

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 487 315**

51 Int. Cl.:

H01M 8/12 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01)
C25B 9/00 (2006.01)
C25B 1/02 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2011 E 11726112 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.04.2014 EP 2580797**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de celdas electroquímicas elementales para sistemas electroquímicos productores de energía o de hidrógeno, en particular de tipo SOFC y EAT**

30 Prioridad:

11.06.2010 FR 1054642

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

20.08.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ALLEMAND, ALEXANDRE;
BEAUDET SAVIGNAT, SOPHIE y
BRUNETON, ERIC**

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 487 315 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 de fabricación de celdas electroquímicas elementales para sistemas electroquímicos productores de energía o de hidrógeno, en particular de tipo SOFC y EAT

5

Campo técnico

La presente invención se refiere al campo de los sistemas electroquímicos productores de energía o de hidrógeno y, en particular, al campo de las pilas de combustible denominadas de óxido sólido, más simplemente llamadas SOFC (del inglés «*Solid Oxide Fuel Cell*»), y de los electrolizadores de alta temperatura, más simplemente llamados EAT.

10

La invención se refiere más específicamente a un procedimiento que permite fabricar celdas electroquímicas elementales que se pueden utilizar como componentes de sistemas electroquímicos productores de energía o de hidrógeno y, en particular, de SOFC y EAT.

15

Estado de la técnica anterior

Las SOFC son sistemas electroquímicos productores de energía eléctrica y térmica que utilizan la energía química generada por la reacción de formación de agua a partir de hidrógeno y oxígeno.

20

Como puede verse en la figura 1 adjunta, el principio de funcionamiento de una celda elemental (o núcleo de pila) 5 de una SOFC se basa en el siguiente mecanismo: el oxígeno del aire que se suministra al cátodo 1 se disocia para dar aniones O^{2-} . Los aniones así formados migran a través del electrolito 2 hasta llegar al ánodo 3, en el cual oxidan los átomos de hidrógeno que son aportados por el combustible. Esta reacción libera electrones y agua.

25

Los EAT son sistemas electroquímicos productores de hidrógeno, cuyo principio de funcionamiento es estrictamente el contrario al de las SOFC.

En efecto, como puede verse en la figura 2 adjunta, en el caso de una celda elemental 5' de un EAT, se aporta vapor de agua al cátodo 1 y las moléculas de agua se disocian en hidrógeno y aniones O^{2-} . Los aniones formados de esta manera difunden a través del electrolito 2' para recombinarse en forma de oxígeno en el ánodo 3' mientras que el hidrógeno permanece, junto con el vapor de agua, en el cátodo. Este hidrógeno puede entonces ser recuperado y utilizado como combustible en otras aplicaciones.

30

En la actualidad, en las SOFC y los EAT, los electrodos están constituidos por cerámicas o cermet porosos que tienen conducción electrónica o conducción mixta electrónica/iónica, mientras que el electrolito está constituido por una cerámica densa que tiene conducción iónica pura, que es típicamente circonita dopada con óxido de itrio.

35

Por lo tanto, una de las características específicas de las SOFC y de los EAT reside en sus altas temperaturas de funcionamiento, que se encuentran comprendidas en el intervalo de 700 °C a 900 °C y que son necesarias para la obtención de una conductividad iónica satisfactoria del electrolito de cerámica.

40

Las SOFC permiten utilizar una amplia variedad de combustibles, incluyendo numerosos hidrocarburos que son capaces de formar hidrógeno, formándose este último ya sea directamente dentro del ánodo, en cuyo caso se habla de reformado directo, o fuera del núcleo de pila mediante un reformador externo, en cuyo caso se habla de reformado indirecto.

45

Las SOFC, entre todos los sistemas de producción de electricidad conocidos, son las que presentan los rendimientos más elevados con unas mínimas emisiones contaminantes y de gases de efecto invernadero.

50

Estos niveles de rendimiento hacen que su uso resulte particularmente atractivo para el suministro estacionario de energía en intervalos de potencia comprendidos entre un kilovatio y cientos de megavatios. Sin embargo, también ha sido objeto de investigación el uso de las SOFC en el ámbito de las unidades de potencia auxiliar (o APU, de «*Auxiliary Power Unit*»), por ejemplo en el sector del automóvil, de los vehículos industriales y de la aviación.

55

Sucede que, a pesar de sus ventajas, la disponibilidad comercial de las SOFC aún no es suficiente, en particular a causa de sus costes de fabricación y de funcionamiento que se traducen en un precio prohibitivo por kilovatio eléctrico producido.

60

Con respecto a los EAT, el combustible utilizado es principalmente vapor de agua al que se le añade una pequeña cantidad de hidrógeno con el fin de limitar en la medida de lo posible la oxidación del metal presente en el cermet que constituye el ánodo.

65

Las ventajas que presentan los EAT en términos de rendimiento de producción y de bajo impacto medioambiental son similares a las de las SOFC, pero su desarrollo comercial también se ve frenado por un cierto número de problemas, entre los que se incluyen los problemas relacionados con los costes de fabricación y de funcionamiento.

Se pueden adoptar diferentes estrategias destinadas a reducir los costes de fabricación y de funcionamiento de las SOFC y de los EAT, tales como el uso de materiales de electrodo y de electrolito que sean menos costosos que los utilizados hasta ahora, el uso de materiales de electrolito que permitan el funcionamiento de las SOFC y de los EAT a temperaturas más bajas que las utilizadas actualmente, el desarrollo de procedimientos que permitan la producción en masa de estos sistemas electroquímicos a bajo coste.

Hasta la fecha, se han propuesto dos geometrías principales para las SOFC y los EAT. La primera contempla la disposición de los electrodos y del electrolito de una celda elemental en capas superpuestas alrededor de un tubo poroso y, por lo tanto, se denomina tubular, mientras que la segunda contempla la disposición de estos elementos en forma de superposición de capas planas y, por lo tanto, se denomina plana.

Estas geometrías recurren a procedimientos de fabricación diferentes, pero que tienen en común el uso, para la fabricación de una única y misma celda elemental, de varios tipos de técnicas tales como la extrusión, el prensado isostático, la pulverización por plasma, el depósito en fase líquida (a partir de barbotinas) de tipo serigrafía, el recubrimiento por inmersión o la pulverización neumática, el depósito en fase de vapor de tipo pulverización pirolítica, la colada en banda, la colada en barbotina o incluso la electroforesis, así como la necesidad de un mínimo de dos o tres operaciones de sinterización a altas temperaturas generalmente superiores a 1000 °C, por cada celda elemental.

Sin embargo, además del hecho de que la puesta en práctica de estos procedimientos es compleja, las operaciones de sinterización que requieren son particularmente largas (en efecto, se debe contar al menos un día por cada operación de sinterización), consumen mucha energía (debido a las las temperaturas utilizadas) y requieren gran cantidad de equipos y, por todo ello, contribuyen en gran medida a aumentar los costes de fabricación de las SOFC y de los EAT. El documento FR 2880199 describe la fabricación de una célula elemental de una pila de combustible mediante el depósito de capas de polvo de los materiales de electrodo y electrolito y la solidificación parcial por sinterización por láser entre cada depósito de polvo.

Por consiguiente, los inventores se han fijado el objetivo de dar a conocer un procedimiento que, en términos generales, permita la fabricación de celdas electroquímicas elementales adecuadas para formar parte de los sistemas electroquímicos de tipo SOFC y HTE, de una manera que resulte mucho más sencilla, más rápido y menos costosa en comparación con los procedimientos propuestos hasta ahora para la fabricación de tales celdas.

Exposición de la invención

Este objetivo y otros adicionales se consiguen gracias a la invención que da a conocer un procedimiento de fabricación de al menos una celda electroquímica elemental que comprende un primer y un segundo electrodos entre los cuales está intercalado un electrolito, presentándose dichos primer y segundo electrodos y el electrolito, en forma de capas, comprendiendo dicho procedimiento:

a) la realización de al menos una estructura que comprende una capa de un polvo de un primer material de electrodo y una capa de un polvo de un segundo material de electrodo entre las cuales está intercalada una capa de un polvo de un material de electrolito; y

b) la sinterización simultánea de todas las capas de polvos mediante una sinterización en campo eléctrico.

Por lo tanto, de acuerdo con la invención, los materiales destinados a constituir los electrodos y el electrolito de una celda electroquímica elemental se utilizan en forma de polvos, que se disponen con el fin de formar una triple capa de polvos en la cual el polvo del material de electrolito está intercalado entre los polvos de los materiales de electrodo y, a continuación, se lleva a cabo la sinterización de todos estos polvos en una sola etapa mediante una sinterización en campo eléctrico.

En lo que antecede y en lo sucesivo, se entiende por «sinterización en campo eléctrico» una sinterización en la que el o los materiales que se desea densificar se someten a una presión uniaxial en una matriz, exactamente de la misma forma que en una sinterización con carga uniaxial, pero en la que la matriz, que está formada por un material eléctricamente conductor, típicamente grafito, es atravesada por una corriente eléctrica de gran intensidad.

Como resultado, la sinterización en campo eléctrico permite densificar en tiempos muy cortos materiales altamente refractarios, tales como las cerámicas y los materiales compuestos de cerámica-metal.

En el marco de la invención, es preferente realizar la sinterización mediante la técnica conocida como SPS (sinterización asistida por corriente de plasma pulsada o «*Spark Plasma Sintering*»), FAST (técnica de sinterización por campo activado o «*Field Activated Sintering Technique*») y PECS (sinterización por corriente eléctrica pulsada o «*Pulsed Electric Current Sintering*»), y en la cual el campo eléctrico utilizado es un campo pulsado.

Sin embargo, también es posible llevar a cabo la sinterización utilizando una técnica de sinterización en la que el

campo eléctrico que se aplica a la matriz sea distinto de un campo pulsado, por ejemplo, un campo alterno.

En el marco de la invención, los primer y segundo materiales de electrodo se eligen preferentemente entre las cerámicas que tienen conducción electrónica y, mejor aún, conducción mixta electrónica/iónica, mientras que el material de electrolito se elige preferentemente entre las cerámicas que tienen una conducción exclusivamente iónica.

Así pues, estos materiales pueden ser concretamente:

10 - para el electrodo destinado a servir de electrodo positivo en la celda electroquímica elemental: un óxido de estructura de perovskita a base de lantano tal como un manganita de lantano de fórmula $La_{1-x}A_xMnO_3$, en la que A representa estroncio, calcio o hierro, por ejemplo, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (en donde x se encuentra típicamente entre 0,2 y 0,3), denotado LSM, una ferrita de lantano de fórmula $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ como, por ejemplo, $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$, denotada LSF, un cobaltita de lantano de fórmula $La_{1-x}A_xCoO_3$ en la que A representa estroncio o bario como, por ejemplo $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_3$, denotada LSCO, o una cobaltomanganita de fórmula $LaMn_{1-x}Co_xO_3$; o bien un niquelato o cuprato de fórmula $A_2MO_{4+\delta}$ en la que A representa lantano, praseodimio o neodimio, mientras que M representa níquel o cobre; o bien incluso $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}CO_yO_3$, denotado LSCF;

20 - para el electrodo destinado a servir de electrodo negativo en la celda electroquímica elemental: un cermet de metal/óxido tal como un cermet de níquel y de circonio dopado con óxido de itrio, denotado NiO-YSZ, un cermet de níquel y óxido de cerio dopado con gadolinio, denotado NiO-CGO, un cermet de níquel y óxido de cerio dopado con samario, denotado NiO-SDC, un cermet de cobre y circonio dopado con óxido de itrio o un cermet de cobre y óxido de cerio dopado con óxido de itrio; o bien un compuesto a base de óxido de cerio como, por ejemplo, CGO-YSZ-Cu; un titanato tal como, por ejemplo, $La_4Sr_{n-4}Ti_nO_{3n+2}$; o incluso una cromita de lantano tal como, por ejemplo, $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Mn_yO_3$, denotada LSCM, o $La_{1-x-y}Ce_xSr_yCr_{1-z}Mn_zO_3$; y

30 - para el electrolito, por ejemplo para la SOFC o el EAT: una mezcla de óxidos de tipo $MO_2 \cdot M'O_3$, donde M representa circonio o cerio, mientras que M' representa itrio o escandio o un elemento del grupo de los lantánidos tal como, por ejemplo, una circonia dopada con óxido de itrio, denotada YSZ ($ZrO_2 + 4-10\%$ molar de Y_2O_3); un óxido de cerio de fórmula $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$, en la que M representa samario, gadolinio o itrio tal como, por ejemplo, óxido de cerio dopado con gadolinio $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$, denotado CGO; un óxido de estructura de perovskita a base de $LaGaO_3$, en el que el lantano puede estar parcialmente sustituido por estroncio, calcio o bario mientras que galio puede estar parcialmente sustituido por magnesio y/o cobalto o hierro tal como, por ejemplo, el galato de lantano $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta}$, denotado LSGM; o incluso una apatita de fórmula $La_{10-x}A_x(Si_{1-y}B_yO_4)_6O_{2\pm\delta}$, en la que A representa estroncio, calcio, bario, etc., mientras que B representa aluminio, germanio, magnesio, etc.

Entre los materiales antes mencionados, se prefiere en particular el uso de LSM para el electrodo destinado a servir de electrodo positivo en la celda electroquímica elemental, de NiO-YSZ o NiO-CGO para el electrodo destinado a servir de electrodo negativo en la celda electroquímica elemental, y de YSZ para el electrolito.

En la medida en que es deseable que, después de la sinterización, los electrodos presenten cierta porosidad, mientras que el electrolito por el contrario debe ser tan denso como sea posible, los polvos de los primer y segundo materiales de electrodo utilizados en la etapa a) pueden contener ventajosamente uno o más agentes formadores de poros que se descompongan térmicamente, por ejemplo del tipo de fécula de patata o almidón de maíz, de arroz o de trigo, los cuales, al perder su integridad estructural en la etapa b), permitirán ajustar el grado de porosidad de los electrodos en función de las condiciones (temperatura, presión, duración, etc.) en las que se realice la etapa b).

De acuerdo con la invención, la estructura realizada en la etapa a) puede comprender además dos capas de un material de interconexión que se reparten a cada lado de las capas de polvos de los primer y segundo materiales de electrodo. Este material de interconexión, que puede ser en particular una aleación de metal tal como, por ejemplo, una aleación a base de hierro y de cromo o a base de níquel y de cromo, o una cerámica tal como, por ejemplo, una cromita de lantano, se puede presentar en forma de polvo y puede ser densificada en la etapa b) conjuntamente con los primer y segundo materiales de electrodo y con el material de electrolito.

Esto conduce a la obtención, después de la etapa b), lo que se denomina convencionalmente una SRU (unidad individual de repetición o «Single Repeat Unit»), es decir, una unidad que comprende una celda electroquímica elemental intercalada entre dos elementos de interconexión realizados de forma integral con esta celda, lo que permite reducir el número de operaciones necesarias para ensamblar la celda electroquímica elemental con los elementos de interconexión, e incluso para fabricar estos elementos de interconexión.

El procedimiento de la invención se puede utilizar para fabricar solamente una celda electroquímica elemental o solamente una SRU al mismo tiempo.

Sin embargo, y esta es una de las principales ventajas de este procedimiento, esto también se puede aprovechar para fabricar simultáneamente varias celdas electroquímicas elementales o varias unidades SRU, en cuyo caso la etapa a) comprende preferentemente la realización de una pluralidad de estructuras, tales como se han definido

anteriormente, que se apilan unas sobre las otras al tiempo que se separan entre sí por medio de un elemento de separación cuya naturaleza se elige en función del producto final deseado.

5 Por lo tanto, por ejemplo, en el caso de que se desee fabricar simultáneamente una pluralidad de celdas electroquímicas elementales o SRU que estén destinadas a ser utilizadas de forma independiente las unas de las otras después de la fabricación de las mismas, entonces el elemento de separación es preferentemente una capa de un material que permita la separación de estas celdas o unidades SRU después de la etapa b), tal como, com ejemplo, una hoja de grafito cuyos dos lados estén recubiertos ventajosamente por una barrera frente a la difusión del carbono con el fin de evitar que el carbono difunda, durante la etapa b), hacia las celdas electroquímicas elementales o SRU desde la hoja de grafito.

15 Las hojas de grafito que se pueden usar son, por ejemplo, las hojas de grafito flexibles comercializadas por el grupo Carbone Lorraine con la referencia Papyex™ y que se utilizan convencionalmente para forrar las matrices utilizadas en las técnicas de sinterización en campo eléctrico, mientras que la barrera frente a la difusión del carbono puede ser, por ejemplo, nitruro de boro.

20 Por otro lado, en el caso de que se desee fabricar simultáneamente una pluralidad de unidades SUR que estén destinadas a ser utilizadas en un mismo sistema electroquímico después de su fabricación, entonces el elemento de separación es preferentemente una capa de un material de interconexión tal como se definió previamente, que permite, aquí también, reducir el número de operaciones necesarias para la conexión de las SRU entre sí, e incluso para fabricar los elementos de interconexión destinados a ser utilizados como componentes de estas unidades SRU.

En todo caso, la etapa b) se mantiene inalterada.

25 De acuerdo con la invención, es preferente que los grosores de los electrodos y del electrolito de la o de cada celda electroquímica elemental sean los siguientes:

30 - en el caso en el que esté previsto que uno de los electrodos actúe como soporte mecánico de la o de las celdas electroquímicas elementales: entre 300 μm y 1 mm para el electrodo de soporte, entre 5 y 50 μm para el electrolito y entre 20 y 100 μm y, mejor aún, entre 40 y 60 μm, para el otro electrodo; y

35 - en el caso en el que esté previsto que el electrolito actúe como soporte mecánico de la o de las celdas electroquímicas elementales: entre 100 μm y 300 μm para el electrolito de soporte, entre 20 y 100 μm y, mejor aún, entre 40 y 60 μm, para el cada uno de los electrodos.

Por consiguiente, los grosores de las capas de polvos que forman la estructura en la etapa a) se eligen preferentemente de manera que se obtengan tales grosores teniendo en cuenta una posible tendencia de estas capas de polvos a contraerse durante la sinterización en la etapa b).

40 En el marco de la invención, la o las celdas electroquímicas elementales tienen, preferentemente, una geometría plana, y esta geometría conduce generalmente a unos sistemas electroquímicos con mejores prestaciones, en particular en términos de potencia específica, en comparación con la geometría tubular.

45 Sin embargo, es evidente que el procedimiento de la invención se puede aplicar igualmente a la fabricación de celdas electroquímicas elementales que tengan una geometría tubular.

Además, la o las celdas electroquímicas elementales son, preferentemente, celdas de sistemas electroquímicos productores de energía o de hidrógeno y, en particular, SOFC o EAT.

50 Además de las ventajas ya mencionadas, el procedimiento de acuerdo con la invención tiene la ventaja de ofrecer la posibilidad de fabricar celdas electroquímicas que cubran una amplia gama de dimensiones, pudiendo tener, en particular, una superficie comprendida entre unos pocos milímetros cuadrados y más de cien centímetros cuadrados, por ejemplo 150 cm², así como una amplia gama de composiciones.

55 Además, en la medida en que esto conduce a la obtención de celdas electroquímicas elementales en las que los electrodos y los electrolitos presentan microestructuras de grano más fino que las de los electrodos y electrolitos obtenidos con la técnica anterior (hecho que debería traducirse, en particular, en la mejora de la conductividad iónica y de las propiedades mecánicas de los electrolitos, lo que permite por consiguiente reducir el grosor de estos electrolitos), el procedimiento de la invención también permite prever un aumento significativo de las prestaciones de los sistemas electroquímicos fabricados a partir de estas celdas. La reducción del tamaño de grano es una consecuencia del tiempo de sinterización muy corto (del orden de unos pocos minutos para obtener un material denso) en comparación con otros procedimientos de fabricación que se encuentran con frecuencia en la bibliografía.

65 Otras características y ventajas de la invención resultarán evidentes a partir de la descripción siguiente, que se refiere a un ejemplo de realización del procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de celdas electroquímicas elementales que se pueden utilizar como elementos constitutivos de SOFC o EAT, y que se refiere a

las figuras adjuntas.

Evidentemente, el resto de la descripción se da únicamente a título ilustrativo del objeto de la invención y no constituye en modo alguno una limitación de este objeto.

5

Breve descripción de las figuras

La figura 1, ya descrita, es una ilustración esquemática del principio de funcionamiento de una celda elemental de una SOFC.

10

La figura 2, ya descrita, es una ilustración esquemática del principio de funcionamiento de una celda elemental de un EAT.

15

La figura 3 es una fotografía de una celda electroquímica elemental fabricada mediante el procedimiento de la invención, que muestra una vista desde arriba de esta celda.

20

Las figuras 4A y 4B son fotografías tomadas con un microscopio electrónico de barrido de secciones pulidas de una celda electroquímica elemental fabricada usando el procedimiento de la invención, de composición LSM/YSZ/NiO-CGO, que muestran, respectivamente, la unión entre las capas de LSM y de YSZ (figura 4A) y la unión entre las capas de YSZ y NiO-CGO (figura 4B).

25

Las figuras 5A y 5B son fotografías tomadas con un microscopio electrónico de barrido de secciones pulidas de una celda electroquímica elemental fabricada usando el procedimiento de la invención, de composición LSM/YSZ/NiO-YSZ, que muestran, respectivamente, la unión entre las capas de LSM y de YSZ (figura 5A) y la unión entre las capas de YSZ y NiO-YSZ (figura 5B).

30

Las figuras 6A, 6B y 6C son los espectros obtenidos por espectrometría de energía dispersiva de fotones de rayos X para las capas de LSM (figura 6A), de YSZ (figura 6B) y de NiO-CGO (figura 6C) de la celda electroquímica elemental, cuyas secciones se muestran en las figuras 4A y 4B.

35

Exposición detallada de una realización particular

Se realizó una serie de celdas electroquímicas elementales planas mediante el procedimiento según la invención.

40

Estas celdas miden 8 mm de diámetro y están formadas cada una de ellas por un apilamiento que comprende sucesivamente:

45

- una capa de LSM, de unos 50 μm de grosor, como primer material de electrodo;
- una capa de YSZ, de unos 150 μm de grosor, como material de electrolito; y
- una capa de NiO-YSZ o NiO-CGO, de unos 50 μm de grosor, como segundo material de electrodo.

50

Cada celda se realizó mediante el depósito en un granulador de grafito de 8 mm de diámetro interior, previamente forrado por una lámina de grafito (Papyex™) recubierta con nitruro de boro, de una capa de polvo de LSM (correspondiente a 0,0097 g de polvo para una porosidad del 40 % después de la sinterización), luego una capa de polvo de YSZ (correspondiente a 0,0433 g de polvo para una porosidad del 40 % después de la sinterización) y finalmente una capa de polvo de NiO-YSZ (correspondiente a 0,0099 g de polvo para una porosidad del 40 % después de la sinterización) o NiO-CGO (correspondiente a 0,0104 g de polvo para una porosidad del 40 % después de la sinterización), y sometiendo a continuación la estructura formada de esta manera a una sinterización en campo eléctrico pulsado usando un aparato de SPS de la marca Sumitomo, modelo 2080 Dr Sinter.

55

Esta sinterización se llevó a cabo en las siguientes condiciones:

60

- campo eléctrico: uso de secuencias de impulsos de 8 impulsos (o pulsos) de una duración de 3,3 ms, separados entre sí por 2 períodos de 3,3 ms sin corriente;

65

- temperatura: aumento de la temperatura de 300 a 600 °C en 3 minutos, a continuación aumento de la temperatura de 600 a 1200 °C en 14 minutos, después mantenimiento de la temperatura a 1200 °C durante 5 minutos, seguido de un enfriamiento lento debido a la inercia térmica del sistema;

- presión: aumento de la presión de 0 a 25 MPa en 3 minutos y, a continuación, mantenimiento de la presión a 25

MPa durante 19 minutos, antes de la liberación de la presión.

Después de la sinterización, las celdas electroquímicas elementales así obtenidas se sometieron a exámenes de microscopio y a análisis elementales por espectrometría de energía dispersiva de fotones de rayos X (o EDS, «*Energie Dispersive X-ray Spectrometry*»).

Como se muestra en la figura 3, que es una fotografía de una celda electroquímica elemental, vista desde arriba, esta celda está completamente integrada desde un punto de vista mecánico.

10 Asimismo, como se muestra en las figuras 4A, 4B, 5A y 5B, que corresponden a las fotografías tomadas mediante MEB de secciones pulidas de dos celdas, una de composición LSM/YSZ/NiO-CGO (figuras 4A y 4B) y la otra de composición LSM/YSZ/NiO-YSZ (figuras 5A y 5B), las celdas electroquímicas elementales obtenidas mediante el procedimiento de la invención presentan una buena densidad y están formadas por un apilamiento compacto de capas que se han adherido bien las unas a las otras bajo el efecto de la sinterización.

15 De hecho, no se observa prácticamente ningún defecto de adherencia y las interfases entre las capas presentan un corte limpio sin ninguna delaminación. Las interfases son irregulares. Sin embargo, este punto no resulta crítico para el buen funcionamiento de una celda electroquímica elemental.

20 Por último, como se muestra en las figuras 6A a 6C, y en las figuras 7A a 7C, las capas formadas tienen de hecho la composición esperada.

25 Así pues, los espectros EDS representados en las figuras 6A y 6B indican una composición conforme a la composición deseada para una capa de LSM; las representadas en las figuras 7A y 7B indican una composición conforme a la composición deseada para una capa de YSZ; el espectro representado en la figura 6C indica una composición conforme a la composición deseada para una capa de NiO-CGO, mientras que el espectro mostrado en la figura 7C indica una composición conforme a la composición deseada para una capa de NiO-YSZ.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de fabricación de al menos una celda electroquímica elemental que comprende un primer y un segundo electrodos entre los cuales está intercalado un electrolito, presentándose en forma de capas dichos primer y segundo electrodos y dicho electrolito, estando dicho procedimiento caracterizado porque comprende:
- 10 a) la realización de al menos una estructura que comprende una capa de un polvo de un primer material de electrodo y una capa de un polvo de un segundo material de electrodo entre las cuales está intercalada una capa de un polvo de un material de electrolito; y
- 15 b) la sinterización simultánea de todas las capas de polvos mediante una sinterización en campo eléctrico.
- 20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el campo eléctrico es un campo eléctrico pulsante.
- 25 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado porque los primer y segundo materiales de electrodo se seleccionan entre las cerámicas de conducción electrónica o de conducción mixta electrónica/iónica.
- 30 4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material de electrolito se selecciona entre las cerámicas de conducción exclusivamente iónica.
- 35 5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los polvos de los primer y segundo materiales de electrodo comprenden uno o más agentes formadores de poros susceptibles de descomposición térmica.
- 40 6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la estructura realizada en la etapa a) comprende además dos capas de un material de interconexión que están repartidas a cada lado de las capas de polvos de los primer y segundo materiales de electrodo.
- 45 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque el material de interconexión se selecciona entre las aleaciones metálicas y las cerámicas.
- 50 8. Procedimiento de la reivindicación 6 o la reivindicación 7, caracterizado porque el material de interconexión se utiliza en forma de polvo.
- 55 9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa a) comprende la realización de una pluralidad de estructuras tales como las definidas anteriormente, que están superpuestas las unas sobre las otras y separadas entre sí por un elemento de separación, quedando inalterada la etapa b).
- 60 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque el elemento de separación es una lámina de grafito recubierta por ambas caras por una barrera frente a la difusión del carbono.
- 65 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque el elemento de separación es una capa de material de interconexión.
- 70 12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la o las celdas electroquímicas elementales son de geometría plana.
- 75 13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la o las celdas electroquímicas elementales son celdas de sistemas electroquímicos productores de energía o de hidrógeno.
- 80 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque los sistemas electroquímicos productores de energía o de hidrógeno son pilas de combustible de óxido sólido o electrolizadores de alta temperatura.

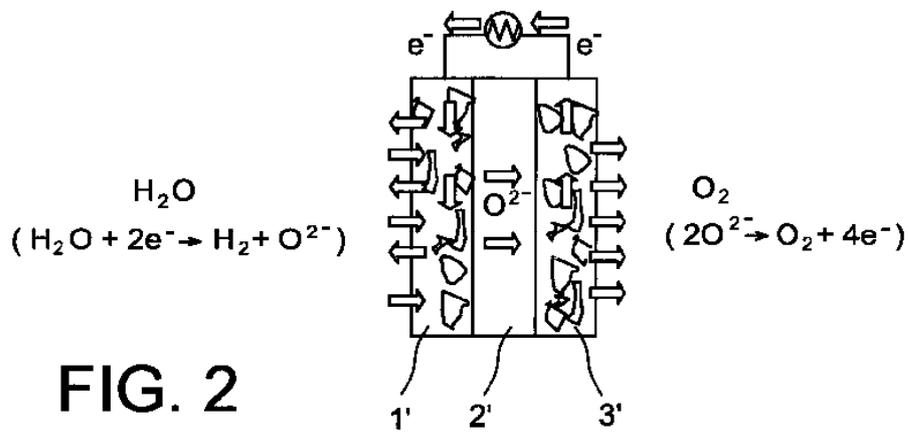
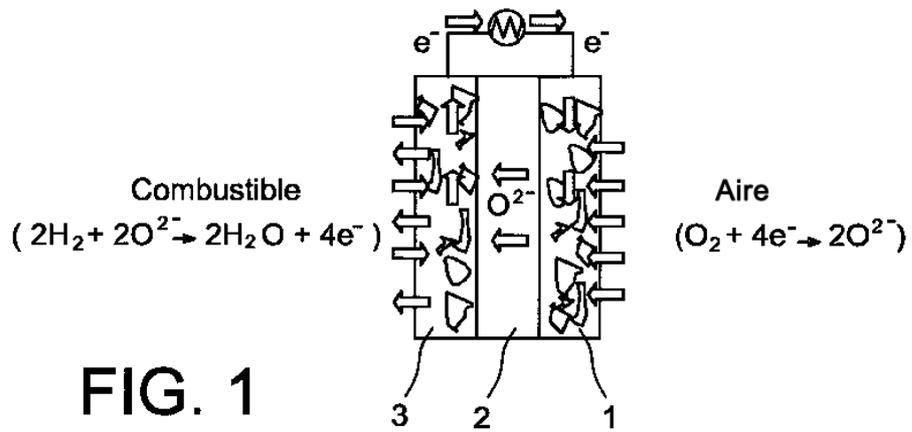
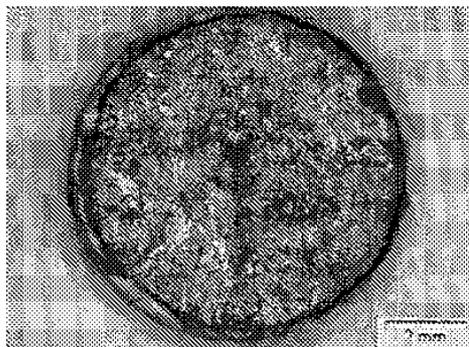


FIG. 3



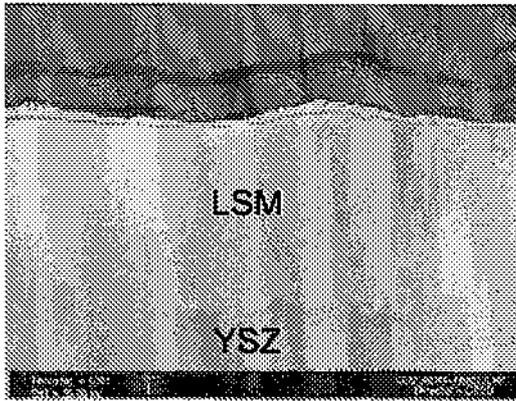


FIG. 4A

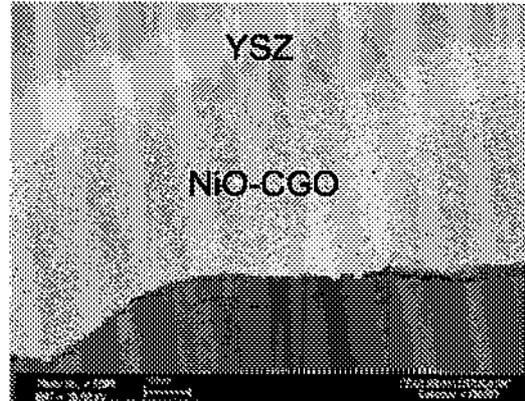


FIG. 4B

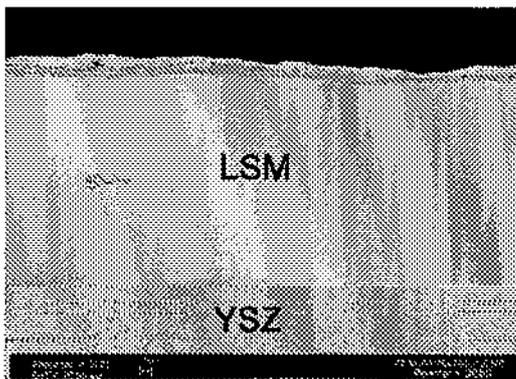


FIG. 5A

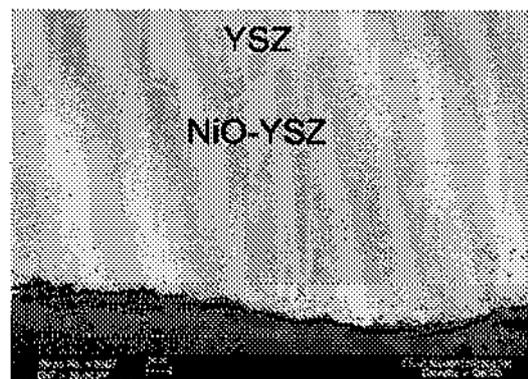


FIG. 5B

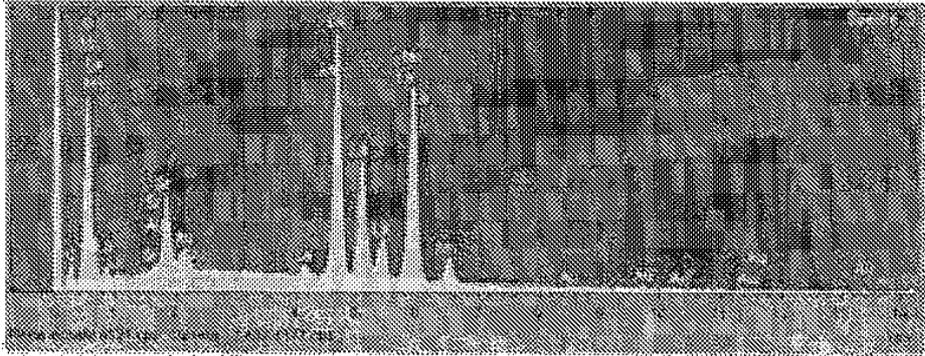


FIG. 6A

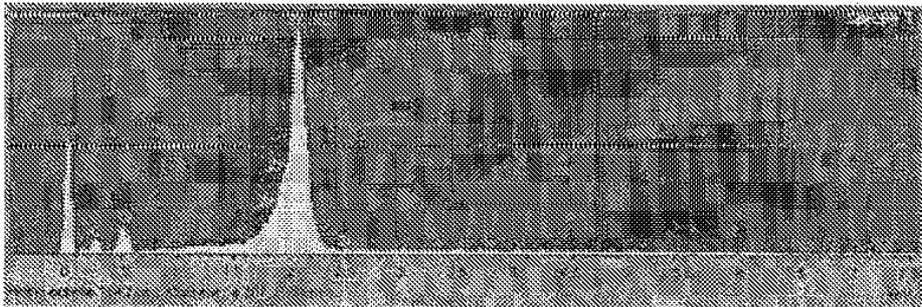


FIG. 6B

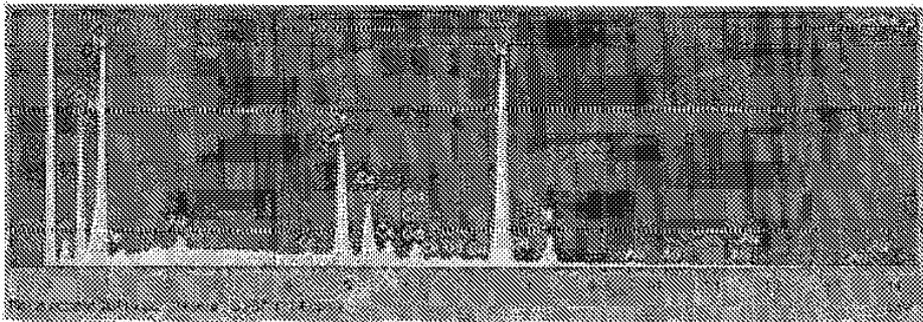


FIG. 6C

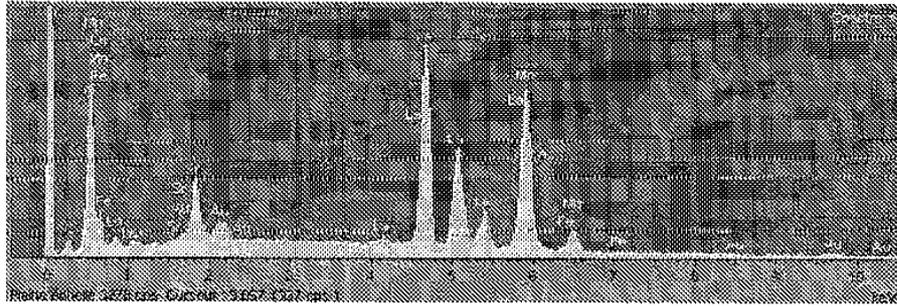


FIG. 7A

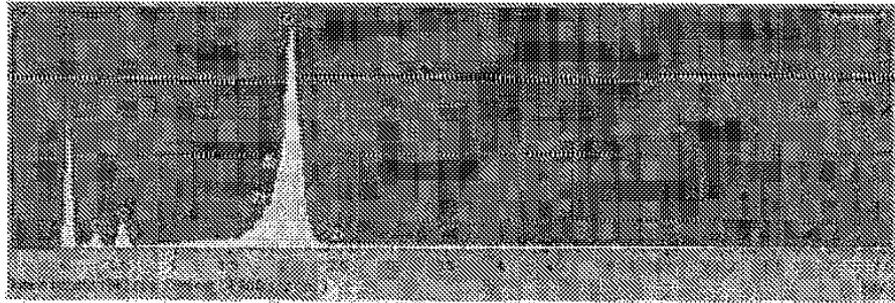


FIG. 7B

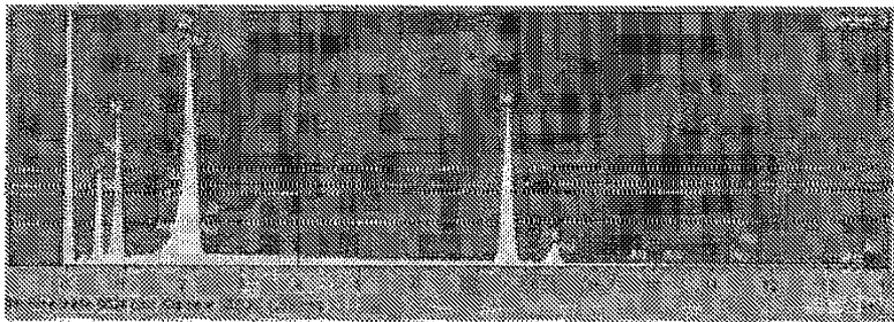


FIG. 7C