

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 990**

51 Int. Cl.:

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 8/12 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

C25B 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2010 E 10735020 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.12.2014 EP 2462644**

54 Título: **Celda electroquímica con soporte metálico y su procedimiento de fabricación**

30 Prioridad:

03.08.2009 FR 0955461

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

23.03.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LAUCOURNET, RICHARD y
DELAHAYE, THIBAUD**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 531 990 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

Celda electroquímica con soporte metálico y su procedimiento de fabricación

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a una celda electroquímica con soporte metálico ("MSC" o "Metal-Supported Cell" en inglés).

10 La invención se refiere además a un procedimiento de fabricación de una celda electroquímica con soporte metálico.
El campo técnico de la invención puede definirse de manera general como el de las nuevas tecnologías de la energía que tienen como objetivo concretamente reducir las emisiones de gases de efecto invernadero o promover las fuentes de energía limpias y renovables.

15 El campo técnico de la invención puede definirse, más particularmente, como el de las celdas electroquímicas, y más precisamente de las celdas electroquímicas con soporte metálico destinadas a aplicaciones a altas temperaturas, generalmente de 600°C a 900°C. Estas celdas electroquímicas pueden ser celdas para electrolizador de vapor de agua a alta temperatura ("EAT" o "HTE" en inglés) para la producción masiva de hidrógeno, o bien celdas de tipo pila de combustible de alta temperatura ("SOFC" o "Solid Oxide Fuel Cell" en inglés) que se alimentan
20 con hidrógeno o diversos combustibles naturales tales como el gas natural o los gases procedentes de la biomasa.

En el campo de la producción de hidrógeno, los primeros sectores contemplados son los del reformado y la gasificación (hidrogenación) de combustibles primarios carbonados tales como el carbón y los hidrocarburos pesados, y la petroquímica tradicional. Se trata de sectores de producción a gran escala.

25 Los segundos sectores contemplados son los que se inscriben en una perspectiva de desarrollo de hidrógeno como fuente de energía, en particular con aplicaciones en el campo denominado estacionario a través del desarrollo de sistemas que funcionan en cogeneración implantados concretamente en viviendas colectivas. Además, en el campo de la SOFC, la tecnología denominada estacionaria también puede permitir el funcionamiento con gas natural/gas ciudad o con gas proveniente de otras fuentes (biogás procedente de descargas o de lodos de depuradoras, gas procedente de la biomasa, etc.) de un sistema de cogeneración, que presenta un alto rendimiento global, que puede
30 superar el 70%.

Estado de la técnica anterior

35 Las solicitudes de patente EP 1806805, EP 1850412, EP 1793444 y US 2007/0269701 dan a conocer pilas de combustible SOFC que comprenden un soporte metálico poroso.

40 La primera generación de celdas de electrolizador de alta temperatura o de pilas de combustible de alta temperatura comprendía un soporte formado por el electrolito y por tanto se denominó celda con soporte electrolítico ("ESC" o "Electrolyte-Supported Cell" en inglés). Una celda con soporte electrolítico de este tipo se representa en la figura 1: el electrodo (1) de oxígeno O₂ y el electrodo (2) de hidrógeno o de agua están dispuestos a ambos lados del electrolito grueso que constituye el soporte (3) mecánico.

45 La segunda generación de celdas de electrolizador de alta temperatura o de pilas de combustible de alta temperatura comprendía un soporte formado por un electrodo y por tanto se denominó celda con soporte anódico ("ASC" o "Anode-Supported Cell" en inglés) en la terminología "SOFC" o celdas con soporte catódico ("CSC" o "Cathode-Supported Cell" en inglés) en la terminología "EAT". Una celda con soporte de electrodo "ASC" o "CSC" de este tipo se representa en la figura 2: el electrolito (3) y el electrodo (1) de oxígeno están dispuestos sobre el
50 electrodo (2) grueso de hidrógeno o de agua que sirve de soporte mecánico.

La tercera generación de celdas de electrolizador de alta temperatura o de pilas de combustible de alta temperatura, que resulta más interesante de manera más particular en el presente documento, comprende un soporte metálico poroso y, por tanto, se denomina celda con soporte metálico ("MSC"). Una celda con soporte metálico de este tipo
55 puede presentarse según dos configuraciones que se representan respectivamente en las figuras 3A y 3B según que el electrodo que está colocado en contacto con el soporte metálico poroso sea o bien el electrodo (2) de hidrógeno o de agua (figura 3A) o bien el electrodo de oxígeno también denominado electrodo (1) de aire (figura 3B). Ha de observarse que las dimensiones (grosos) mencionados en la figura 3B sólo se facilitan a modo de ejemplo. Las celdas con soporte metálico representadas en las figuras 3A y 3B comprenden cuatro capas (de las cuales una
60 capa metálica y tres capas de cerámica), a saber:

- el soporte (4) metálico poroso, generalmente con un grosor de algunos mm, incluso inferior a 1 mm que garantiza:

- el soporte mecánico de la celda gracias a sus propiedades mecánicas y a su grosor,
- la distribución de los gases, gracias a su porosidad, hasta el electrodo en vista de las reacciones electroquímicas,

65

- la captación o la distribución de la corriente gracias a su naturaleza metálica conductora electrónica;

5 - el electrodo (2) de H_2/H_2O que es el ánodo en modo SOFC, y el cátodo en modo EAT. Gracias al soporte (4) metálico este electrodo puede hacerse más delgado, por ejemplo con un grosor de 40 a 100 μm , su resistencia a los ciclos redox es así mejor y su coste es menos elevado;

10 - el electrolito (3), conductor iónico para los iones O_2^- . El electrolito (3) puede hacerse más delgado, por ejemplo con un grosor inferior a 50 μm , por ejemplo, de 10 a 30 μm , su temperatura de funcionamiento puede reducirse así;

- el electrodo de O_2 también denominado electrodo (1) de aire que es el cátodo en modo SOFC, y el ánodo en modo EAT. Este electrodo (1) presenta un grosor normalmente comprendido entre 40 y 80 μm .

15 En una estructura tipo de una celda electroquímica con soporte metálico, el soporte metálico puede tener un grosor de algunos mm, el electrodo de hidrógeno un grosor de 40 a 100 μm , el electrolito un grosor de 10 a 30 μm , y el electrodo de aire un grosor de 40 a 80 μm .

20 El concepto de celda "con soporte metálico" ("MSC") que usa un soporte mecánico de metal sobre el que se deposita la celda electroquímica de pequeño grosor es así susceptible de aportar numerosas ventajas con respecto a generaciones anteriores de celdas de tipo "soporte electrolítico" o "soporte de electrodo".

25 Las cantidades de materias cerámicas, las más costosas, se reducen en efecto al máximo y los rendimientos son más elevados puesto que el grosor del electrolito, el componente más resistivo, es pequeño y generalmente inferior a 50 μm .

Al ser más fino el electrodo de hidrógeno que en las celdas con soporte de electrodo, es menos sensible a la degradación por ciclos "redox".

30 El soporte metálico, muy buen conductor térmico y eléctrico, evita cualquier desviación de temperatura en los ejes X-Y de la celda y también garantiza una buena captación de corriente.

La resistencia a los ciclos térmicos también se mejora por la buena resistencia mecánica y la buena distribución de temperatura debido a una pequeña inercia térmica. El soporte mecánico es muy fácil de soldar o conectar a los interconectores para realizar apilamientos.

35 El uso de un soporte metálico, además de los beneficios técnicos esperados y expuestos anteriormente, aporta además una ventaja económica importante. Un cálculo técnico-económico [1] concluye que puede concebirse un módulo de 37 $\$/kWe$ con este concepto de celda y procedimientos de elaboración de bajo coste.

40 Además, debido a la temperatura de funcionamiento pretendida, a saber de 600-750°C, las restricciones que afectan a los materiales de interconexión y la estanqueidad de los sistemas futuros que utilicen este tipo de celdas podrán aligerarse, y en consecuencia los costes de estos sistemas también disminuirán.

45 Con el fin de respetar la viabilidad económica de este tipo de celda con soporte metálico, los procedimientos de elaboración usados deben presentar pequeños costes de inversión y de funcionamiento, y deben permitir el aumento de escala de las celdas durante su futura industrialización. Uno de los principales retos de la celda con "soporte metálico" es el de efectuar la deposición de las capas de cerámica sobre el sustrato metálico usando un procedimiento que no modifique la microestructura del sustrato metálico.

50 Algunos equipos en todo el mundo han comenzado a desarrollar celdas "SOFC" de tercera generación de tipo "con soporte metálico".

55 No obstante a día de hoy, pocos trabajos se refieren al uso de las celdas con soporte metálico en modo "EAT". Sólo el proyecto europeo H_2/H_2 menciona trabajos de evaluación en EAT de celdas de tipo "con soporte metálico" [2].

Los documentos [3] y [4] hacen mención del uso de una técnica de proyección de plasma a vacío para depositar los componentes de la celda sobre un soporte metálico poroso hecho a base de una aleación a base de cromo.

60 Las principales ventajas avanzadas para esta tecnología son la posibilidad de realizar las tres capas en una sola operación, sin sinterización y en condiciones atmosféricas no oxidantes que protegen el soporte metálico de cualquier oxidación.

No obstante, es necesario un gran recinto a vacío, lo que hace que este procedimiento sea difícilmente aplicable a una producción en masa, y también lo hace menos interesantes desde una perspectiva de reducción de los costes.

65

Este procedimiento también exige una optimización paramétrica consiguiente y compleja con el fin de garantizar las características microestructurales deseadas, concretamente el control de la porosidad, así como el respeto de la composición de los electrodos compuestos.

5 En la mayoría de los casos, puede observarse por otra parte la presencia de defectos microestructurales tales como fisuras y porosidades en el electrolito, y por tanto la aparición de tensiones que conducen a la rotura del electrolito durante el funcionamiento a temperatura elevada [5]. Además, es difícil preparar un electrolito de un grosor inferior a 50 μm y la presencia de porosidad residual penaliza enormemente la conductividad iónica extrínseca de este elemento y, por tanto, los rendimientos globales de la celda [6].

10 La reducción de los costes de este tipo de celda ha sido el objetivo del proyecto europeo CexiCell. Durante su elaboración, el ánodo de Ni-YSZ y el electrolito de YSZ se depositan, mediante proyección por plasma atmosférico (APS), que es una técnica más adaptada a la producción en masa [7], sobre un sustrato poroso de aleación metálica a base de Cr-Fe. El cátodo a base de LSCF se recubre sobre el electrolito y se sinteriza *in situ* durante el transcurso de la puesta en marcha de la celda.

15 Los trabajos realizados en este proyecto han demostrado la presencia de defectos a nivel de la superficie de contacto entre el material poroso metálico y el ánodo, penalizando así los rendimientos globales de la celda. También se observaron microfisuras en el electrolito [8]. Se realizaron optimizaciones que permitieron obtener las densidades de potencia de 500 mW/cm^2 a 800°C [9]. No obstante, los rendimientos de estas celdas SOFC disminuyen rápidamente, a saber alrededor del 130% / 1000 h tras tan sólo 24 horas de uso. Esta degradación es demasiado rápida para el transporte y aún más para las aplicaciones estacionarias. Se examinó el mecanismo de degradación y parece que la interdifusión entre los elementos de acero ferrítico del sustrato poroso y el níquel del ánodo desempeña un papel principal en la fuerte degradación observada a esta temperatura.

25 En los documentos [10], [11] y [12], el National Research Council of Canada también estudió el concepto de celda con soporte metálico "MSC", concretamente mediante el uso de procedimientos de proyección por plasma de suspensiones ("Suspension Plasma Spraying" o SPS en inglés), y deposición por láser pulsado ("Pulsed Laser Deposition" o PLD en inglés) para elaborar el electrolito denso. El procedimiento "PLD" permite la obtención de electrolitos densos de pequeño grosor, a saber por ejemplo de 20 μm , al contrario que la técnica "SPS".

30 No obstante, el procedimiento "PLD" presenta el inconveniente de necesitar una cámara a vacío, y la duración de deposición es poco compatible con una producción masiva de celdas. Además, el procedimiento de elaboración de la celda requiere en su globalidad varias etapas de tratamiento térmico que hacen que la celda no sea viable económicamente.

35 El instituto de investigación alemán Jülich también se interesó por la fabricación de celdas "MSC", concretamente con el procedimiento de proyección térmica denominado de plasma atmosférico "VPS" [13] para la deposición del ánodo y del electrolito sobre el soporte metálico. Los rendimientos medidos en las celdas muestran un envejecimiento rápido. La microestructura obtenida del ánodo de tipo cermet (NiO/YSZ) está lejos de presentar una densidad de líneas triples (sitios de reacción) necesaria para la obtención de rendimientos electroquímicos elevados.

40 En el documento [14], y con el fin de desarrollar celdas "MSC", el Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), utilizó en un primer momento un procedimiento basado en la cosinterización de películas delgadas de electrodo y de electrolito sobre un material poroso metálico comercial de acero inoxidable ferrítico sinterizado previamente, a 400°C bajo atmósfera reductora. En este caso, el ánodo (NiO/YSZ) y el electrolito (YSZ) se depositan usando técnicas denominadas por vía "húmeda" tales como la colada en banda o la pulverización. El cátodo de LSCF/Pt se aplica en forma de pasta y se sinteriza *in situ* durante el calentamiento de la celda. A continuación, tal como se describe en el documento [15], se procedió a una optimización del soporte metálico, y concretamente de su coeficiente de dilatación térmica ("CET") asociando a la base metálica (Fe30Cr), una cerámica ($\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$) de bajo CET con el fin de ajustar el CET global del sustrato metálico y de los materiales cerámicos al de los otros componentes de la celda. El procedimiento se descompuso en 4 etapas de ensamblaje de los componentes unos con otros integrando cada una un tratamiento térmico a temperaturas y condiciones atmosféricas diferentes haciendo extremadamente pesada la elaboración de la celda.

45 50 55 Las patentes [16], [17] y [18] procedentes de los trabajos de este laboratorio exponen un método de obtención de un electrolito denso mediante cosinterización con un electrodo de aire (LSM, LSC, LSCF, $\text{Sm}_x\text{Sr}_y\text{CoO}_3$,...). A continuación, este mismo laboratorio efectuó investigaciones sobre otro procedimiento de fabricación de una celda "MSC" con el fin de reducir el número de tratamientos térmicos de elaboración. Este procedimiento de fabricación [19] consiste en primer lugar en realizar la cosinterización a 1300°C en atmósfera reductora, de un material multicapa compuesto del soporte metálico con una capa de zirconia porosa, una capa de zirconia densa y una segunda capa de zirconia porosa. Después, se infiltran las dos capas porosas mediante precursores en disolución de Ni y de LSM, respectivamente, para el electrodo de H_2 y el electrodo de aire y se calcina la celda a 650°C para convertir los precursores en óxido. No obstante, en este procedimiento, si bien el número de etapas de tratamiento térmico es limitado, es necesario proceder a varios ciclos de infiltración, secado para lograr los contenidos deseados en Ni y LSM, lo que hace mucho más pesado el procedimiento. Además, las partículas de níquel procedentes de

este procedimiento presentan un tamaño muy pequeño comprendido entre 40 y 100 nm. Esta finura se traduce en funcionamiento mediante un envejecimiento rápido del ánodo debido a la coalescencia de las partículas y, por consiguiente, a una disminución rápida de los rendimientos electroquímicos [20]. Las celdas elaboradas mediante este procedimiento son tubulares y de pequeñas dimensiones con una longitud de 1 cm y un diámetro de 1 cm.

5 El Laboratoire Argonne también ha desarrollado celdas MSC mediante el uso de un procedimiento de cosinterización de los materiales [21]. El soporte metálico se realiza mediante colada en banda, después se depositan sucesivamente el ánodo y el electrolito sobre el soporte, efectuándose un secado tras cada etapa de deposición. A continuación se lleva el conjunto a 1300°C observando un protocolo que requiere varias atmósferas (oxidante, neutra y reductora), y se deposita el cátodo (LSCF) y se sinteriza *in situ* durante la puesta en marcha de la celda. El límite principal de este procedimiento es la pequeña dimensión de las celdas producidas, con un diámetro inferior a 15 mm, lo que conduce a una producción de energía unitaria muy pequeña para un espacio ocupado por unidad de superficie muy importante.

15 Otra posibilidad para evitar la alta temperatura de sinterización es seleccionar materiales apropiados que permitan una sinterización a más baja temperatura.

Esta estrategia la adoptó la sociedad Ceres Power, que puso a punto una técnica que usa un electrolito a base de ceria sustituida con gadolinio (CGO) en lugar de la zirconia itriada (YSZ). En efecto, aunque la temperatura de sinterización de la zirconia es de aproximadamente 1350°C, puede obtenerse un electrolito denso a base de ceria mediante deposición electrolítica, después sinterización a una temperatura de aproximadamente 1000°C mediante adiciones de dopantes tales como los cationes divalentes como Cu^{2+} , Ni^{2+} o Co^{2+} [22]. Esta sociedad demostró que era posible fabricar celdas SOFC con soporte metálico mediante esta técnica [23], [24].

25 El procedimiento propuesto consiste en depositar, por ejemplo, sobre un sustrato metálico poroso el cátodo (LSM, LSCF, GSC,...) y el electrolito (CGO) mediante serigrafía o colada en banda, después en sinterizar el conjunto bajo argón a 950°C, después en depositar el ánodo (NiO/CGO) y en sinterizar el conjunto a 1000°C bajo atmósfera reductora. No obstante, aunque la densificación del electrolito se vuelve interesante, debido al uso de CGO como material de electrolito, la temperatura de funcionamiento se reduce a 500-600°C para evitar el carácter conductor electrónico de CGO que aparece para temperaturas superiores. Esta baja temperatura de funcionamiento induce una corrosión menor del soporte metálico de la celda así como de los interconectores de la pila, pero los rendimientos de las celdas son, por consiguiente, bastante bajos [25], por ejemplo de aproximadamente 300 mW/cm² a 600°C bajo hidrógeno. Además, el procedimiento requiere varias etapas de tratamiento térmico en condiciones atmosféricas diferentes, neutras o reductoras.

35 Las sociedades DTU-Risoe y Topsoe Fuel Cell (TOFC) también han desarrollado celdas de tipo "con soporte metálico" [26] centrándose en el intervalo de temperaturas de funcionamiento de 600 a 750°C. Los componentes electroquímicos de la celda (electrodos y electrolito) se depositan por pulverización, serigrafía o chorro de tinta. No obstante, no se precisa la estrategia de consolidación térmica, ni siquiera las atmósferas puestas en práctica. El soporte metálico presenta cavidades y perforaciones para la alimentación de gas.

Por tanto existe la necesidad, con respecto al estudio anterior, de celdas electroquímicas con soporte metálico que puedan funcionar tanto en modo de pila de combustible como en modo de electrolizador, en un intervalo de temperaturas elevadas, generalmente de 600 a 1000°C y que presenten excelentes rendimientos electroquímicos.

45 Existe concretamente la necesidad de una celda de pila de combustible que presente los siguientes rendimientos electroquímicos:

50 - En modo de pila de combustible "SOFC": temperatura de funcionamiento de 700°C, potencia superior a 600 mW/cm².

- En modo de electrolizador a alta temperatura "EAT": temperatura de funcionamiento de 700°C, potencia superior a 1 W/cm².

55 Existe además la necesidad de una celda de este tipo que pueda presentar dimensiones significativas, por ejemplo superiores o iguales a 100 cm², que permitan su comercialización y su integración en sistemas de potencia.

60 Existe más particularmente la necesidad de una celda que, durante su funcionamiento, no presente los problemas encontrados frecuentemente con las celdas con soporte metálico clásicas tales como la difusión de cromo hacia el ánodo que provoca el envenenamiento del mismo, y la difusión de níquel hacia el soporte metálico con la aparición de fases austeníticas con gran coeficiente de dilatación térmica.

65 Existe también la necesidad de un procedimiento que permita preparar una celda que presente todas las propiedades enumeradas anteriormente, siendo este procedimiento sencillo, fiable, ventajoso desde un punto de vista económico, y garantizando concretamente el ensamblaje de componentes de naturalezas diferentes tales como los metales, las cerámicas y los cermets.

5 Existe más particularmente la necesidad de un procedimiento que permita evitar los problemas encontrados frecuentemente durante la elaboración de una celda con soporte metálico tales como la oxidación del metal, la reducción de las fases constitutivas del electrodo de aire, y la aparición de las fases parásitas provenientes de la reacción entre el material de electrodo de aire y el material de electrolito tal como zirconia estabilizada.

10 El objetivo de la presente invención es proporcionar una celda electroquímica con soporte metálico y un procedimiento de preparación de esta celda que respondan entre otras cosas a las necesidades enumeradas anteriormente.

15 El objetivo de la presente invención es además proporcionar una celda electroquímica con soporte metálico y un procedimiento de preparación de esta celda que no presente los inconvenientes, los defectos, las limitaciones y las desventajas de las celdas con soporte metálico y de los procedimientos de preparación de celdas con soporte metálico de la técnica anterior y que aporten una solución a los problemas presentados por las celdas y los procedimientos de preparación de celdas de la técnica anterior.

Exposición de la invención

20 Este objetivo, y todavía otros, se logran según la invención mediante una celda electroquímica con soporte metálico que comprende:

- un soporte de metal poroso que comprende una primera superficie principal y una segunda superficie principal;
- una capa porosa de adaptación termomecánica sobre dicha segunda superficie principal;
- una capa porosa, barrera a la difusión de cromo, sobre dicha capa porosa de adaptación termomecánica, siendo esta capa porosa, barrera a la difusión de cromo, de zirconia estabilizada y/o de ceria sustituida, y de un óxido mixto de estructura tipo espinela;
- una capa porosa de electrodo de hidrógeno sobre dicha capa porosa barrera a la difusión de cromo;
- una capa densa de electrolito sobre dicha capa porosa de electrodo de hidrógeno;
- una capa barrera de reacción, densa o porosa, sobre dicha capa densa de electrolito;
- una capa porosa de electrodo de oxígeno o de aire sobre dicha capa barrera de reacción.

40 Ventajosamente, la primera superficie principal y la segunda superficie principal pueden ser superficies planas y paralelas.

Ventajosamente, la primera superficie principal puede ser una superficie inferior y la segunda superficie principal puede ser una superficie superior, y las capas se apilan sucesivamente sobre la segunda superficie principal.

45 Generalmente, la porosidad del soporte de metal poroso y de las capas porosas puede ser del 20 al 70%, preferiblemente del 20 al 60% en volumen y la porosidad de la o de las capas densas tales como la capa de electrolito puede ser inferior al 6% en volumen.

50 Ventajosamente, la distancia entre la primera superficie principal y la segunda superficie principal del soporte de metal poroso, que puede definirse como el grosor del soporte de metal poroso, puede ser inferior o igual a 1 mm, preferiblemente puede ser de 200 μm a 1000 μm , todavía preferiblemente, puede ser de 400 μm a 500 μm .

55 Ventajosamente, el soporte de metal poroso es de un metal elegido de hierro, las aleaciones a base de hierro, cromo, las aleaciones a base de cromo, las aleaciones hierro-cromo, los aceros inoxidables, por ejemplo los aceros inoxidables formadores de cromo como el acero inoxidable de referencia K41X producido por ARCELOR MITTAL[®], níquel, las aleaciones a base de níquel, las aleaciones de níquel-cromo, las aleaciones que contienen cobalto, las aleaciones que contienen manganeso, las aleaciones que contienen aluminio.

60 Ventajosamente, la capa porosa de adaptación termomecánica puede ser de un metal, preferiblemente idéntico al metal del soporte de metal poroso, y de un conductor iónico tal como zirconia estabilizada y/o ceria sustituida.

Ventajosamente, la capa porosa de electrodo de hidrógeno puede ser de una mezcla de NiO y de zirconia estabilizada y/o de ceria sustituida.

65 Ventajosamente, la capa densa de electrolito puede ser de zirconia estabilizada.

Ventajosamente, la capa barrera de reacción puede ser de ceria sustituida.

Ventajosamente, la capa porosa de electrodo de oxígeno o de aire puede ser de ceria sustituida y de un material de electrodo de oxígeno o de aire.

5 La celda electroquímica con soporte metálico según la invención comprende una combinación específica de un soporte de metal y de capas específicas que no se ha descrito nunca en la técnica anterior.

La celda electroquímica según la invención responde a las necesidades mencionadas anteriormente y aporta una solución a los problemas de las celdas electroquímicas de la técnica anterior citados anteriormente.

10 Además, la celda electroquímica según la invención puede prepararse mediante un procedimiento sencillo, fiable y de coste poco elevado.

15 La invención se refiere, además, a un procedimiento de preparación de una celda electroquímica con soporte metálico y concretamente de una celda tal como se describió anteriormente.

Así, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de una celda electrolítica con soporte metálico que comprende:

20 - un soporte de metal poroso que comprende una primera superficie principal y una segunda superficie principal;

- una capa porosa de adaptación termomecánica sobre dicha segunda superficie principal;

25 - eventualmente, una capa porosa, barrera a la difusión de cromo, sobre dicha capa porosa de adaptación termomecánica;

- una capa porosa de electrodo de hidrógeno sobre dicha capa porosa barrera a la difusión de cromo;

30 - una capa densa de electrolito sobre dicha capa porosa de electrodo de hidrógeno;

- una capa barrera de reacción, densa o porosa, sobre dicha capa densa de electrolito;

- una capa porosa de electrodo de oxígeno o de aire sobre dicha capa barrera de reacción;

35 procedimiento en el que:

a) se prepara un soporte de metal poroso en bruto; después

40 b) se depositan sucesivamente en estado bruto sobre la segunda superficie principal del soporte de metal poroso en bruto:

- una capa porosa de adaptación termomecánica;

45 - eventualmente, una capa porosa, barrera a la difusión de cromo;

- una capa porosa de electrodo de hidrógeno;

- una capa densa de electrolito;

50 - una capa barrera de reacción, densa o porosa; y

- una capa porosa de electrodo de aire;

55 c) se procede a la sinterización simultánea, de una sola vez, del soporte de metal poroso en bruto, y de todas las capas en estado bruto depositadas.

Ventajosamente, la preparación del soporte de metal poroso y la deposición de las capas pueden efectuarse mediante un procedimiento elegido del prensado, el termoprensado, la colada en banda, la serigrafía, la pulverización y el recubrimiento por centrifugación.

60 Ventajosamente, la etapa de sinterización c) se realiza bajo una atmósfera controlada, por ejemplo una atmósfera muy débilmente oxidante.

Ventajosamente la etapa c) se realiza a una temperatura de 600 a 1600°C, preferiblemente de 800 a 1400°C.

65 Ventajosamente, la etapa de sinterización c) puede comprender una etapa de eliminación de aglutinante al aire,

después una etapa de sinterización propiamente dicha bajo una atmósfera controlada, por ejemplo una atmósfera muy débilmente oxidante.

5 Ventajosamente, en el procedimiento según la invención, la celda electroquímica con soporte metálico fabricada es una celda en la que la primera superficie principal y la segunda superficie principal pueden ser superficies planas y paralelas.

10 Ventajosamente, en el procedimiento según la invención, la celda electroquímica con soporte metálico fabricada es una celda en la que la primera superficie principal puede ser una superficie inferior y la segunda superficie principal puede ser una superficie superior, y las capas pueden apilarse sucesivamente sobre la segunda superficie principal.

15 Ventajosamente, en el procedimiento según la invención, la celda electroquímica con soporte metálico fabricada es una celda en la que la porosidad del soporte de metal poroso y de las capas porosas es del 20 al 70%, preferiblemente del 20 al 60% en volumen, y la porosidad de la o de las capas densas es inferior al 6% en volumen.

20 Ventajosamente, en el procedimiento según la invención, la celda electroquímica con soporte metálico fabricada es una celda en la que la distancia entre la primera superficie principal y la segunda superficie principal del soporte de metal poroso es inferior o igual a 1 mm, preferiblemente es de 200 a 1000 μm , todavía preferiblemente de 400 a 500 μm .

25 Ventajosamente, en el procedimiento según la invención, la celda electroquímica con soporte metálico fabricada es una celda en la que el soporte de metal poroso es de un metal elegido de hierro, las aleaciones a base de hierro, cromo, las aleaciones a base de cromo, las aleaciones hierro-cromo, los aceros inoxidables, por ejemplo los aceros inoxidables formadores de cromo, níquel, las aleaciones a base de níquel, las aleaciones níquel-cromo, las aleaciones que contienen cobalto, las aleaciones que contienen manganeso, las aleaciones que contienen aluminio.

30 Ventajosamente, en el procedimiento según la invención, la celda electroquímica con soporte metálico fabricada es una celda en la que la capa porosa de adaptación termomecánica es de un metal, preferiblemente idéntico al metal del soporte de metal poroso, y de un conductor iónico tal como zirconia estabilizada y/o ceria sustituida.

Ventajosamente, en el procedimiento según la invención, la celda electroquímica con soporte metálico fabricada es una celda en la que la capa porosa, barrera a la difusión de cromo, es de zirconia estabilizada y/o de ceria sustituida, y de un óxido mixto de estructura tipo espinela.

35 Ventajosamente, en el procedimiento según la invención, la celda electroquímica con soporte metálico fabricada es una celda en la que la capa porosa de electrodo de hidrógeno es de una mezcla de NiO, y de zirconia estabilizada y/o de ceria sustituida.

40 Ventajosamente, en el procedimiento según la invención, la celda electroquímica con soporte metálico fabricada es una celda en la que la capa densa de electrolito es de zirconia estabilizada.

Ventajosamente, en el procedimiento según la invención, la celda electroquímica con soporte metálico fabricada es una celda en la que la capa barrera de reacción es de ceria sustituida.

45 Ventajosamente, en el procedimiento según la invención, la celda electroquímica con soporte metálico fabricada es una celda en la que la capa porosa de electrodo de oxígeno o de aire es de ceria sustituida y de un material de electrodo de oxígeno o de aire.

50 El procedimiento de preparación de una celda electroquímica con soporte metálico según la invención comprende una combinación específica de etapas específicas que no se ha descrito nunca en la técnica anterior.

El procedimiento de preparación de una celda electroquímica según la invención responde a las necesidades mencionadas anteriormente y aporta una solución a los problemas de los procedimientos de preparación de celdas electroquímicas de la técnica anterior citados anteriormente.

55 El procedimiento según la invención se diferencia concretamente de los procedimientos de la técnica anterior en que comprende una sola etapa térmica final durante el transcurso de la cual se realiza la sinterización simultánea del soporte de metal poroso en bruto y de todas las capas en bruto depositadas. Esta etapa final de sinterización puede denominarse etapa de "cosinterización". Esta etapa de sinterización única permite el ensamblaje de una sola vez del soporte de metal poroso y de todas las capas depositadas.

En el procedimiento según la invención, no se efectúa la sinterización del soporte poroso y después de cada capa en bruto tras la deposición de cada una de estas capas.

65 El número total de etapas del procedimiento se reduce así considerablemente lo que conlleva una disminución del coste y de la duración del procedimiento y lo vuelve más sencillo y más fiable.

El procedimiento según la invención garantiza la deposición de las capas sobre el soporte metálico sin que se deteriore el soporte y concretamente sin que se modifique la microestructura de este soporte.

- 5 Asimismo, el procedimiento según la invención evita la aparición de defectos tales como fisuras y otros en las capas y concretamente en la capa de electrolito.

El procedimiento según la invención permite la preparación de celdas de tamaños significativos y puede ponerse en práctica fácilmente a gran escala para una producción en masa.

- 10 Otros efectos y ventajas de la invención se desprenderán mejor con la lectura de la siguiente descripción detallada, realizada con referencia a los dibujos adjuntos, en los que

Breve descripción de los dibujos

- 15 - La figura 1 es una vista esquemática en sección vertical de una celda de "EAT" o de "SOFC" con soporte electrolítico ("ESC");

- 20 - la figura 2 es una vista esquemática en sección vertical de una celda de "EAT" o de "SOFC" con soporte de electrodo (soporte anódico: "ASC" en denominación "SOFC" o soporte catódico: "CSC" en denominación "EAT");

- la figura 3A es una vista esquemática en sección vertical de una celda de "EAT" o de "SOFC" con soporte metálico ("MSC") en una primera configuración en la que el electrodo que se coloca en contacto con el soporte metálico poroso es el electrodo de hidrógeno o de agua;

- 25 - la figura 3B es una vista esquemática en sección vertical de una celda de "EAT" o de "SOFC" con soporte metálico ("MSC") en una segunda configuración en la que el electrodo que se coloca en contacto con el soporte metálico poroso es el electrodo de oxígeno;

- 30 - la figura 4 es una vista esquemática en sección vertical de una celda según la invención;

- la figura 5 es un gráfico que representa el comportamiento dilatómetro de un soporte poroso de acero K41X.

- 35 En las ordenadas se representa el desplazamiento (en %), y en las abscisas se representa la temperatura (en °C). Esta figura muestra que el coeficiente de dilatación térmica del soporte poroso entre 300°C y 800°C es de $11 \cdot 10^{-6}/K$.

- La figura 6 es un gráfico que representa el comportamiento dilatómetro de la zirconia DKKK de referencia comercial 10Sc1CeSZrO.

- 40 En las ordenadas se representa el desplazamiento (en %), y en las abscisas se representa la temperatura (en °C). Esta figura muestra que el coeficiente de dilatación térmica (CTE) de esta zirconia entre 300°C y 1000°C es de $10 \cdot 10^{-6}/K$.

- 45 - La figura 7 es un gráfico que representa el protocolo de sinterización de una celda según la invención, según el procedimiento según la invención.

50 En las ordenadas se representa la temperatura (en °C) a la izquierda, y la presión parcial de oxígeno (en atm) a la derecha. En las abscisas se representa el tiempo (horas). La curva A (en trazo continuo) ilustra la evolución de la temperatura en función del tiempo, y la curva B (en trazos discontinuos) ilustra la evolución de la presión parcial de oxígeno en función del tiempo.

Exposición detallada de modos de realización particulares

- 55 La siguiente descripción detallada se realiza más bien, por comodidad, con referencia a un procedimiento de preparación, de fabricación de una celda, preferiblemente de la celda según la invención.

Se precisa en primer lugar que el término poroso tal como se usa en el presente documento en relación con un material tal como un metal o una aleación metálica, significa que este material contiene poros o huecos.

- 60 En consecuencia, la densidad de este material poroso es inferior a la densidad teórica del material no poroso.

En el sentido de la invención, el soporte o una capa se considera en general como poroso cuando su densidad como mucho de aproximadamente el 92% de su densidad teórica.

- 65 Los poros pueden estar conectados o aislados pero en el sustrato metálico poroso así como en las otras capas porosas de la celda según la invención, la mayoría de los poros están conectados, en comunicación. Se habla

entonces de porosidad abierta.

Más precisamente, en el sentido de la invención, un soporte o una capa se considera en general como porosa, cuando su porosidad es del 20 al 70%, preferiblemente del 20 al 60% en volumen. Una capa tal como la capa de electrolito se considera en general como densa cuando su porosidad es inferior al 6% en volumen.

Además, en el presente documento, se emplean indistintamente los términos sustrato y soporte, refiriéndose el término soporte más bien al sustrato poroso integrado que va a integrarse en una SOFC o una EAT.

Finalmente en el presente documento, el término "metal" también cubre las aleaciones de metales.

La fabricación de una celda electroquímica según la invención comprende una primera etapa durante el transcurso de la cual se elabora el soporte de metal poroso "en bruto".

El sustrato, soporte metálico poroso final, tras la sinterización puede tener una sección principal en forma de polígono, por ejemplo una sección cuadrada o rectangular o bien una sección circular.

El sustrato tras la sinterización es generalmente un sustrato plano, planar, es decir que las superficies primera y segunda mencionadas anteriormente son generalmente planas, preferiblemente horizontales y paralelas y tienen, por ejemplo, una de las formas citadas anteriormente: de polígono, rectángulo, cuadrado o círculo, y que, además, el grosor del sustrato es pequeño con respecto a las dimensiones de dichas superficies primera y segunda. Todavía preferiblemente, dichas superficies primera y segunda son superficies horizontales y la primera superficie principal puede calificarse entonces como superficie inferior mientras que la segunda superficie principal puede calificarse entonces como superficie superior.

La distancia entre la primera superficie principal y la segunda superficie principal del soporte de metal poroso, que puede definirse como el grosor del soporte de metal poroso puede ser inferior o igual a 1 mm, preferiblemente puede ser de 200 a 1000 μm , todavía preferiblemente de 400 a 500 μm .

El sustrato tras la sinterización puede tener concretamente la forma de un disco, por ejemplo de un grosor de 200 μm a 2 mm y de un diámetro de 20 mm a 500 mm o la forma de un paralelepípedo rectangular o incluso la forma de un sustrato de sección cuadrada.

El sustrato tras la sinterización puede ser un sustrato de grande tamaño, a saber por ejemplo de 50 mm a 300 mm de diámetro o de lado, o un sustrato de pequeño tamaño, por ejemplo de 10 mm a 50 mm.

Los polvos metálicos introducidos en el molde pueden elegirse de los siguientes polvos de metales y de aleaciones metálicas: hierro, aleaciones a base de hierro, cromo, aleaciones a base de cromo, aleaciones hierro-cromo, aceros inoxidable, por ejemplo aceros inoxidable formadores de cromo como el acero inoxidable de referencia K41X producido por ARCELOR MITTAL®, níquel, aleaciones a base de níquel, aleaciones níquel-cromo, aleaciones que contienen cobalto, aleaciones que contienen manganeso, aleaciones que contienen aluminio.

Los polvos usados en el procedimiento según la invención pueden ser polvos comerciales o bien pueden prepararse mediante molienda o atomización de fragmentos macizos de metales o de aleaciones.

Los polvos de metales o de aleaciones usados en el procedimiento según la invención tienen generalmente una granulometría de 1 μm a 500 μm , preferiblemente de 1 μm a 100 μm .

Este soporte metálico poroso en bruto puede fabricarse concretamente mediante prensado, concretamente uniaxial, o bien mediante colada en banda.

Si el soporte metálico poroso tras la cosinterización comprende varias capas para proporcionar un gradiente de porosidad, se prepara a partir de varias bandas mediante colada en banda, ensamblándose a continuación estas bandas mediante termoprensado o laminación.

Durante la fabricación de un soporte metálico poroso mediante prensado uniaxial, el metal o la aleación en forma de polvo se mezcla eventualmente con un agente porógeno y un aglutinante orgánico, la mezcla se introduce en un molde de forma adecuada, después se conforma mediante prensado uniaxial.

El molde tiene una forma y un tamaño adaptados a la forma y al tamaño del sustrato que se desea preparar.

El molde es generalmente de un material metálico.

Puede obtenerse un gradiente de porosidad en el soporte metálico poroso haciendo variar la cantidad y/o la distribución granulométrica del porógeno y/o del metal.

Con el fin de obtener un gradiente de porosidad del soporte metálico poroso según la invención, pueden depositarse sucesivamente en el molde al menos dos capas de polvo, que presentan granulometrías crecientes, o respectivamente decrecientes.

- 5 En efecto, cuanto más importante es la granulometría del polvo, mayor será el tamaño de los poros del material prensado y después sinterizado procedente de este polvo.

10 Así, podrá comenzarse por depositar en el molde una primera capa o capa inferior constituida por un polvo de gran granulometría, a saber por ejemplo con un tamaño medio de 50 μm a 500 μm , concretamente de 200 μm , destinado a formar en el soporte metálico poroso final, y tras compresión/ prensado y después cosinterización, una capa inferior de gran porosidad, a saber de una porosidad generalmente del 25% al 65%, ventajosamente del 30% al 60%. En el soporte metálico poroso final, esta capa inferior de gran porosidad permite facilitar el encaminamiento de los gases a través del material poroso.

- 15 El grosor de esta capa inferior constituida por un polvo de gran granulometría es tal que proporciona en el material poroso final tras la cosinterización una capa de gran porosidad de un grosor generalmente de 100 μm a 2 mm.

20 Por encima de esta capa inferior constituida por un polvo de gran granulometría, puede depositarse una capa constituida por un polvo de pequeña granulometría, a saber por ejemplo con un tamaño medio de 1 μm a 50 μm , concretamente de 30 μm destinada a formar en el soporte metálico poroso final, y tras compresión y sinterización, una capa superior de pequeña porosidad, a saber de una porosidad generalmente del 10% al 40%, ventajosamente del 20% al 30%. En el soporte metálico poroso final, esta capa superior de pequeña porosidad permite facilitar el agarre de la capa de adaptación termomecánica y la difusión de los gases.

- 25 El grosor de esta capa superior constituida por un polvo de pequeña granulometría es tal que proporciona en el material poroso final una capa de pequeña porosidad de un grosor generalmente inferior a 200 μm , y preferiblemente inferior a 100 μm .

30 En lugar de depositar en primer lugar una capa inferior constituida por un polvo de gran granulometría, después una capa superior constituida por un polvo de pequeña granulometría, se puede comenzar, por supuesto, a la inversa, por depositar la capa constituida por un polvo de pequeña granulometría, después depositar la capa constituida por un polvo de granulometría elevada.

- 35 Una o varias capas intermedias constituidas por polvos que presentan una granulometría intermedia entre la granulometría del polvo que constituye la capa inferior, o respectivamente superior de gran granulometría, y la granulometría del polvo que constituye la capa superior, o respectivamente inferior de pequeña granulometría pueden depositarse entre la capa inferior y la capa superior.

40 Estas capas intermedias pueden estar en un número de 1 a 8, por ejemplo de 1 a 5, concretamente 2, 3 ó 4. La granulometría de los polvos que constituyen estas capas intermedias se elige ventajosamente para garantizar una evolución de la porosidad más continua en el soporte metálico poroso final. En otras palabras, estas capas intermedias están constituidas por polvos cuya granulometría disminuye desde la capa más próxima a la capa constituida por un polvo de gran granulometría hasta la capa más próxima a la capa constituida por un polvo de pequeña granulometría.

- 45 Así, podrán preverse 4 capas intermedias constituidas por polvos que tienen respectivamente una granulometría de 300 a 400, 200 a 300, 100 a 200, 50 a 100 μm entre una capa de gran granulometría que tiene generalmente una granulometría de 400 a 500 μm y una capa de pequeña granulometría que tiene generalmente una granulometría de 1 a 50 μm .

50 La porosidad y el grosor exactos de las capas en el soporte metálico poroso final están definidos por la granulometría de los polvos así como por la fuerza aplicada durante la etapa de prensado descrita más adelante.

- 55 Además, todas las capas de polvos incluidas las capas intermedias eventuales pueden estar constituidas por una misma aleación o metal o bien una o varias capas de polvos pueden estar constituidas por un metal o una aleación diferente de las otras capas.

60 Una vez que las capas de polvos se han depositado en el molde, se procede a continuación a una etapa de conformación de estos polvos mediante prensado, compresión. De manera previa al llenado del molde, es posible eventualmente incorporar un aglutinante, tal como un aglutinante orgánico en disolución de tipo poli(alcohol vinílico) (PVA), y/o un porógeno de tipo polvo de almidón. Estos compuestos pueden añadirse al polvo metálico en forma de una suspensión o de un polvo (presentando los dos un contenido del 1 al 20%, preferiblemente del 3% en peso). La incorporación del aglutinante permite obtener una resistencia mecánica suficiente de las piezas prensadas en bruto. La incorporación del porógeno permite lograr la porosidad final requerida del material.

65

Se depositan, simplemente vertiéndolas en el molde, las diferentes capas, y el prensado se realiza generalmente sobre la o las capas, también es posible realizar el prensado capa por capa.

Preferiblemente, este prensado, esta compresión, se realiza con la ayuda de una prensa uniaxial.

5 Durante el prensado, se aplica generalmente una presión comprendida entre 10 y 500 MPa, preferiblemente de 200 MPa para obtener así una porosidad del 70% al 20%, y preferiblemente del 40% al 60% en bruto.

10 A continuación de la etapa de conformación mediante prensado, compresión, se obtiene un soporte metálico poroso "en bruto", "en verde" con una porosidad global media del 70% al 20%, preferiblemente del 40% al 60%. Entonces se separa el sustrato, soporte metálico poroso "en bruto" del molde.

15 También puede prepararse el sustrato, soporte metálico poroso "en bruto", "en verde", mediante colada en banda de una o varias bandas, después eventualmente el ensamblaje de estas bandas mediante termoprensado, embutición o laminación.

El termoprensado permite con la acción acoplada de la temperatura y de la presión ablandar los aglutinantes y plastificantes contenidos en las bandas y garantizar una soldadura entre ellas.

20 El metal en forma de polvo se pone en suspensión en un disolvente orgánico, por ejemplo etanol-2-butanona o *methyl ethyl ketone* (MEK) en inglés o una mezcla azeotrópica de etanol-2-butanona (MEK) y de etanol, en la que se recurre eventualmente a un dispersante adaptado, tal como por ejemplo el ácido oleico. Pueden introducirse aglutinantes tales como el poli(carbonato de propileno) o el polivinilbutiral (PVB), y/o plastificantes tales como el carbonato de propileno o el polietilenglicol (PEG), así como eventualmente un porógeno tal como una cera, un polvo de almidón o de polietileno.

La suspensión se cuele sobre un soporte adecuado tal como una hoja de Mylar[®] siliconada, en forma de una banda por medio de un casco de colada.

30 Pueden colarse otras bandas que comprenden eventualmente cantidades y/o distribuciones granulométricas diferentes de porógeno y/o de metal que permiten así obtener un gradiente de porosidad tras la cosinterización, sobre la primera banda.

35 Antes de la deposición de las capas sobre el soporte poroso de metal, se realiza generalmente un secado del soporte poroso de metal.

Según la invención, a continuación se depositan sucesivamente en estado bruto, sobre el soporte de metal poroso, las diferentes capas destinadas a constituir la celda.

40 Pueden preverse varios procedimientos para depositar las diferentes capas y realizar el ensamblaje de múltiples materiales.

45 Así, se favorecerá la colada en banda generalmente para los grosores de los componentes superiores a 80 μm y la serigrafía para los grosores más pequeños. No obstante, también pueden emplearse otros procedimientos como el prensado/termoprensado, la pulverización o el recubrimiento por centrifugación.

50 Las formulaciones de tintas o suspensiones destinadas a la elaboración de las capas (incluido el soporte poroso de metal) comprenden generalmente un disolvente, uno o varios polvos de los materiales que constituyen la capa, un plastificante y/o un aglutinante y/o un dispersante. Estas formulaciones pueden presentar además eventualmente adiciones de porógenos con el fin de conservar una porosidad suficiente tras la cosinterización.

55 Con el fin de permitir el ensamblaje en una sola etapa de cosinterización del soporte poroso en bruto y de las capas en bruto, los coeficientes de dilatación térmica de los materiales que constituyen el soporte y las capas en el intervalo de temperaturas comprendidas entre la ambiente y la temperatura de consolidación térmica deben ser ventajosamente próximos entre sí, así como su temperatura de inicio de densificación. Además, el soporte poroso y las diferentes capas deben presentar generalmente una contracción similar durante el tratamiento térmico de cosinterización.

60 Las figuras 5 y 6 muestran por ejemplo, un inicio de densificación hacia 1000°C del metal del soporte y del electrolito.

Más precisamente, en una segunda etapa puede depositarse en estado bruto sobre la segunda superficie principal del soporte de metal poroso en bruto, una capa porosa de adaptación termomecánica.

65 Esta capa comprende generalmente un metal, preferiblemente idéntico al metal del soporte de metal poroso y un conductor iónico, tal como zirconia estabilizada y/o ceria sustituida que permite adaptar el coeficiente de dilatación

térmica de esta capa al del electrolito, a la vez que se conserva una percolación de la fase metálica.

La zirconia puede ser zirconia estabilizada, sustituida por un óxido elegido de los óxidos de escandio, aluminio, itrio, iterbio, calcio y cerio.

5 La ceria sustituida, estabilizada, se define más adelante.

10 Esta capa en bruto puede prepararse mediante una cualquiera de las técnicas ya citadas anteriormente. Preferiblemente, esta capa se prepara mediante serigrafía de una tinta cerámica que comprende un polvo de zirconia estabilizada, un polvo del metal, un disolvente tal como terpineol y eventualmente un plastificante tal como etilcelulosa.

15 La concentración de la zirconia estabilizada y/o ceria sustituida es generalmente del 10 al 90% en peso, por ejemplo de 25% en peso del peso de la tinta y la concentración de metal es generalmente del 10 al 90% en peso, por ejemplo del 20% en peso del peso total de la tinta, la concentración de plastificante es generalmente del 1 al 10% en peso, por ejemplo del 5% en peso y la concentración de disolvente es generalmente del 30 al 80% en peso, por ejemplo del 50% en peso.

20 La capa o banda depositada se seca generalmente a una temperatura de 30 a 120°C, por ejemplo de 50°C, generalmente durante de 1 a 24 horas, por ejemplo durante 5 horas.

Esta capa tras la cosinterización presenta generalmente un grosor de 5 µm a 40 µm, por ejemplo de 20 µm.

25 En una tercera etapa, se deposita eventualmente sobre la capa porosa de adaptación termomecánica en bruto, una capa porosa en bruto, barrera a la difusión de cromo.

30 La presencia de esta capa es preferible, incluso necesaria, concretamente en el caso en el que metal o la aleación del soporte de metal o la aleación porosa es susceptible de formar cromo durante el funcionamiento de la celda. Se habla así de metal o aleación formador de cromo. Entre estas aleaciones formadoras de cromo, pueden citarse concretamente los aceros inoxidable al cromo.

35 Esta capa permite atrapar el cromo generado mediante oxidación y evaporación del metal o de la aleación metálica del soporte durante el funcionamiento de la celda. Este cromo difunde en efecto hacia el ánodo y se deterioran sus propiedades con el tiempo.

Esta capa comprende generalmente zirconia estabilizada idéntica a la usada en la capa de adaptación termomecánica, y/o ceria sustituida, y un óxido mixto de metales de estructura tipo espinela.

40 Los metales de este compuesto de estructura tipo espinela pueden ser elegirse de Mn, Co, Ni y Fe. Un ejemplo de un compuesto de estructura tipo espinela de este tipo es el $(Mn_xCo_{3-x})O_4$.

45 La red de compuestos con estructura tipo espinela es percolante para garantizar la continuidad eléctrica. Estas estructuras reaccionan con el Cr y lo estabilizan en forma de una nueva estructura tipo espinela que presenta una volatilidad de Cr inferior a la del óxido formado en la superficie del metal a la vez que presentan una buena conductividad eléctrica.

El grosor de esta capa tras la cosinterización es generalmente de 5 a 20 µm.

50 Esta capa de barrera de difusión de cromo en bruto puede prepararse mediante una cualquiera de las técnicas ya citadas anteriormente. Preferiblemente, esta capa se prepara mediante serigrafía de una tinta cerámica que comprende un polvo de zirconia estabilizada análogo al usado para la preparación de la capa de adaptación termomecánica en bruto, un polvo de óxido mixto de metales de estructura tipo espinela, un disolvente tal como terpineol y eventualmente un plastificante tal como etilcelulosa.

55 La concentración de la zirconia estabilizada y/o ceria sustituida es generalmente del 10 al 90% en peso, por ejemplo de 20% en peso del peso de la tinta y la concentración de óxido mixto de metales de estructura tipo espinela es generalmente del 10 al 90% en peso, por ejemplo del 20% en peso del peso total de la tinta, la concentración de plastificante es generalmente del 1 al 10% en peso, por ejemplo de 5% en peso y la concentración de disolvente es generalmente del 30 al 80% en peso, por ejemplo del 60% en peso.

60 La capa o banda depositada se seca generalmente en las mismas condiciones que la capa de adaptación termomecánica.

65 En una cuarta etapa, se deposita una capa porosa de electrodo de hidrógeno sobre dicha capa porosa barrera a la difusión de cromo.

Esta capa comprende generalmente una mezcla de zirconia estabilizada, sustituida, análoga a la ya descrita anteriormente, y/o de ceria sustituida; y de NiO.

5 La zirconia estabilizada y/o la ceria sustituida, representa generalmente del 20 al 80% en peso de la capa tras la cosinterización y el NiO representa generalmente del 20 al 80% en peso de la capa tras la cosinterización.

El grosor de esta capa tras la cosinterización es generalmente de 10 a 120 μm , preferiblemente de 40 a 120 μm .

10 Esta capa de electrodo de hidrógeno (o de agua) en bruto puede prepararse mediante una cualquiera de las técnicas ya citadas anteriormente. Preferiblemente, esta capa se prepara mediante serigrafía de una tinta cerámica que comprende un polvo de zirconia estabilizada análogo al usado para la preparación de la capa de adaptación termomecánica en bruto, un polvo de NiO, un disolvente tal como terpineol y eventualmente un plastificante tal como etilcelulosa.

15 Para un modo de funcionamiento SOFC, con gas natural, la adición de ceria a la zirconia permite mejorar la durabilidad de la celda, concretamente con respecto a los compuestos sulfurados contenidos en el gas natural y a la deposición de carbono mediante coquización.

20 La concentración de la zirconia estabilizada y/o ceria sustituida es generalmente del 20 al 80% en peso, por ejemplo de 30% en peso del peso de la tinta y la concentración de NiO es generalmente del 20 al 80% en peso, por ejemplo del 30% en peso del peso total de la tinta, la concentración de plastificante es generalmente del 1 al 10% en peso, por ejemplo del 5% en peso y la concentración de disolvente es generalmente del 30 al 80% en peso, por ejemplo del 35% en peso.

25 La capa o banda depositada se seca generalmente en las mismas condiciones que la capa de adaptación termomecánica y la capa de barrera al cromo, por ejemplo, durante 5 horas a 50°C.

En una quinta etapa, se deposita sobre la capa de electrodo de hidrógeno en bruto una capa de electrolito.

30 La capa de electrolito, tras la cosinterización, es una capa densa.

Esta capa comprende generalmente zirconia estabilizada idéntica a la definida anteriormente.

35 El grosor de esta capa tras la cosinterización es generalmente de 5 a 50 μm , por ejemplo de 10 μm .

Esta capa de electrolito en bruto puede prepararse mediante una cualquiera de las técnicas ya citadas anteriormente. Preferiblemente, esta capa se prepara mediante serigrafía de una tinta cerámica que comprende un polvo de zirconia estabilizada análogo al usado para la preparación de la capa de adaptación termomecánica en bruto, un disolvente tal como terpineol y eventualmente un plastificante tal como etilcelulosa.

40 La concentración de la zirconia estabilizada es generalmente del 10 al 90% en peso, por ejemplo del 60% en peso del peso de la tinta, la concentración de plastificante es generalmente del 1 al 10% en peso, por ejemplo del 5% en peso y la concentración de disolvente es generalmente del 10 al 90% en peso, por ejemplo del 60% en peso.

45 La capa depositada se seca generalmente a una temperatura de 20 a 160°C, por ejemplo de 50°C, generalmente durante de 5 minutos a 24 horas, por ejemplo durante 5 horas.

50 En una sexta etapa, se deposita sobre la capa de electrolito denso una capa de barrera de reacción, densa o porosa, en bruto. Esta capa tras la cosinterización permite evitar la aparición de fases parásitas resistivas tales como pirocloros provenientes de la reacción entre la zirconia estabilizada y el material de electrodo de aire.

Esta capa comprende generalmente ceria estabilizada, sustituida, por ejemplo con óxido de itrio ("YDC") o de gadolinio ("GDC").

55 El grosor de esta capa tras la cosinterización es generalmente de 1 a 5 μm , por ejemplo de 2 μm .

60 Esta capa de barrera de reacción en bruto puede prepararse mediante una cualquiera de las técnicas ya citadas anteriormente. Preferiblemente, esta capa se prepara mediante serigrafía de una tinta cerámica que comprende un polvo de ceria estabilizada, un disolvente tal como terpineol y eventualmente un plastificante tal como etilcelulosa.

La concentración de la ceria estabilizada es generalmente del 10 al 90% en peso, por ejemplo del 40% en peso del peso de la tinta, la concentración de plastificante es generalmente del 1 al 10% en peso, por ejemplo del 5% en peso y la concentración de disolvente es generalmente del 10 al 90% en peso, por ejemplo de 60% en peso.

65 La capa depositada se seca generalmente a una temperatura de 20 a 160°C, por ejemplo de 50°C, generalmente durante de 5 minutos a 24 horas, por ejemplo durante 5 horas.

En una séptima etapa, se deposita sobre la capa de barrera de reacción, densa o porosa, en bruto una capa de electrodo de oxígeno o de aire en bruto.

- 5 Esta capa de electrodo de aire comprende generalmente una mezcla de ceria dopada, sustituida, por ejemplo con óxido de gadolinio ("GDC") y de un material de electrodo de aire.

El material de electrodo de oxígeno o de aire puede elegirse de LSC, LSCF, un óxido mixto de estructura tipo perovskita de fórmula $\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ (PSCF), SmSrCoO_3 , Pr_2NiO_4 , Nd_2NiO_4 , La_2NiO_4 , LSM, etc.

- 10 Esta capa tiene generalmente un grosor, tras la cosinterización, de 10 a 80 μm , preferiblemente de 20 a 80 μm , por ejemplo de 25 μm .

- 15 Esta capa presenta generalmente un gradiente de composición. En efecto, un gradiente de este tipo es generalmente necesario y preferible debido a la diferencia que puede existir entre el coeficiente de dilatación térmica del electrolito y el del material del electrodo de oxígeno o de aire. El coeficiente de dilatación térmica del material del electrodo de oxígeno o de aire es generalmente más importante que el del electrolito y que el de la capa barrera de reacción. A modo de ejemplo, este coeficiente es de $19 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para PCSF frente a $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para la zirconia y $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para YDC.

- 20 Por gradiente, se entiende generalmente que la concentración de ceria dopada, sustituida por ejemplo con óxido de gadolinio, disminuye en la capa de electrodo de oxígeno o de aire desde la cara de esta capa, o cara inferior, depositada sobre la capa barrera de reacción hasta su otra cara o cara superior.

- 25 Este gradiente puede obtenerse depositando sucesivamente sobre la capa barrera de reacción varias capas de igual grosor o de grosores diferentes, por ejemplo de 2 a 5 capas, disminuyendo la concentración de ceria dopada, sustituida por ejemplo con óxido de gadolinio, desde la primera capa depositada sobre la capa barrera de reacción hasta la última capa o capa superior.

- 30 Así podrán depositarse tres capas sucesivas sobre la capa de barrera de reacción respectivamente con concentraciones de ceria del 75% en peso, el 50% en peso y el 25% en peso.

- 35 Esta capa de electrodo de oxígeno o de aire en bruto puede prepararse mediante una cualquiera de las técnicas ya citadas anteriormente. Preferiblemente, esta capa se prepara mediante serigrafía de una tinta cerámica que comprende un polvo de ceria estabilizada análogo al usado para la preparación de la capa de adaptación termomecánica en bruto y un polvo de material de electrodo de oxígeno o de aire.

- 40 Si se depositan varias capas sucesivas para preparar así una capa de electrodo de oxígeno o de aire en gradiente, las tintas o suspensiones usadas para preparar estas capas sucesivas tienen generalmente concentraciones decrecientes de ceria sustituida.

La capa depositada se seca generalmente a una temperatura de 20 a 160°C, por ejemplo de 50°C, generalmente durante de 5 minutos a 24 horas, por ejemplo durante 5 horas.

- 45 Al término de estas etapas de deposición de capas en bruto sobre el soporte de metal poroso en bruto, se obtiene un material multicapa en bruto que puede cortarse eventualmente en la forma deseada.

- 50 Según el procedimiento según la invención, se procede a continuación a la sinterización de una sola vez, en una sola etapa, del conjunto formado por el soporte de metal poroso en bruto, y las capas en bruto depositadas sobre este soporte. Debido a que esta sinterización se refiere simultáneamente al soporte y a todas las capas en bruto depositadas sobre el mismo, de denomina "cosinterización".

- 55 La cosinterización se efectúa preferiblemente bajo una atmósfera controlada, a saber una atmósfera muy débilmente oxidante, generalmente definida por una presión parcial de oxígeno muy baja, por ejemplo inferior a 10^{-5} atm , preferiblemente inferior a 10^{-20} atm , con el fin de limitar la oxidación de este material poroso. Esta atmósfera está constituida generalmente por un gas inerte de argón o nitrógeno en presencia de un reductor tal como hidrógeno, o bien por hidrógeno puro.

- 60 La cosinterización se realiza generalmente a una temperatura comprendida entre la temperatura mínima de inicio de la sinterización y la temperatura de densificación total del material que constituye el soporte poroso "en bruto". Esta temperatura está comprendida generalmente entre 600°C y 1600°C y es más precisamente de 800°C a 1400°C, concretamente para el acero K41X.

- 65 La temperatura de sinterización puede mantenerse (meseta de sinterización) durante un periodo de 0 a 8 horas, por ejemplo de 3 horas.

La elección de la temperatura de densificación-sinterización así como la duración de la meseta de sinterización está condicionada por la porosidad final media, global, deseada del material de soporte y de las capas porosas y preferiblemente se elegirá una temperatura de sinterización de 1200°C que la mantendrá durante un periodo de 3 horas.

5 El ciclo térmico de cosinterización, puede comprender dos etapas sucesivas, distintas:

- una primera etapa, o etapa de eliminación de aglutinante, puede realizarse al aire, por ejemplo, desde la temperatura ambiente hasta una temperatura de 350°C a 450°C, que es una temperatura para la que el soporte metálico no presenta una oxidación significativa.

10 Podrá efectuarse, por ejemplo, un aumento de temperatura desde la temperatura ambiente hasta una temperatura comprendida entre 350°C y 450°C a razón de 0,5°C/min, después observar una meseta a esta temperatura entre 350°C y 450°C durante un periodo de 1 a 12 horas (véase la figura 7).

15 - una segunda etapa que es la etapa de sinterización propiamente dicha, se realiza por ejemplo hasta 1200°C bajo una atmósfera controlada, muy débilmente oxidante tal como se definió anteriormente, que permite no reducir las fases cristalinas del electrodo de aire y de la capa barrera de difusión de Cr eventual, y no oxidar significativamente el metal del soporte.

20 Podrá efectuarse, por ejemplo, un aumento de temperatura desde la temperatura de la meseta de eliminación de aglutinante, entre 350°C y 450°C a razón de 2°C/min, hasta 1200°C, después observar una meseta a esta temperatura durante un periodo de 3 a 10 horas (véase la figura 7).

25 Se efectúa a continuación una disminución de temperatura desde 1200°C hasta la temperatura ambiente, a razón de 0,1 a 5°C/min (véase la figura 7).

30 En la figura 4 se representa una celda, concretamente una celda según la invención, obtenida mediante el procedimiento según la invención.

Se trata de una celda de tipo SOFC. La celda de tipo electrolizador, por ejemplo, de vapor de agua, se diseña con un apilamiento de capas similar y elaborado según un protocolo idéntico.

35 A este respecto, puede observarse que la presente descripción se aplica cualquier celda ya se trate de una "SOFC" o de una "EAT". Las adaptaciones necesarias a cada tipo de celda y a su procedimiento de fabricación pueden realizarse fácilmente por el experto en la técnica.

40 Comprende un soporte (41) metálico poroso, una capa (42) de adaptación termomecánica, una capa (43) barrera de difusión de cromo (opcional), un electrodo (44) de hidrógeno o de agua, un electrolito (45) denso, una capa (46) barrera de reacción y un electrodo (47) de oxígeno o de aire.

45 La "SOFC" que comprende una celda según la invención encuentra en particular aplicación en el campo de la microgeneración. Podrá usarse, por ejemplo, esta arquitectura de celda en una pila alimentada mediante gas ciudad natural e integrada en una caldera individual para una producción simultánea de electricidad y de calor.

Una "SOFC" que comprende una celda según la invención también puede funcionar alimentándose mediante biogás, procedente por ejemplo del tratamiento de los desechos de descarga o de depuradoras, o mediante gas procedente del tratamiento de efluentes diversos, por ejemplo efluentes de productos de papel o lácteos.

50 La invención va a describirse ahora en referencia al siguiente ejemplo, facilitado a modo ilustrativo y no limitativo.

En este ejemplo, se prepara una celda electroquímica con soporte metálico, concretamente una celda según la invención representada en la figura 4, mediante el procedimiento según la invención.

55 1/ Soporte metálico

El soporte metálico se realiza mediante colada en banda a partir de un acero inoxidable ferrítico de referencia K41X (designación europea X2CrTiNb18 1.4509) producido por ARCELOR MITTAL®.

60 Se prepara una primera suspensión con un polvo de acero grueso cuya mediana de tamaño se centra en 200 µm.

65 A continuación se prepara la suspensión de colada según la siguiente formulación: el 82% en peso de metal, el 13% en peso de 2-butanona (disolvente), el 3,5% en peso de poli(carbonato de propileno) (aglutinante) y el 0,5% en peso de carbonato de propileno (plastificante). Se cuele esta suspensión sobre una hoja de Mylar® siliconada con ayuda de un casco que presenta una altura de colada de 700 µm. Tras secado a la temperatura ambiente durante 5 horas, se cuele una segunda banda sobre la primera con ayuda de una segunda suspensión que presenta la misma

formulación que la anterior pero realizada a partir de un polvo de acero más fino cuya mediana de tamaño está centrada en 30 μm .

2/ Capa de adaptación termomecánica.

5 Se deposita una capa de grosor fino (20 μm) mediante serigrafía de una tinta cerámica sobre la banda en bruto anterior.

10 Se realiza esta tinta según la siguiente formulación: el 25% en peso de zirconia estabilizada con escandio y con cerio ($10\text{Sc}1\text{CeSZrO}$) producida por DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO cuyo tamaño de las partículas está centrado en 0,5 μm , el 20% en peso de polvo de acero centrado en 10 μm , el 5% en peso de etilcelulosa (plastificante) y el 50% en peso de terpineol (disolvente). A continuación se seca la banda a 40°C durante 5 horas.

15 3/ Capa opcional de barrera antidifusión de Cr

En el caso concretamente en el que la naturaleza del metal usado para realizar el soporte es un formador de cromito, se añade una capa para detener la difusión de Cr hacia el electrodo de H_2 .

20 Se deposita esta capa de un grosor de 15 μm mediante serigrafía sobre la banda en bruto obtenida anteriormente a partir de una tinta cerámica. Se elabora esta tinta a partir de la siguiente formulación: el 20% en peso de zirconia estabilizada idéntica a la usada en la capa de adaptación termomecánica, el 20% en peso de óxido mixto de tipo espinela ($\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$) que puede fijar el Cr producido por la sociedad MARION TECHNOLOGY[®] que presenta un tamaño de partículas centrado en 1 μm , el 5% de etilcelulosa y el 55% de terpineol. La etapa de secado es idéntica a la etapa anterior.

25 4/ Electrodo de H_2

30 Se realiza el electrodo de H_2 de un grosor de 40 μm mediante serigrafía sobre la banda en bruto procedente de la etapa anterior a partir de una tinta compuesta por el 30% en peso de zirconia estabilizada idéntica a la usada anteriormente, el 30% de peso de NiO producido por Pharmacie Central de France cuyo tamaño de las partículas está centrado en 5 μm , el 5% de etilcelulosa y el 35% de terpineol. Se realiza el secado durante 5 horas a 40°C.

5/ Electrolito

35 Se realiza el electrolito delgado de 10 μm mediante serigrafía sobre la banda en bruto anterior. La tinta depositada está compuesta por el 60% en peso de zirconia estabilizada idéntica a la de la etapa 2, el 5% en peso de etilcelulosa y el 55% en peso de terpineol.

40 6/ Capa barrera de reacción

Con el fin de evitar cualquier reactividad entre la zirconia del electrolito y el material de electrodo de aire, se deposita una capa a base de ceria sustituida con óxido de itrio (YDC) de 2 μm mediante serigrafía sobre la banda en bruto procedente de la etapa anterior.

45 La formulación de la tinta es el 60% en peso de ceria (YDC) producida por la sociedad MARION TECHNOLOGY[®] cuyo tamaño de las partículas está centrado en 0,5 μm , el 5% en peso de etilcelulosa y el 55% en peso de terpineol. Se efectúa el secado en las mismas condiciones que la etapa anterior.

50 7/ Electrodo de oxígeno o de aire

55 El electrodo de oxígeno o de aire está compuesto por un óxido mixto de estructura tipo perovskita de fórmula $\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ (PSCF) asociado con ceria sustituida con óxido de gadolinio ("GDC"). Debido a un coeficiente de dilatación más importante que el del electrolito y el de la capa barrera de reacción ($19 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ para PSCF frente a $11 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ para la zirconia y $12 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ para "YDC"), se prepara el electrodo de oxígeno o de aire con una arquitectura que presenta un gradiente de composición.

60 Este electrodo comprende por tanto una capa de 5 μm de una mezcla del 75% en peso de CGO y el 25% en peso de PSCF, una capa de 10 μm de una mezcla del 50% en peso de CGO y el 50% en peso de PSCF, y una capa de 10 μm de una mezcla del 25% en peso de CGO y el 75% en peso de PSCF. Se deposita el conjunto de las capas mediante serigrafía sobre la banda en bruto procedente de la etapa anterior. Se realiza el secado de las diferentes capas durante 5 horas a 40°C.

65 Al término de esta conformación, se corta el material multicapa según la forma deseada, después se sinteriza en las condiciones expuestas por la figura 7 que muestra el protocolo de sinterización de la celda.

El ciclo de sinterización se descompone en 2 fases distintas, se realiza la primera fase, reservada a la eliminación de aglutinante, al aire hasta 350°C y se realiza la segunda que se refiere a la sinterización de la celda bajo argón que contiene 10^{-5} atm de oxígeno.

5 Referencias

- [1] S.J. Visco, Craig P. Jacobson, L.C. De Jonghe, LBNL Activity Overview, Presented at the SECA Workshop, February 20th, 2003.
- 10 [2] G.Schiller, A. Ansar, M. Lang, O. Patz, "High temperature water electrolysis using metal supported solid oxide electrolyser cells (SOEC), J. Appl Electrochem (2009) 39:293-301
- [3] G. Schiller, *et al.*, "Development of plasma sprayed components for a new SOFC design", SOFC V, Electrochemical proceedings Vol. 97-18 (1997), 635-644
- 15 [4] G. Schiller, R. Henne, M. Lang, S. Schaper, "Development of metallic substrate supported thin film sofc by applying vacuum spray techniques", Electrochemical Proceedings Vol. 99-19,1999.
- [5] P. Szabo, *et al.*, "Measurements of high temperature leak rates on vacuum-plasma sprayed SOFC electrolytes", 20 7th European SOFC forum, Luzern 3-7 July 2006 (2006), P0419.
- [6] T. Franco, M. Lang, G. Schiller, P. Szabo, W. Glatz, G. Kunschert, "Power metallurgy high performance materials for substrate-supported ITSOFCs", Proc. 6th European SOFC forum, Luzern (2004), 209-216.
- 25 [7] R. Vassen *et al.*, "Gas-tight zirconia electrolyte layers for SOFCs by atmospheric plasma spraying", SOFC IX, Electrochemical Society Proceedings, Vol. 2005-07 (2005), 1016-1024.
- [8] R. Vassen *et al.*, "Gas-tight zirconia electrolyte layers for SOFCs by atmospheric plasma spraying", SOFC IX, Electrochemical Society Proceedings, Vol. 2005-07 (2005), 1016-1024.
- 30 [9] R. Vassen *et al.*, "Development of gas-tight zirconia electrolyte layers using atmospheric plasma spraying", 207th ECS Meeting - Quebec City, Canada, May 2005.
- [10] S.R. Hui *et al.*, Journal of Power Sources 167 (2007) 336-339.
- 35 [11] Q. Huang *et al.*, Journal of Power Sources 177 (2008) 339-347.
- [12] Z. Wang *et al.*, Journal of Power Sources 176 (2008) 90-95.
- 40 [13] D. Hathiramani *et al.*, "Degradation mechanism of metal supported atmospheric plasma sprayed solid oxide fuel cells", 30th Int. Conf. Adv. Ceram. Composites (2006).
- [14] I. Villareal *et al.*, "Metal supported solid oxide fuel cells", Electrochem. Sol. State Letters, Vol. 6, Iss. 9 (2003) A178-179.
- 45 [15] Y.B. Matus, L.C. De Jonghe, C.P. Jacobson, S.J. Visco, Solid State Ionics 176 (2005) 443-449.
- [16] C.P. Jacobson, S.J. Visco, L.C. De Jonghe, USB2-6.921.557 B2.
- 50 [17] S.J. Visco, C.P. Jacobson, L.C. De Jonghe, USB2-7.118.777 B2.
- [18] L.C. De Jonghe, C.P. Jacobson, S.J. Visco, USB2-7.351.488 B2.
- [19] M.C. Tucker, G.Y. Lau, C.P. Jacobson, L.C. De Jonghe, S.J. Visco, Journal of Power Sources 171 (2007) 477-482
- 55 [20] M.C. Tucker, G.Y. Lau, C.P. Jacobson, L.C. De Jonghe, S.J. Visco, Journal of Power Sources 175 (2008) 447-451
- 60 [21] J.D. Carter, D. Myers, R. Kumar, "Recent progress on the development of Tuffcell, a metal supported SOFC/SOEC", The 30th International conference & Exposition on advances ceramics and composites, 2006.
- [22] Ceres Power LTD, GB-A-2 400 486, "Densification of ceria based electrolytes".
- 65 [23] Ceres Power LTD, US-B2 6.794.075 B2.

[24] Ceres Power LTD, WO-A2-03/075382.

[25] P. Attryde *et al.*, "Stacks and systems based around metal supported SOFCs operating at 500-600 °C" SOFC IX, Electrochemical Society Proceedings, Vol. 2005-07 (2005), 113-122.

5

[26] N. Christiansen, J. Norsk, EP-A-1353394.

REIVINDICACIONES

1. Celda electroquímica con soporte metálico, que comprende:

- 5 - un soporte (41) de metal poroso que comprende una primera superficie principal y una segunda superficie principal;
- una capa (42) porosa de adaptación termomecánica sobre dicha segunda superficie principal;
- una capa (43) porosa, barrera a la difusión de cromo, sobre dicha capa porosa de adaptación termomecánica,
- 10 siendo esta capa porosa, barrera a la difusión de cromo, de zirconia estabilizada y/o de ceria sustituida, y de un óxido mixto de estructura tipo espinela;
- una capa (44) porosa de electrodo de hidrógeno sobre dicha capa porosa barrera a la difusión de cromo;
- 15 - una capa (45) densa de electrolito sobre dicha capa porosa de electrodo de hidrógeno;
- una capa (46) barrera de reacción, densa o porosa, sobre dicha capa (45) densa de electrolito;
- una capa (47) porosa de electrodo de oxígeno o de aire sobre dicha capa (46) barrera de reacción.
- 20

2. Celda electroquímica con soporte metálico según la reivindicación 1, en la que la primera superficie principal y la segunda superficie principal son superficies planas y paralelas.

3. Celda electroquímica con soporte metálico según la reivindicación 2, en la que la primera superficie principal es una superficie inferior y la segunda superficie principal es una superficie superior, y las capas se apilan sucesivamente sobre la segunda superficie principal.

4. Celda electroquímica con soporte metálico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la porosidad del soporte de metal poroso y de las capas porosas es del 20 al 70%, preferiblemente del 20 al 60% en volumen, y la porosidad de la o de las capas densas es inferior al 6% en volumen.

5. Celda según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la distancia entre la primera superficie principal y la segunda superficie principal del soporte de metal poroso es inferior o igual a 1 mm, preferiblemente es de 200 a 1000 μm , todavía preferiblemente de 400 a 500 μm .

6. Celda según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el soporte de metal poroso es de un metal elegido de hierro, las aleaciones a base de hierro, cromo, las aleaciones a base de cromo, las aleaciones hierro-cromo, los aceros inoxidables por ejemplo los aceros inoxidables formadores de cromo, níquel, las aleaciones a base de níquel, las aleaciones níquel-cromo, las aleaciones que contienen cobalto, las aleaciones que contienen manganeso, las aleaciones que contienen aluminio.

7. Celda según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la capa porosa de adaptación termomecánica es de un metal, preferiblemente idéntico al metal del soporte de metal poroso, y de un conductor iónico tal como zirconia estabilizada y/o ceria sustituida.

8. Celda según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la capa porosa de electrodo de hidrógeno es de una mezcla de NiO, y de zirconia estabilizada y/o de ceria sustituida.

9. Celda según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la capa densa de electrolito es de zirconia estabilizada.

10. Celda según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la capa barrera de reacción es de ceria sustituida.

11. Celda según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la capa porosa de electrodo de oxígeno o de aire es de ceria sustituida y de un material de electrodo de oxígeno o de aire.

12. Procedimiento de preparación de una celda electroquímica con soporte metálico que comprende:

- 60 - un soporte (41) de metal poroso que comprende una primera superficie principal y una segunda superficie principal;
- una capa (42) porosa de adaptación termomecánica sobre dicha segunda superficie principal;
- eventualmente, una capa (43) porosa, barrera a la difusión de cromo, sobre dicha capa porosa de adaptación
- 65 termomecánica;

- una capa (44) porosa de electrodo de hidrógeno sobre dicha capa porosa barrera a la difusión de cromo;
 - una capa (45) densa de electrolito sobre dicha capa porosa de electrodo de hidrógeno;
 - 5 - una capa (46) barrera de reacción, densa o porosa, sobre dicha capa (45) densa de electrolito;
 - una capa (47) porosa de electrodo de oxígeno o de aire sobre dicha capa (46) barrera de reacción;
- procedimiento en el que:
- 10 a) se prepara un soporte de metal poroso en bruto; después
 - b) se depositan sucesivamente en estado bruto sobre la segunda superficie principal del soporte de metal poroso en bruto:
 - 15 - una capa porosa de adaptación termomecánica;
 - eventualmente, una capa porosa, barrera a la difusión de cromo;
 - 20 - una capa porosa de electrodo de hidrógeno;
 - una capa densa de electrolito;
 - una capa barrera de reacción, densa o porosa; y
 - 25 - una capa porosa de electrodo de oxígeno o de aire;
 - c) se procede a la sinterización simultánea, de una sola vez, del soporte de metal poroso en bruto y de todas las capas en estado bruto depositadas.
 - 30
13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que las capas se depositan mediante un procedimiento elegido de la serigrafía, la colada en banda, el prensado, el termoprensado, la pulverización y el recubrimiento por centrifugación.
- 35 14. Procedimiento según la reivindicación 12 ó 13, en el que la etapa de sinterización c) se realiza bajo una atmósfera controlada, por ejemplo una atmósfera muy débilmente oxidante.
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que la etapa de sinterización c) se realiza a una temperatura de 600°C a 1600°C, preferiblemente de 800°C a 1400°C.
- 40 16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el que la etapa de sinterización c) comprende una etapa de eliminación de aglutinante al aire, después una etapa de sinterización propiamente dicha bajo una atmósfera controlada, por ejemplo una atmósfera muy débilmente oxidante.

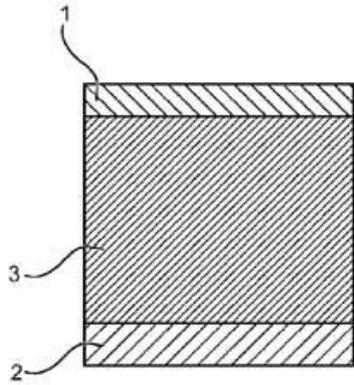


FIG.1

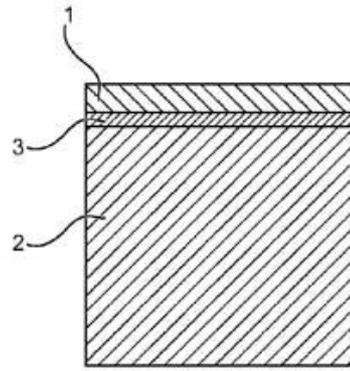


FIG.2

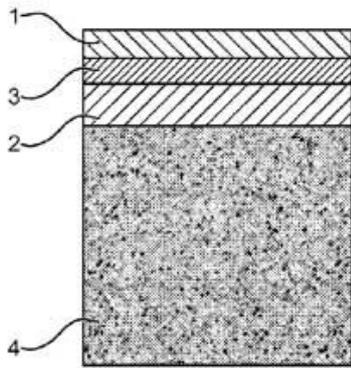


FIG.3A

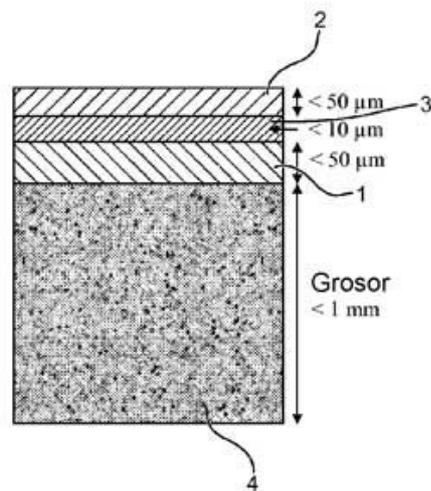


FIG.3B

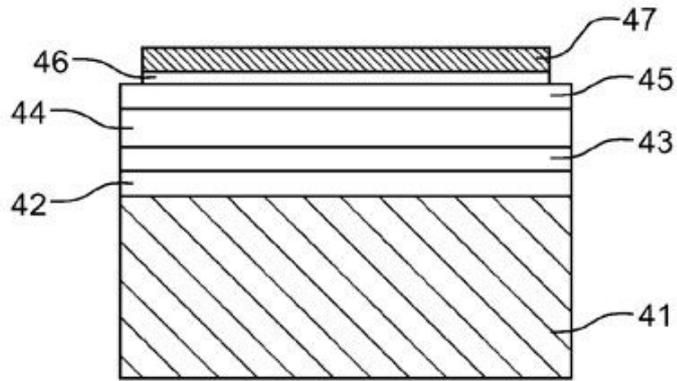


FIG.4

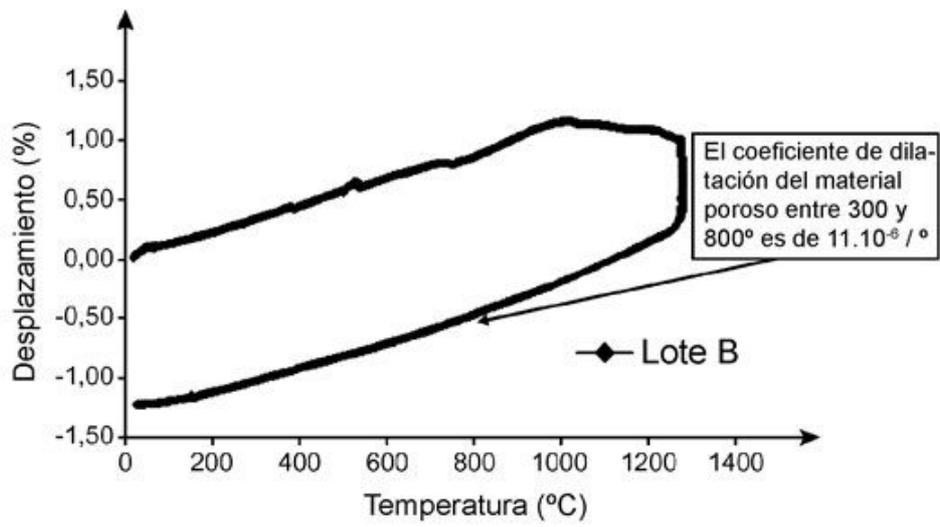


FIG.5

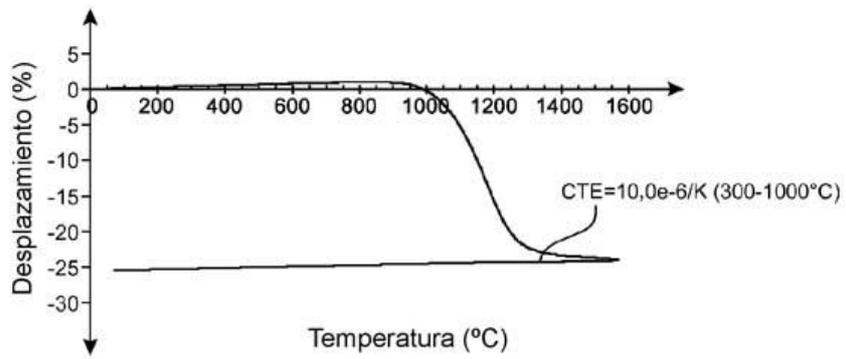


FIG.6

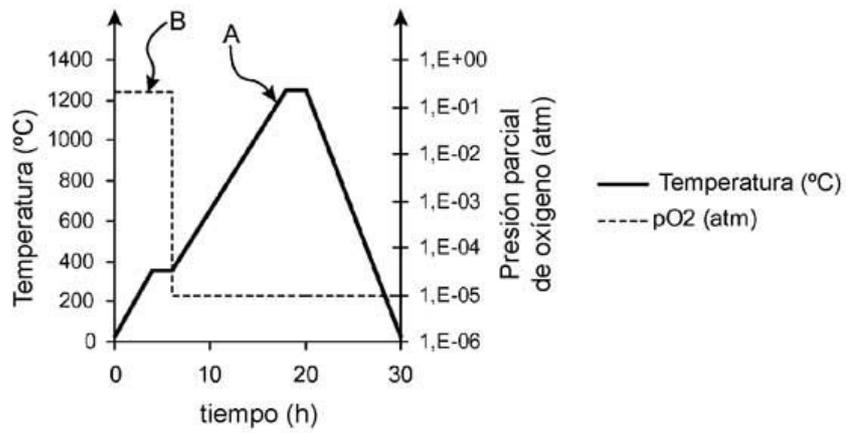


FIG.7