

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 217**

51 Int. Cl.:

**C04B 35/50** (2006.01)

**H01M 8/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2004** **E 04723244 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013** **EP 1608605**

54 Título: **Densificación de electrolitos a base de óxido de cerio**

30 Prioridad:

**09.04.2003 GB 0308215**

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

**24.02.2014**

73 Titular/es:

**CERES INTELLECTUAL PROPERTY COMPANY  
LIMITED (100.0%)  
VIKING HOUSE, FOUNDRY LANE  
HORSHAM SUSSEX RH13 5PX, GB**

72 Inventor/es:

**STEELE, BRIAN CHARLES HILTON;  
LEWIS, GENE;  
OISHI, NAOKI y  
SELÇUK, AHMET**

74 Agente/Representante:

**BALLESTER CAÑIZARES, Rosalía**

**ES 2 444 217 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

Densificación de electrolitos a base de óxido de cerio

**[0001]** La presente invención hace referencia a la densificación de electrolitos a base de óxido de cerio para que puedan usarse en pilas de combustible y generadores de oxígeno, por ejemplo.

5 **[0002]** Se conocen procedimientos para fabricar estructuras de pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) con película gruesa sobre sustratos con lámina de acero inoxidable ferrítico poroso. Las pilas individuales con soporte metálico pueden juntarse en matrices soldando con láser las pilas individuales sobre una placa bipolar de metal. Dicha tecnología se describe en GB 2.368.450. También se ha demostrado que los electrolitos a base de óxido de cerio, p. ej.,  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1,95}$  (CG10), podrían sinterizarse sobre un sustrato metálico para proporcionar una  
10 película de electrolitos impermeable y densa con temperaturas más bajas que las usadas previamente. La capacidad de sinterizar electrolitos a temperaturas más bajas, p. ej., 1000 °C minimiza los cambios de degradación en la microestructura de acero inoxidable, reduce los costes de fabricación y también reduce la concentración de cationes de metales de transición en el electrolito debido al transporte de especies metales gaseosas del sustrato y su óxido protector.

15 **[0003]** EP-A-1000913 describe procesos para producir electrolitos de óxido de cerio densos (>97 % de la densidad teórica que se puede conseguir) con temperaturas relativamente bajas (~1000 °C). Esta solicitud de patente demuestra que cuando se añaden pequeñas cantidades (1-2 % en moles) de CuO, NiO o CoO a polvos electrolíticos a base de óxido de cerio comercial (p. ej., proporcionado por Rhodia, Francia), entonces los gránulos presionados a partir de estos gránulos dopados pueden sinterizarse a densidades superiores al 97 %  
20 de la densidad teórica que se puede conseguir con temperaturas tan bajas como 1000 °C en comparación con los 1350 °C que se necesitan normalmente para gránulos sin adiciones de cationes de metales de transición. Cabe destacar que con densidades del 97 % de la densidad teórica que se puede conseguir los electrolitos a base de óxido de cerio son impermeables y, por lo tanto, reducen de forma significativa la fuga gaseosa entre los gases del ánodo y del cátodo.

25 **[0004]** Sin embargo, la adición de cationes de metales de transición también supone problemas. Las mediciones de los campos electromagnéticos (CEM) se han llevado a cabo a 650 °C en discos finos (~1 mm) fabricados a partir de polvos sinterizados. Los valores CEM (910 mV) para los discos de electrolitos sin adiciones de cationes divalentes eran al menos 100 mV más altos que los valores registrados (800 mV) para discos finos que tenían 2 % en moles de  $\text{Co}^{2+}$  o 1 % en moles de  $\text{Mn}^{2+}$  usando condiciones experimentales similares. Evidentemente, la  
30 adición de los cationes de metales de transición ha introducido conductividad electrónica significativa que es un efecto secundario no deseado ya que tendría un gran impacto en las características de rendimiento de los apilamientos de pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC) que incorporan electrolitos a base de óxido de cerio con aditivos de cationes.

35 **[0005]** Es objetivo de la presente invención ayudar a superar uno o más de los problemas descritos anteriormente con el fin de permitir la sinterización de electrolitos densos sin una excesiva reducción en CEM.

**[0006]** Según la presente invención, se presenta un método para determinar y controlar la concentración eficaz de cationes divalentes en un electrolito fabricado a base de óxido de cerio como se define en la reivindicación 1, método que consiste en controlar las concentraciones de cationes divalentes y trivalentes en el electrolito fabricado, regulando la adición de cationes divalentes al electrolito antes o durante la sinterización y/o regulando  
40 las condiciones del proceso de sinterización, de forma que la concentración eficaz de los cationes divalentes se dispone para que esté entre 0,01 % en moles y 0,1 % en moles, ambos incluidos, donde la concentración eficaz de cationes divalentes es la concentración de cationes divalentes que se ha determinado que exista en el electrolito fabricado menos la concentración regulada de cationes trivalentes, donde la concentración regulada de cationes trivalentes es la concentración de las impurezas de cationes trivalentes que se ha determinado que  
45 exista en el electrolito fabricado regulado por la multiplicación por un factor entre 5 y 10.

**[0007]** Debido al efecto perjudicial de las impurezas de cationes trivalentes es necesario multiplicar su concentración medida por un factor entre 5 y 10 como se describe a continuación.

50 **[0008]** Este método permite determinar la concentración eficaz de cationes divalentes en un electrolito a base de óxido de cerio. Una vez determinada la concentración eficaz de cationes divalentes, se puede optimizar para asegurar la suficiente densificación del electrolito bajo las condiciones deseadas, p.ej., aproximadamente 1000 °C. Cabe enfatizar que los procedimientos aquí descritos se aplican a capas depositadas de electrolitos "verdes" que tienen las densidades típicas que varían entre un 50-60 %. Las rutas de fabricación capaces de conseguir este requisito se han descrito en la solicitud de patente GB 0205291 y un método preferido implica depositar el polvo electrolítico por deposición electroforética (EPD) seguido por prensado isostático.

55 **[0009]** Tanto los cationes divalentes como los trivalentes pueden incorporarse a una película electrolítica

durante los procedimientos de fabricación, pero se ha hallado que sus funciones son muy diferentes. Los cationes divalentes pueden mejorar el proceso de densificación mientras que se ha hallado que la presencia de cationes trivalentes tiene un efecto adverso en el proceso de densificación. Con el fin de asegurar la densificación de electrolitos a 1000 °C, se ha hallado que la concentración de cationes divalentes debería exceder la concentración de cationes trivalentes y puede ser necesario añadir de forma deliberada pequeñas cantidades de cationes divalentes (p.ej.,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , etc.) para superar los efectos perjudiciales de cationes trivalentes (p.ej.,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ , etc) en el electrolito.

**[0010]** La concentración de cationes divalentes en un electrolito fabricado a base de óxido de cerio puede determinarse añadiendo la concentración de cationes divalentes que se añadieron al electrolito antes de completar el proceso de fabricación a la concentración de cationes divalentes que se ha determinado que exista en el electrolito después del proceso de fabricación, si no hubiera habido ninguna adición.

**[0011]** Los cationes divalentes presentes en el electrolito tras el proceso de fabricación podrían haberse originado a partir de distintas fuentes. Los cationes divalentes pueden originarse a partir de la conversión o reducción de cationes trivalentes intrínsecos en cationes divalentes. Por ejemplo, se pueden modificar las condiciones de procesamiento durante el procedimiento de fabricación para reducir la concentración de cationes trivalentes perjudiciales, por ejemplo,  $Fe^{3+}$  puede reducirse a  $Fe^{2+}$  mediante el control adecuado de la presión parcial del agua u oxígeno en un horno de sinterización. Los cationes divalentes en el electrolito podrían haberse originado a partir de vapores de un sustrato de metal y/o una capa de óxido en un sustrato de metal. Los cationes divalentes se pueden añadir al electrolito en un momento adecuado, p. ej., antes del proceso de sinterización.

**[0012]** La magnitud y el tipo de distintos niveles de impurezas de cationes influye a su vez en la cinética de sinterización y determina si la densificación adecuada del electrolito (que normalmente es necesario que sea mayor del 97 % de la densidad que se puede alcanzar para resultados deseados) puede estar a 1000 °C.

**[0013]** Los inventores de la presente invención han hallado sorprendentemente que una concentración eficaz de cationes divalentes (concentración de cationes divalentes-concentración regulada de cationes trivalentes) de entre un 0,01 % en moles y 0,1 % en moles, ambos incluidos, puede usarse para producir un electrolito a base de óxido de cerio con una densidad superior al 97 % de la densidad que se puede conseguir a aproximadamente 1000 °C. Además, dicha concentración eficaz de cationes divalentes no produce una reducción tan severa en CEM como los electrolitos que contienen mayores concentraciones de cationes divalentes.

**[0014]** Preferiblemente la concentración eficaz de cationes divalentes está entre un 0,02 % en moles y 0,09 % en moles, ambos incluidos.

**[0015]** Más preferiblemente, la concentración eficaz de cationes divalentes está entre un 0,03 % en moles y 0,08 % en moles, ambos incluidos.

**[0016]** De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para preparar un electrolito a base de óxido de cerio con una concentración de cationes eficaz deseada, método que consiste en fabricar un electrolito a base de óxido de cerio y, antes o durante la fabricación, aumentar la concentración de cationes divalentes mediante uno o más de los siguientes:

recibir cationes divalentes a partir de vapor producido mediante un sustrato de metal relacionado con el electrolito o una capa de óxido en el sustrato;  
 reducir cationes trivalentes en el material de sustrato a cationes divalentes; o  
 añadir de forma específica cationes divalentes al electrolito antes o durante la fabricación;  
 de forma que la concentración eficaz de cationes divalentes menos la concentración regulada de cationes trivalentes en el electrolito fabricado varíe entre un 0,01 % y 0,1 % en moles, preferiblemente entre 0,02 % en moles y 0,09 % en moles, ambos incluidos, y más preferiblemente entre 0,03 % en moles y 0,08 % en moles, ambos incluidos.

**[0017]** De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un electrolito a base de óxido de cerio con una concentración eficaz de cationes divalentes determinada al restar una concentración regulada de cationes trivalentes en el electrolito de la concentración de cationes divalentes en el sustrato. La concentración de cationes eficaz está entre un 0,01 % en moles y 0,1 % en moles, ambos incluidos, preferiblemente entre un 0,02 % en moles y 0,09 % en moles, ambos incluidos y más preferiblemente entre un 0,03 % en moles y 0,08 % en moles, ambos incluidos.

**[0018]** De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona una semicelda que comprende un sustrato, un electrodo y un electrolito de acuerdo con el tercer aspecto de la presente invención.

**[0019]** De acuerdo con un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona una celda de combustible

que comprende la semicelda del cuarto aspecto de la presente invención provista con un electrodo adicional en el lado opuesto del electrolito desde el otro electrodo.

5 **[0020]** De acuerdo con un sexto aspecto de la presente invención, se proporciona un generador de oxígeno que comprende la semicelda del cuarto aspecto con un electrodo adicional en el lado opuesto del electrolito desde el otro electrodo.

**[0021]** A continuación, se describirán los modos de realización preferidos de la presente invención a modo de ejemplo únicamente en referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 ilustra las características de sinterización de los gránulos de electrolitos a base de óxido de cerio para adiciones de cationes de un 0,1 % y 2 %.

10 La figura 2 ilustra las características de sinterización de los gránulos de electrolitos a base de óxido de cerio para adiciones de cationes de un 0 % y 0,1 % y

La figura 3 es una representación esquemática de un conjunto de celdas con película gruesa con soporte de lámina de metal.

15 **[0022]** Se han llevado a cabo experimentos usando un sustrato de acero inoxidable ferrítico estabilizado con titanio-niobio (~ 18 % Cr) con la designación 1.4509. Un análisis de un electrolito sinterizado sobre el sustrato indicó los niveles de impurezas de cationes de  $Fe^{2+}$  (0,25 % en moles) y  $Cr^{3+}$  (0,005 % en moles). Investigaciones posteriores han mostrado que la densificación del electrolito CGO10 puede conseguirse usando una variedad de aceros inoxidables ferríticos con composiciones iniciales y características de oxidación diferentes. Estos sustratos diferentes con variantes de procesamiento pueden producir cambios significativos en la concentración y valencia de las impurezas de metales incorporados en el electrolito CGO.

20 **[0023]** Los estudios sobre las características de sinterización de un polvo electrolítico a base de óxido de cerio,  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ , se resumen en la fig. 1. La revisión de la fig. 1 revela que adiciones de cationes de 1-2 % en moles de cationes divalentes (p.ej.,  $Go^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) pueden producir densidades de gránulos tecnológicamente útiles alrededor del 97/98 % de la densidad teórica que se puede conseguir, mientras que los cationes trivalentes ( $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ) retardan en gran medida la cinética de sinterización. La fig. 2 muestra que para las adiciones de cationes a niveles de 0,1 %, la densidad de los gránulos horneados era aproximadamente la misma para cada una de las adiciones de  $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  y comparable a las densidades (~93 % de la densidad teórica que se puede conseguir) desarrolladas por los gránulos sin adiciones de cationes como se mencionaba anteriormente.  $Co^{2+}$  y  $Fe^{2+}$  redujeron la cinética de sinterización y es especialmente digna de atención la gran disminución en la densidad sinterizada debido a las adiciones de  $Fe^{3+}$  y  $Cr^{3+}$ , incluso para adiciones de cationes tan bajas como un 0,1 %.

25 **[0024]** Los estudios resumidos en las figs. 1 y 2 muestran que la adición de cationes divalentes mejora el proceso de densificación, mientras que la presencia de cationes trivalentes tiene un efecto adverso en el proceso de densificación. Sin embargo, estos estudios indican que los gránulos de óxido de cerio necesitan una concentración de cationes divalentes del orden del 2 % con el fin de producir una densificación del 97 % de la densidad teórica que se puede conseguir. Los estudios resumidos en las figs. 1 y 2 destacan lo sorprendente que es que las densas películas electrolíticas gruesas puedan producirse con concentraciones de cationes divalentes aparentemente bajas.

30 **[0025]** La densificación observada de las películas electrolíticas gruesas en comparación con los gránulos podría estar asociada al hecho de que el proceso de sinterización tiene lugar dentro de un gradiente de presión de oxígeno parcial. El flujo de oxígeno asociado contribuye a la oxidación de la lámina del sustrato de metal. Al mismo tiempo, un pequeño pero importante flujo de cationes en la dirección opuesta influye en la cinética de sinterización controlada por el transporte de cationes como se ilustra en la fig. 3. Tanto los flujos aniónicos como catiónicos se pueden producir cuando las fases de óxido de múltiples componentes se colocan en gradientes potenciales químicos de oxígeno y los procesos de transporte diferenciales asociados pueden ser responsables de los fenómenos de segregación. Independientemente de cuáles sean los detalles del mecanismo de sinterización mejorado, su manifestación es una importante innovación tecnológica y las investigaciones por los solicitantes han proporcionado información relativa a la mejora de los parámetros de procesamiento para densificar los electrolitos de óxido de cerio que pueden usarse en estructuras SOFC soportadas sobre sustratos de metal, generadores de oxígeno, etc.

35 **[0026]** La siguiente ecuación empírica se ha desarrollado para asegurar densidades electrolíticas altas (> 98 % de la densidad teórica que se puede alcanzar) y para optimizar las condiciones de procesamiento para una variedad de sustratos de metal, composiciones de ánodos y configuraciones SOFC.

$$\left[ M_E^{2+} \right] = \left[ M_A^{2+} \right] + \left[ M_I^{2+} \right] - Y \left[ M_I^{3+} \right] \dots\dots\dots (A)$$

$[M_E^{2+}]$  representa la concentración eficaz de cationes divalentes (p. ej.,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , etc.) en un electrolito específico. Los experimentos sugieren que las concentraciones mínimas eficaces de cationes divalentes necesarias para asegurar la densificación (> 98 % de la densidad teórica que se puede conseguir) son normalmente de un 0,01-0,1 % en moles (200-1000 ppm), que están por debajo de los valores mencionados en publicaciones anteriores como EP-A-1000913. Cabe destacar que la valencia de las impurezas de cationes seleccionadas, p. ej., Fe, Mn, dependerá de la presión parcial de oxígeno establecida dentro del horno de sinterización.  $[M_A^{2+}]$  representa la concentración de cationes divalentes (p. ej.,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , etc.) que se añadieron al electrolito antes de los procedimientos de fabricación a alta temperatura.  $[M_I^{2+}]$  representa la concentración de cationes divalentes (p. ej.,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , etc.) que se ha determinado que exista en el electrolito tras los procesos de fabricación (sin adiciones previas). La concentración de impurezas se puede determinar mediante SIMS dinámica (espectrometría de masas de iones secundarios) o espectrometría de emisión óptica de descarga luminiscente (GDOES). Los cationes divalentes son beneficiosos para una sinterización mejorada a 1000 °C.

NOTA: Lo ideal sería que  $[M_I^{2+}]$  no superara el 0,1 % para los iones  $Fe^{2+}$  y  $Mn^{2+}$ , con el fin de evitar conductividad electrónica significativa en el electrolito.

**[0027]** Los cationes divalentes en el electrolito tras el proceso de fabricación podrían haberse originado a partir de vapores del sustrato de metal u óxido en el sustrato o a partir de la reducción de cationes trivalentes en la capa electrolítica, por ejemplo.

**[0028]**  $[M_I^{3+}]$  representa la concentración de cationes trivalentes (p. ej.,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ , etc.) que se ha determinado que exista en el electrolito tras los procesos de fabricación. La concentración de impurezas se determina como anteriormente para la determinación de la concentración de cationes divalentes en el electrolito tras los procesos de fabricación sin adiciones previas. Los cationes trivalentes son perjudiciales para la mejora de la sinterización a 1000 °C.

**[0029]** Y representa un factor multiplicador de 5-10. La presencia de cationes trivalentes es muy perjudicial para el proceso de sinterización por lo que la concentración real tiene que multiplicarse por el factor Y para tener en cuenta el gran impacto sobre el comportamiento de la sinterización. También puede ser necesario variar el valor de Y según la naturaleza y distribución de los cationes trivalentes. Por ejemplo, la influencia de  $Al^{3+}$  en partículas de  $Al_2O_3$  separadas introducidas durante los procesos de molienda es distinta a la función de especies interfaciales de  $Al^{3+}$  distribuidas en gran medida sobre la superficie del polvo CGO.

## EJEMPLOS

**[0030]** La fig. 3 muestra una representación esquemática de un conjunto de celdas con película gruesa con soporte de lámina de metal tal y como se usa en algunos de los siguientes ejemplos.

1. Se deposita CGO directamente sobre el sustrato de metal 1.4509 (sin tratamiento preoxidación). Se sinteriza el CGO a 1000 °C en una atmósfera de  $H_2/H_2O$ /argón diseñada para establecer un valor  $pO_2$  de  $10^{-14}$

a 1000 °C. Se determinó que  $[M_E^{2+}]$  fuera de un +0,1 % (tabla 1) y se produjo un electrolito denso. Fe y Cr se transportaron al electrolito mediante especies en fase de vapor, p. ej.,  $Fe(g)$ ,  $Fe(OH)_2(g)$ ,  $Cr(g)$ ,  $Cr(OH)_3(g)$ . Obsérvese que la concentración de las especies de hidróxido de metal gaseoso se verán influidas por la actividad termodinámica del metal en el revestimiento de óxido metálico y por la  $p(H_2O)$  en el horno de sinterización (variable de procesamiento).

2. Se deposita una película electrolítica de CGO directamente sobre un sustrato de metal 1.4509 (sin tratamiento preoxidación) y se sinteriza a 1000 °C en una atmósfera de  $CO_2/H_2$ /argón diseñada para establecer un valor  $pO_2$  de  $10^{-14}$  a 1000 °C. Se halló que  $[M_E^{2+}]$  era -0,07 % (tabla 1) debido a la contaminación de  $Al^{3+}$ . El electrolito no era denso.

3. Se fabrica un ánodo Ni-CGO sobre un sustrato de metal 1.4509 (sin tratamiento preoxidación). A continuación, se deposita una película CGO sobre el ánodo (véase la fig. 3) y se sinteriza a 1000 °C en una atmósfera de  $CO_2/H_2$ /argón diseñada para establecer un valor  $pO_2$  de  $10^{-14}$  a 1000 °C. Se halló que  $[M_E^{2+}]$  era -0,05 % (tabla 1) debido a la contaminación de  $Al^{3+}$ . El electrolito no era denso.

4. Se fabrica un ánodo Ni-CGO sobre un sustrato de metal JS-3 (sin tratamiento preoxidación). A continuación, se deposita una película CGO sobre el ánodo (véase la fig. 3) y se sinteriza a 1000 °C en una

atmósfera de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/argón diseñada para establecer un valor pO<sub>2</sub> de 10<sup>-14</sup> a 1000 °C. Se halló que  $[M_E^{2+}]$  era +0,1 % (tabla 1) debido al alto contenido de Mn<sup>2+</sup> a pesar de la contaminación de Al<sup>3+</sup>. Se produjo un electrolito denso.

5. Se fabrica un ánodo Ni-CGO sobre un sustrato de metal JS-3 (sin tratamiento preoxidación). Se añadió Mn (0,1 % catión) al polvo CGO. A continuación, se deposita una película CGO sobre el ánodo (véase la fig. 3) y se sinteriza a 1000 °C en una atmósfera de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/argón diseñada para establecer un valor pO<sub>2</sub> de 10<sup>-14</sup> a

1000 °C. Se halló que  $[M_E^{2+}]$  era +0,1 % (tabla 1) debido al alto contenido de Mn<sup>2+</sup> a pesar de la contaminación de Al<sup>3+</sup> y Fe presente como Fe<sup>3+</sup>. Se produjo un electrolito denso.

6. Se fabrica un ánodo Ni-CGO sobre un sustrato de metal ZMG 232 (sin tratamiento preoxidación). A continuación, se deposita una película CGO sobre el ánodo (véase la fig. 3) y se sinteriza a 1000 °C en una

atmósfera de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/argón diseñada para establecer un valor pO<sub>2</sub> de 10<sup>-14</sup> a 1000 °C. Se halló que  $[M_E^{2+}]$  era +0,8 % (tabla 1) debido al alto contenido de Mn<sup>2+</sup> a pesar de la contaminación de Al<sup>3+</sup>. Se produjo un electrolito denso.

Tabla 1

Sustrato de acero inoxidable ferrítico	Óxido	Ánodo	Electrolito				Resultado
			$[M_A^{2+}]$ %	$[M_I^{2+}]$ %	$\overline{Y[M_I^{3+}]}$ %	$[M_E^{2+}]$ %	
1.4509	NT	NP	0	0,15	0,05	+0,1	Denso
1.4509	T	NP	0	0,03	0,1	-0,07	No denso
1.4509	T	Ni-CGO	0	0,05	0,1	-0,05	No denso
JS-3	T	Ni-CGO	0	0,2	0,1	+0,1	Denso
JS-3	T	Ni-CGO	0,1	0,1	0,1	+0,1	Denso
ZMG 232	T	Ni-CGO	0	0,2	0,12	+0,08	Denso

NT indica "No pretratamiento" para formar la capa de óxido.

[0031] La presencia de Ni-CGO reduce la concentración de Cr y Fe en el electrolito (estas especies probablemente atrapadas como NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). A menos que existan suficientes cationes divalentes como Mn<sup>2+</sup> (p. ej., JS-3) entonces el electrolito no es denso.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para fabricar mediante un proceso de sinterización un electrolito a base de óxido de cerio sinterizado que tiene una densidad superior a 97 % de densidad teórica, método que **se caracteriza por:**

5 controlar las concentraciones de cationes divalentes y trivalentes en el electrolito fabricado, regulando la adición de cationes divalentes al electrolito antes del proceso de sinterización y/o regulando las condiciones del proceso de sinterización, de forma que

$$(0,01 - [M_i^{2+}] + Y[M_i^{3+}]) = < [M_a^{2+}] = < (0,1 - [M_i^{2+}] + Y[M_i^{3+}])$$

donde

10  $[M_a^{2+}]$  es la concentración en porcentaje en moles de cationes divalentes añadidos al electrolito antes del proceso de sinterización,

$[M_i^{2+}]$  es la concentración en porcentaje en moles de cationes divalentes que se ha determinado que exista en el electrolito fabricado cuando se fabrique sin la adición de cationes divalentes al electrolito.

15  $[M_i^{3+}]$  es la concentración en porcentaje en moles de impurezas de cationes trivalentes que se ha determinado que exista en el electrolito fabricado cuando se fabrique sin la adición de cationes divalentes al electrolito, e

Y tiene un valor entre 5 y 10 determinado de forma empírica para dicho electrolito que se fabrica; y sinterizar el electrolito a 1200 °C o menos.

20 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** las condiciones del proceso de sinterización se controlan para reducir a cationes divalentes al menos algunas impurezas de cationes trivalentes en el electrolito.

3. Método de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** las condiciones del proceso de sinterización se controlan para producir una presión de agua o de oxígeno adecuada con el fin de reducir a cationes divalentes una cantidad adecuada de impurezas de cationes trivalentes.

25 4. Método de acuerdo con la reivindicación 1, la reivindicación 2 o la reivindicación 3, **caracterizado porque** el electrolito se proporciona en un sustrato y el material de sustrato se elige para producir las concentraciones necesarias de cationes divalentes y cationes trivalentes en el electrolito.

5. Método de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** se proporciona un electrodo entre el electrolito y el sustrato.

30 6. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 5, **caracterizado porque** al menos algunos de los cationes divalentes en el electrolito se originan a partir de vapores producidos de un sustrato de metal o una capa de óxido en un sustrato de metal.

7. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 6, **caracterizado porque** se añaden cationes divalentes al electrolito antes del proceso de sinterización.

35 8. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 7, **caracterizado porque** las concentraciones de cationes divalentes y trivalentes en el electrolito fabricado se controlan de forma que

$$(0,02 - [M_i^{2+}] + Y[M_i^{3+}]) = < [M_a^{2+}] = < (0,09 - [M_i^{2+}] + Y[M_i^{3+}]).$$

9. Método de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** las concentraciones de cationes divalentes y trivalentes en el electrolito fabricado se controlan de forma que

$$(0,03 - [M_i^{2+}] + Y[M_i^{3+}]) = < [M_a^{2+}] = < (0,08 - [M_i^{2+}] + Y[M_i^{3+}]).$$

40 10. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 9, **caracterizado porque** el electrolito se sinteriza a 1100 °C o menos.

11. Método de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** el electrolito se sinteriza a 1050 °C o menos.

12. Método de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque** el electrolito se sinteriza a 1000 °C o menos.
13. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 12, **caracterizado porque** el electrolito se proporciona como una película gruesa.

Fig 1

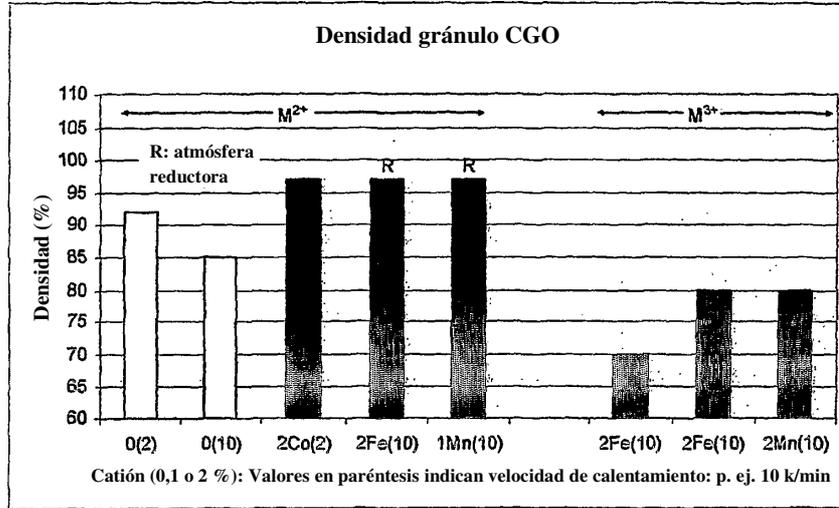


Fig 2

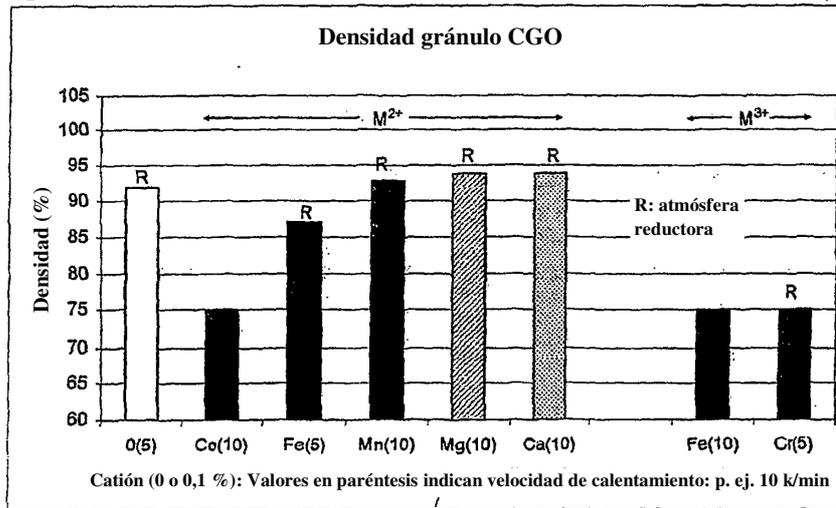


Figura 3

