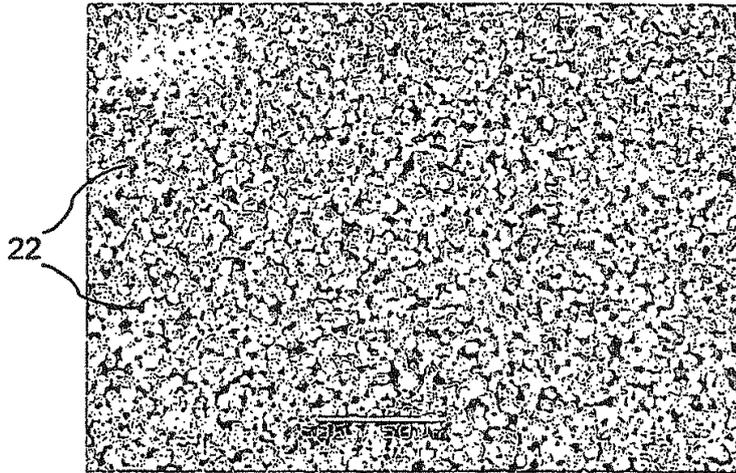


FIG. 5