

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 210**

51 Int. Cl.:

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 8/12 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

B28B 11/00 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2012 E 12707326 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 2684238**

54 Título: **Procedimiento de preparación de un electrodo de aire, dicho electrodo así obtenido y sus usos**

30 Prioridad:

09.03.2011 FR 1151919

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

26.10.2015

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:

**DELAHAYE, THIBAUD y
PATRO, PANKAJ-KUMAR**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 549 210 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 preparación de un electrodo de aire, dicho electrodo así obtenido y sus usos

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al campo de las nuevas tecnologías de la energía que proponen dispositivos y procedimientos para fomentar las energías renovables y limitar las emisiones de gases de efecto invernadero.

10 Más particularmente, la presente invención se refiere al campo de las células electroquímicas y concretamente de las pilas de combustible de óxido sólido (o SOFC por "Solid Oxide Fuel Cell", en inglés) y de las células de electrolisis de óxido sólido (o SOEC por "Solid Oxide Electrolysis Cell", en inglés).

15 En efecto, la presente invención propone un procedimiento de preparación de un electrodo de aire, también conocido con la expresión "electrodo de oxígeno", a base del compuesto de óxido que es el Pr_2NiO_4 o un compuesto asociado y que presenta una microestructura optimizada que permite obtener rendimientos electroquímicos elevados. La presente invención también se refiere al electrodo de aire así obtenido y a sus usos concretamente en las células electroquímicas.

20 **Estado de la técnica anterior**

Numerosos trabajos se refieren a la mejora de los rendimientos de las células electroquímicas de óxido sólido reversibles (SOFC/SOEC) a las temperaturas de funcionamiento y para reducir esas temperaturas de funcionamiento. En efecto, actualmente se buscan medios que permitan pasar de las temperaturas de funcionamiento tradicionales de 1000°C a temperaturas intermedias del orden de 700 a 800°C . La disminución de las temperaturas de funcionamiento puede limitar, incluso suprimir, la degradación de los componentes de las células electroquímicas y ampliar la variedad de los materiales que pueden usarse para preparar tales células. Esta disminución mejorará la durabilidad de las células y reducirá su coste.

30 No obstante, reducir la temperatura de funcionamiento disminuye las velocidades/cinéticas de las reacciones electroquímicas y conlleva concretamente un aumento de las resistencias de polarización de los electrodos. Por tanto, un obstáculo principal al desarrollo de células electroquímicas que funcionan a alta temperatura y a temperatura intermedia se encuentra en la resistencia eléctrica total de la célula elemental cátodo//electrolito//ánodo y por tanto de cada uno de sus elementos tomados por separado.

35 Entre estos constituyentes se encuentra el electrodo de aire, también conocido con la denominación "electrodo de oxígeno". Un electrodo de este tipo, que corresponde al cátodo para una SOFC y al ánodo para una SOEC, es el objeto de numerosas investigaciones. Con el fin de reducir su resistencia eléctrica total, pueden aprovecharse dos vías principales de manera independiente o no:

- 40
- encontrar nuevos materiales mejores conductores iónicos y/o electrónicos (resistencia intrínseca baja);
 - optimizar su microestructura/arquitectura para reducir su resistencia extrínseca.

45 Los materiales que son el objeto de numerosos estudios para aplicaciones en las células electroquímicas son los materiales de tipo perovskita de estructura ABO_3 , representando A una tierra rara y B un metal de transición. En estos materiales, la tierra rara ventajosamente usada es un lantano que puede estar parcialmente sustituido por estroncio. Entre tales compuestos puede mencionarse LSM (por ejemplo: $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$), LSF (por ejemplo: $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_3$) y LSCF (por ejemplo: $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$).

50 Además de esos materiales, han visto la luz nuevos compuestos de óxidos con mejores o peores rendimientos tales como BSCF (por ejemplo: $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$), PSCF (por ejemplo: $\text{Pr}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$), Nd_2NiO_4 , $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_4$, $\text{Nd}_{1,97}\text{NiO}_4$ o incluso Pr_2NiO_4 .

55 Los compuestos de fórmula $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+y}$, representando Ln un lantánido y, en particular, La, Nd y Pr, permiten, gracias a su estructura química, una conducción iónica elevada que hace que los materiales sean interesantes para los electrodos de aire. Además, se ha notificado la movilidad del oxígeno en estos materiales a una temperatura de tan sólo 450°C [1]. Otra ventaja de estos materiales se encuentra en la correlación entre su coeficiente de expansión térmica y el de los materiales habitualmente usados como electrolitos tales como un electrolito a base de circonita estabilizada con itrio (o YSZ por "Yttrium Stabilized Zirconia") o un electrolito a base de ceria dopada/sustituida con gadolinio (o GDC por "Gadolinia Doped Ceria").

60 Entre estos compuestos, el óxido de níquel y de praseodimio (Pr_2NiO_4) parece, según la bibliografía, un material muy prometedor, concretamente con una resistencia de polarización de $0,06 \Omega\cdot\text{cm}^2$ a 800°C en aire [2]. Este valor debe compararse con el valor de $0,27 \Omega\cdot\text{cm}^2$ obtenido con el material clásico LSM en condiciones de medición idénticas [3].

En el artículo de Taillades *et al.*, 2009 [4], se deposita una tinta cerámica que comprende Pr_2NiO_4 , etilcelulosa y terpineol mediante serigrafía sobre la capa de electrolito a base de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCY10), después se sinteriza a una temperatura de 1200°C durante 1 h. En esos trabajos, se notifica que Pr_2NiO_4 presenta una resistencia de polarización del orden de 1 a 2 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 600°C y del orden de 0,1 a 0,2 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 800°C en aire.

No obstante, aunque el material Pr_2NiO_4 lo estudiaron diversos equipos de manera más o menos exhaustiva, sus trabajos no se realizaron a resistencias de polarización por debajo de $\sim 0,045 \Omega\cdot\text{cm}^2$ a 800°C en aire, valor obtenido para un electrodo a base de $\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ [5].

Las ventajas de un electrodo de aire a base de Pr_2NiO_4 podrán incrementarse adicionalmente reduciendo su resistencia eléctrica total y concretamente su resistencia de polarización. Por tanto, existe una necesidad real de un electrodo a base de Pr_2NiO_4 que presente propiedades mejoradas en cuanto a la resistencia eléctrica total. Los inventores se han fijado como objetivo poner a punto un procedimiento de conformación de un electrodo de aire a base de Pr_2NiO_4 que permita obtener una microestructura optimizada en cuanto a la reducción de la resistencia de polarización al tiempo que se mantenga una cohesión mecánica del electrodo.

El documento XP02753110 da a conocer un procedimiento de preparación de un electrodo de aire a base de Pr_2NiO_4 , que comprende una etapa que consiste en someter una tinta cerámica que comprende Pr_2NiO_4 en forma de partículas que tienen una mediana del diámetro de 0,4 μm , a una sinterización a una temperatura de 1100°C.

Exposición de la invención

La presente invención permite resolver los problemas técnicos tal como se definieron anteriormente y alcanzar el objetivo que se han fijado los inventores.

En efecto, los trabajos de los inventores han permitido poner a punto un procedimiento de preparación de un electrodo de aire a base de Pr_2NiO_4 o de un compuesto asociado con una resistencia de polarización inferior a 0,06 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ y concretamente inferior a 0,045 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 800°C en aire.

Una mejora de este tipo se obtiene procediendo a una sinterización parcial de una tinta cerámica que contiene no solamente Pr_2NiO_4 o un compuesto asociado, sino también un formador de poros. La temperatura de sinterización se determinó de manera que el material obtenido conserve propiedades electrocatalíticas y una porosidad, en particular una porosidad abierta, suficientes, que tenga una buena conducción eléctrica y que, cuando se incluye en una célula electroquímica, presente una buena adhesión sobre la capa adyacente tal como la capa de electrolito o una capa de barrera. Además, la célula electroquímica debe tener suficiente resistencia mecánica. Finalmente, la etapa de sinterización no debe afectar a la homogeneidad microestructural del material obtenido tanto en cuanto a la porosidad como al tamaño de partícula.

Por tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un electrodo de aire a base de $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ con $0 \leq x < 2$, que comprende una etapa que consiste en someter una tinta cerámica que comprende $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ y un formador de poros, a una sinterización a una temperatura superior a 1000°C e inferior o igual a 1150°C.

Tal como se justificó anteriormente, el material de base del electrodo de aire preparado según la invención corresponde a óxido de níquel y de praseodimio (caso en el que $x = 0$) o a un compuesto asociado, es decir, de fórmula similar inferior a la estequiometría de praseodimio. Estos compuestos asociados responden a la fórmula $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ con $0 < x < 2$, concretamente $0 < x \leq 1$ y ventajosamente $0 < x \leq 0,5$.

El compuesto $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ con x tal como se definió anteriormente puede ser un compuesto comercial o un compuesto preparado a partir de precursores comerciales tales como Pr_6O_{11} y níquel. El experto en la técnica conoce diferentes protocolos que permiten preparar, a partir de tales precursores, un compuesto $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ con x tal como se definió anteriormente. Un ejemplo particular de un protocolo de este tipo es la síntesis por vía húmeda de citrato-nitrato. Tanto si el compuesto $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ es un compuesto comercial como si se prepara previamente mediante la puesta en práctica del procedimiento según la invención, puede someterse a una etapa de calcinación de manera que se eliminan los constituyentes orgánicos que han podido participar en la preparación de este compuesto. Ventajosamente, esta etapa previa de calcinación se pone en práctica a una temperatura comprendida entre 500 y 800°C, concretamente entre 600 y 700°C y, en particular, del orden de 650°C (es decir 650°C \pm 20°C), y ello durante un periodo comprendido entre 15 min y 3 h, concretamente entre 30 min y 2 h y, en particular del orden de 1 h (es decir 1 h \pm 15 min).

$\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ con x tal como se definió anteriormente se presenta en forma de un polvo. El polvo puesto en práctica presenta una superficie específica, determinada mediante el método de BET (por "Brunauer, Emmett y Teller") usando el "Coulter Surface Area Analyser" (analizador de área superficial Coulter) de Beckman, comprendida entre 1 y 15 m^2/g y concretamente entre 2 y 10 m^2/g . Las partículas que constituyen este polvo tienen concretamente una

5 mediana del diámetro (d50), determinada usando el analizador de tamaño de partícula de Malvern, comprendida entre 0,1 y 1 μm y, en particular, entre 0,2 y 0,7 μm . A modo de ejemplo y de manera no exhaustiva, el Pr_2NiO_4 usado en la parte experimental a continuación se encuentra en forma de partículas cuya mediana del diámetro (d50) determinada usando el analizador de tamaño de partícula de Malvern es de aproximadamente 0,46 μm , lo que significa que la mitad de las partículas del polvo de Pr_2NiO_4 usado presentan un diámetro inferior a 0,46 μm .

10 Además, las partículas que constituyen el polvo de $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ presentan un diámetro d90, determinado usando el analizador de tamaño de partícula de Malvern, comprendido entre 0,5 y 2 μm y, en particular, entre 0,7 y 1,5 μm . A modo de ejemplo y de manera no exhaustiva, el Pr_2NiO_4 usado en la parte experimental a continuación se encuentra en forma de partículas cuyo diámetro d90 determinado usando el analizador de tamaño de partícula de Malvern es de aproximadamente 0,97 μm , lo que significa que el 90% de las partículas del polvo de Pr_2NiO_4 usado presentan un diámetro inferior a 0,97 μm .

15 La cantidad de $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ con x tal como se definió anteriormente y concretamente de polvo de $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ con x tal como se definió anteriormente, expresada en peso con respecto al peso total de dicha tinta está comprendida entre el 30 y el 70%, concretamente entre el 40 y el 60% y ventajosamente del orden del 48% (es decir el 48% \pm 5%).

20 El agente formador de poros también contenido en la tinta cerámica puesta en práctica en el procedimiento según la invención participa en la porosidad final del material que constituye el electrodo de aire preparado según el procedimiento de la invención. En particular, el agente formador de poros permite crear una porosidad abierta. Por "porosidad abierta", se entiende que los poros creados en el material son comunicantes. Este agente formador de poros se elimina durante la etapa de sinterización del procedimiento según la invención.

25 Ventajosamente, el agente formador de poros usado en la presente invención se presenta en forma de un polvo. Las partículas que constituyen este polvo tienen concretamente una mediana del diámetro (d50), determinada usando el analizador de tamaño de partícula de Malvern, inferior a 4 μm , ventajosamente inferior a 2 μm , concretamente comprendida entre 20 y 400 nm y, en particular, entre 30 y 200 nm. A modo de ejemplo y de manera no exhaustiva, el negro de acetileno usado en la parte experimental a continuación se encuentra en forma de partículas cuya mediana del diámetro (d50) es de aproximadamente 40 nm, lo que significa que la mitad de las partículas del polvo de negro de acetileno usado presentan un diámetro inferior a 40 nm.

30 Además, el polvo de agente formador de poros puesto en práctica presenta una superficie específica, determinada mediante el método de BET (por "Brunauer, Emmett y Teller") usando el analizador de área superficial Coulter de Beckman, comprendida entre 30 y 150 m^2/g y concretamente entre 40 y 100 m^2/g .

35 El agente formador de poros puede ser cualquier agente formador de poros conocido por el experto en la técnica. Ventajosamente, este agente formador de poros es un compuesto natural o no, pulverulento, elegido de negro de acetileno, poliestireno, un poli(metacrilato de metilo) (PMMA), almidón, un polietileno, una ciclodextrina, una cera, un monosacárido, un oligosacárido tal como la sacarosa y un polisacárido. Más particularmente, el agente formador de poros puesto en práctica es negro de acetileno.

40 La razón en peso $\text{Mp}/(\text{Mc} + \text{Mp})$, representando Mp el peso de agente formador de poros y Mc el peso de $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ con x tal como se definió anteriormente, está comprendida entre el 1,5 y el 10%, concretamente entre el 2 y el 7,5% y, en particular, entre el 2,5 y el 5%.

45 La tinta cerámica también se designa con el término "barbotina".

50 La tinta cerámica que comprende $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ con x tal como se definió anteriormente y un agente formador de poros, tal como se pone en práctica en el contexto del procedimiento según la invención, es una dispersión (o suspensión) de polvos de $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ y de agente formador de poros en un disolvente acuoso u orgánico.

55 Cualquier composición de tinta cerámica conocida por el experto en la técnica puede usarse en la preparación de la tinta cerámica que comprende $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ y un agente formador de poros puesta en práctica en el contexto de la presente invención.

Por tanto, dicha tinta cerámica comprende al menos un elemento elegido de un disolvente, un dispersante, un aglutinante y un plastificante.

60 En el contexto de la presente invención, el disolvente es el vehículo de la dispersión de polvos de $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ y de agente formador de poros. Puede tratarse de un disolvente orgánico, de una mezcla de disolventes orgánicos, de agua o de una mezcla de agua y de disolvente(s) orgánico(s). Por "disolvente orgánico" se entiende, en el contexto de la presente invención, un disolvente que pertenece a la familia de las cetonas, de los éteres-óxidos, de los ésteres, de los alcoholes, de los hidrocarburos concretamente aromáticos o de los terpenos. A modo de disolventes orgánicos que pueden usarse en el contexto de la presente invención, pueden mencionarse la metil etil cetona (MEK por "Methyl Ethyl Ketone" en inglés), el acetato de butilo, el etilglicol, el etanol, el tolueno, la ciclohexanona, el

acetato de butilcarbitol, el terpineol y sus mezclas como una mezcla azeotrópica de MEK y etanol. El disolvente orgánico más particularmente usado en el contexto de la presente invención es el terpineol.

5 Puede usarse un dispersante en la composición de tinta cerámica para mejorar la estabilidad de la suspensión, para evitar la aglomeración de los polvos contenidos en esta suspensión, y, por consiguiente, para obtener una capa homogénea. Puede usarse cualquier dispersante conocido por el experto en la técnica en la composición de tinta cerámica puesta en práctica en la presente invención. Los dispersantes que pueden usarse ventajosamente se eligen del ácido oleico, el éster de fosfato, el polivinilbutiral y sus mezclas.

10 En la composición de tinta cerámica, el aglutinante sirve para mejorar la cohesión de esta última una vez depositada y para aumentar su densidad creando puentes orgánicos entre las partículas que la constituyen (polvo de $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ y de agentes formadores de poros). Puede usarse cualquier aglutinante conocido por el experto en la técnica en la composición de tinta cerámica puesta en práctica en la presente invención. Los aglutinantes que pueden usarse ventajosamente se eligen del carbonato de polipropileno, el polivinilbutiral, el poli(metacrilato de isobutilo), la etilcelulosa y sus mezclas. El aglutinante más particularmente usado en el contexto de la presente invención es la etilcelulosa.

20 Además, la composición de tinta cerámica puede comprender un plastificante cuyo papel consiste en mejorar la flexibilidad de esta última una vez depositada y por tanto su extensión sobre el sustrato. Puede usarse cualquier plastificante conocido por el experto en la técnica en la composición de tinta cerámica puesta en práctica en la presente invención. Los plastificantes que pueden usarse ventajosamente se eligen de los glicoles tales como el polietilenglicol y los ftalatos tales como el ftalato de butilbencilo y el ftalato de dibutilo.

25 Ventajosamente, la tinta cerámica puesta en práctica en el contexto de la presente invención comprende al menos un disolvente y al menos un aglutinante. En particular, esta tinta comprende terpineol y etilcelulosa. La razón en peso $\text{MI}/(\text{MI} + \text{Ms})$, representando Ms el peso de disolvente y normalmente el peso de terpineol, y MI el peso de aglutinante y normalmente el peso de etilcelulosa, está comprendida entre el 1 y el 10%, concretamente entre el 2 y el 8% y, en particular, entre el 4 y el 6%.

30 La tinta cerámica que contiene $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ con x tal como se definió anteriormente y un agente formador de poros se prepara mezclando el polvo de $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ con x tal como se definió anteriormente y el agente formador de poros, después incorporando esta 1ª mezcla (denominada a continuación mezcla 1) con el disolvente previamente mezclado con al menos un elemento elegido de un disolvente, un dispersante, un aglutinante y un plastificante (denominada a continuación mezcla 2). La razón $\text{M1}/(\text{M1} + \text{M2})$ representando M1 el peso de la mezcla 1 y M2 el peso de la mezcla 2 está comprendida entre el 30 y el 70%, concretamente entre el 40 y el 60% y, en particular, del orden del 50% (es decir el $50\% \pm 5\%$).

40 Una vez realizada y homogeneizada la mezcla de los diferentes constituyentes de la tinta cerámica, esta última puede someterse a una desaireación.

45 En el contexto del procedimiento según la invención, la etapa de sinterización de la tinta cerámica que contiene polvo de $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ con x tal como se definió anteriormente y de agente formador de poros se pone en práctica a una temperatura superior a 1000°C e inferior o igual a 1150°C . Esta temperatura está ventajosamente comprendida entre 1050 y 1150°C . Aún más particularmente, la temperatura de sinterización puesta en práctica es de 1100°C .

La tinta cerámica que contiene polvo de $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ con x tal como se definió anteriormente y de agente formador de poros se somete a la temperatura de sinterización definida anteriormente durante un periodo comprendido entre 1 y 5 h y concretamente entre 2 y 4 h. Ventajosamente, este periodo es del orden de 3 h (es decir $3 \text{ h} \pm 15 \text{ min}$).

50 Con anterioridad a la etapa de sinterización, la tinta cerámica, depositada en forma de electrodo, que contiene el $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ y el agente formador de poros, puede someterse a un secado. Se seca normalmente a una temperatura comprendida entre 20°C y 200°C , concretamente comprendida entre 80°C y 120°C y, en particular, a una temperatura del orden de 100°C ($100^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$), y ello durante un periodo comprendido entre 3 y 45 min, concretamente comprendido entre 5 y 30 min y, en particular, durante 15 min.

55 Con anterioridad a la etapa de sinterización, la tinta cerámica eventualmente secada se encuentra a una temperatura comprendida entre 10 y 40°C , concretamente entre 18 y 30°C y ventajosamente a temperatura ambiente. Por "temperatura ambiente" se entiende, en el contexto de la presente invención, una temperatura de $23^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$. La tinta cerámica se lleva a la temperatura de sinterización por medio de una rampa de aumento de temperatura comprendida entre 50 y $400^\circ\text{C}/\text{h}$, concretamente entre 100 y $200^\circ\text{C}/\text{h}$ y, en particular, del orden de $150^\circ\text{C}/\text{h}$ (es decir $150^\circ\text{C}/\text{h} \pm 25^\circ\text{C}/\text{h}$).

65 Asimismo, tras la etapa de sinterización, la capa obtenida a partir de la tinta cerámica se lleva a una temperatura comprendida entre 10 y 40°C , concretamente entre 18 y 30°C y ventajosamente a temperatura ambiente. La capa se lleva de la temperatura de sinterización a esta temperatura por medio de una rampa de enfriamiento comprendida entre 50 y $400^\circ\text{C}/\text{h}$, concretamente entre 100 y $200^\circ\text{C}/\text{h}$ y, en particular, del orden de $150^\circ\text{C}/\text{h}$ (es decir $150^\circ\text{C}/\text{h} \pm$

25°C/h).

La etapa de sinterización y las etapas de aumento de temperatura y de enfriamiento pueden ponerse en práctica en un horno programable tal como un horno continuo con losas deslizantes, un horno de rodillos, un horno de túnel con vagonetas, un horno estático, un horno de cámaras o un horno de campana. El tamaño del horno se elegirá para estar adaptado al tamaño del electrodo de aire que va a prepararse.

La etapa de sinterización y las etapas de aumento de temperatura y de enfriamiento se realizan ventajosamente al aire.

La presente invención también se refiere al electrodo de aire susceptible de prepararse mediante el procedimiento de la invención tal como se definió anteriormente. En otras palabras, la presente invención se refiere a un electrodo de aire a base de $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ con $0 \leq x < 2$, obtenido mediante sinterización de una tinta cerámica que comprende $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ y un formador de poros. Este electrodo de aire se distingue de los electrodos de aire del estado de la técnica a base de $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ con x tal como se definió anteriormente debido al hecho de que presenta una resistencia de polarización inferior a $0,06 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a 800°C en aire, concretamente inferior a $0,045 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a 800°C en aire y, en particular, inferior a $0,02 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a 800°C en aire. La resistencia de polarización se determina mediante espectrometría de impedancia compleja a 800°C en aire.

Este electrodo de aire también se caracteriza por una homogeneidad microestructural notable tanto a nivel de la porosidad como a nivel del tamaño de las partículas que lo constituyen, tal como se muestra a modo de ejemplo a continuación y en la figura 2.

El electrodo de aire a base de $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ con x tal como se definió anteriormente y susceptible de prepararse mediante el procedimiento de la invención tal como se definió anteriormente presenta una estructura porosa. Los poros de este electrodo pueden estar conectados o aislados. No obstante, la mayoría de los poros están conectados, en comunicación entre sí pero también en comunicación con el entorno del electrodo de aire. Se habla entonces de porosidad abierta. La porosidad abierta del electrodo de aire según la invención está comprendida entre el 30 y el 70%, concretamente entre el 40 y el 60% y, en particular, del orden del 50% (es decir el $50\% \pm 5\%$), expresándose el porcentaje en volumen con respecto al volumen total del electrodo de aire.

La presente invención también se refiere a una (semi)célula electroquímica que comprende un electrodo de aire tal como se definió anteriormente o susceptible de prepararse según un procedimiento de preparación tal como se definió anteriormente.

A modo de recordatorio, una célula electroquímica corresponde a la asociación de al menos dos electrodos y de al menos un electrolito y concretamente comprende dos electrodos y un electrolito. De hecho, una semicélula electroquímica corresponde a la asociación de al menos un electrodo y de al menos un electrolito y concretamente comprende un electrodo y un electrolito. Los diferentes elementos que constituyen la (semi)célula electroquímica se presentan en forma de capas sensiblemente paralelas, aplicadas unas sobre las otras.

En una semicélula electroquímica, el electrodo de aire según la invención corresponde no solamente a la capa funcional en la que tienen lugar las reacciones electroquímicas sino también a la capa colectora de la corriente. En la semicélula electroquímica según la invención, dicho electrodo de aire presenta un grosor comprendido entre 4 y 16 μm , concretamente entre 6 y 12 μm y, en particular, del orden de 8 μm (es decir $8 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$).

Una semicélula electroquímica según la invención comprende un electrodo de aire según la invención y un electrolito que puede estar eventualmente separado de dicho electrodo de aire por medio de una (o de varias) capa(s) de barrera que impide(n) cualquier reactividad entre el material que constituye el electrolito y el material del electrodo de aire según la invención, es decir, el $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ con x tal como se definió anteriormente. En una forma de puesta en práctica particular, la semicélula electroquímica según la invención comprende un electrolito, una capa de barrera y un electrodo de aire según la invención.

En el contexto de la invención puede usarse cualquier material habitualmente usado como electrolito.

Ventajosamente, teniendo en cuenta el coeficiente de expansión térmica del material a base de $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ con x tal como se definió anteriormente, el electrolito puesto en práctica se elige de un electrolito a base de circonita estabilizada y concretamente a base de circonita estabilizada con itrio (o YSZ por "Yttrium Stabilized Zirconia") o un electrolito a base de ceria sustituida (o dopada) y concretamente a base de ceria sustituida (o dopada) con gadolinio (o GDC por "Gadolinia Doped Ceria"). En particular, el electrolito puesto en práctica es un electrolito a base de circonita estabilizada con itrio (YSZ).

Sea cual sea el electrolito puesto en práctica, se presenta normalmente en forma de una capa densa, es decir una capa cuya porosidad total es inferior al 15% y concretamente inferior al 10%, porcentaje expresado en volumen con respecto al volumen total de la capa de electrolito.

La capa de barrera tal como se pone en práctica en la semicélula electroquímica según la invención es una capa porosa cuya porosidad abierta está comprendida entre el 10 y el 60%, concretamente entre el 20 y el 50% y, en particular, del orden del 30% (es decir el 30% \pm 5%), expresándose el porcentaje en volumen con respecto al volumen total de la capa de barrera.

5 Ventajosamente, la capa de barrera porosa puede ser de circonita estabilizada y/o de ceria sustituida. Más particularmente, esta capa de barrera es de GDC o de ceria sustituida (o dopada) con itrio (o YDC por "Yttria Doped Ceria").

10 En la semicélula electroquímica según la invención, dicha capa de barrera presenta un grosor comprendido entre 1 y 8 μm , concretamente entre 2 y 6 μm y, en particular, del orden de 3 μm (es decir 3 $\mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$).

Un ejemplo particular de semicélula electroquímica según la invención comprende:

- 15 i) un electrolito denso y concretamente un electrolito denso a base de circonita estabilizada con itrio (YSZ);
- ii) una capa de barrera de circonita estabilizada y/o de ceria sustituida, y concretamente a base de GDC o de YDC, y depositada sobre dicho electrolito; y
- 20 iii) un electrodo de aire tal como se definió anteriormente y depositado sobre dicha capa de barrera.

En este ejemplo particular, la capa de barrera y el electrodo de aire presentan grosores tal como se definieron anteriormente y, en particular, un grosor del orden de 3 μm y de 8 μm , respectivamente.

25 Una célula electroquímica según la presente invención comprende una semicélula electroquímica tal como se definió anteriormente y al menos un electrodo de hidrógeno o de agua y eventualmente una (o varias) capa(s) de barrera que separa(n) dicho electrodo de hidrógeno o de agua del electrolito.

30 En el contexto de la célula electroquímica según la invención puede usarse cualquier material habitualmente usado como material de base de un electrodo de hidrógeno o de agua. El experto en la técnica sabrá determinar, en función del material usado y del material del electrolito puesto en práctica, si debe(n) usarse una (o varias) capa(s) de barrera para separar estos dos materiales y, en caso afirmativo, la naturaleza del (o de los) compuesto(s) de barrera que debe(n) usarse.

35 La célula electroquímica según la invención puede ser una pila de combustible de óxido sólido (SOFC) o una célula de electrolisis de óxido sólido (SOEC). Además, las propiedades y características del electrodo de aire presente en esta célula hacen posible su uso a temperaturas de funcionamiento inferiores a 1000°C y concretamente a temperaturas intermedias tales como temperaturas comprendidas entre 700 y 800°C.

40 La presente invención se refiere finalmente a un procedimiento de preparación de una (semi)célula electroquímica según la invención. Un procedimiento de este tipo consiste en depositar las diferentes capas unas sobre otras, pudiendo realizarse el depósito según una cualquiera de las técnicas habitualmente usadas en la preparación de las células electroquímicas. A modo de ejemplos particulares de tales técnicas de conformación de las capas que constituyen estas células, puede mencionarse la serigrafía, el colado en banda, el revestimiento por centrifugación o

45 el recubrimiento por inmersión.

En una forma particular de puesta en práctica del procedimiento según la invención, el procedimiento según la invención comprende las etapas que consisten en:

- 50 a) depositar, sobre un electrolito denso concretamente tal como se definió anteriormente, un precursor de la capa de barrera;
- b) depositar, sobre dicho precursor, una tinta cerámica que contiene $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ y un agente formador de poros tal como se definió anteriormente; y después
- 55 c) someter el conjunto a una etapa de sinterización tal como se definió anteriormente.

60 Por "precursor de la capa de barrera" se entiende una composición que, una vez sometida a la etapa de sinterización (c), permitirá obtener una capa de barrera tal como se definió anteriormente, a saber una capa de barrera porosa concretamente de circonita estabilizada y/o de ceria sustituida, y concretamente a base de GDC o de YDC.

65 El precursor de la capa de barrera es ventajosamente una tinta cerámica que comprende circonita estabilizada y/o ceria sustituida en forma pulverulenta, y concretamente GDC pulverulenta o YDC pulverulenta.

El polvo puesto en práctica en la tinta cerámica usada para preparar la capa de barrera presenta una superficie

- específica, determinada mediante el método de BET (por "Brunauer, Emmett y Teller") usando el analizador de área superficial Coulter de Beckman, comprendida entre 5 y 20 m²/g y concretamente entre 7 y 15 m²/g. Las partículas que constituyen este polvo tienen concretamente una mediana del diámetro (d50), determinada usando el analizador de tamaño de partícula de Malvern, comprendida entre 0,1 y 1 µm y, en particular, entre 0,2 y 0,7 µm. A modo de ejemplo y de manera no exhaustiva, el polvo de GDC usado en la parte experimental a continuación se encuentra en forma de partículas cuya mediana del diámetro (d50) determinada usando el analizador de tamaño de partícula de Malvern es de aproximadamente 0,5 µm, lo que significa que la mitad de las partículas del polvo de GDC usado presentan un diámetro inferior a 0,5 µm.
- Además, las partículas que constituyen el polvo puesto en práctica en la tinta cerámica usada para preparar la capa de barrera presentan un diámetro d90, determinado usando el analizador de tamaño de partícula de Malvern, comprendido entre 0,5 y 3 µm y, en particular, entre 1 y 2 µm. A modo de ejemplo y de manera no exhaustiva, el polvo de GDC usado en la parte experimental a continuación se encuentra en forma de partículas cuyo diámetro d90 determinado usando el analizador de tamaño de partícula de Malvern es de aproximadamente 1,30 µm, lo que significa que el 90% de las partículas del polvo de GDC usado presentan un diámetro inferior a 1,30 µm.
- Todo lo que se indicó anteriormente para la tinta cerámica que contiene el Pr_{2-x}NiO₄ y el agente formador de poros se aplica, *mutatis mutandis*, a la tinta cerámica usada para preparar la capa de barrera (concretamente en cuanto a los constituyentes (disolvente, aglutinante, dispersante, plastificante) y a la eventual etapa de desaireación).
- La tinta cerámica usada para preparar la capa de barrera puede presentar una composición de base (disolvente, aglutinante, dispersante y/o plastificante) idéntica o diferente a la tinta cerámica que contiene el Pr_{2-x}NiO₄ y el agente formador de poros. Ventajosamente, las dos tintas cerámicas tienen una composición de base idéntica. Por tanto, la tinta cerámica usada para preparar la capa de barrera comprende al menos un disolvente y al menos un aglutinante. En particular, esta tinta comprende terpineol y etilcelulosa. La razón en peso MI/(MI + Ms), representando Ms el peso de disolvente y normalmente el peso de terpineol, y MI el peso de aglutinante y normalmente el peso de etilcelulosa, está comprendida entre el 1 y el 10%, concretamente entre el 2 y el 8% y, en particular, entre el 4 y el 6%.
- La tinta cerámica usada para preparar la capa de barrera se prepara mezclando la circona estabilizada y/o la ceria sustituida en forma pulverulenta, y concretamente la GDC pulverulenta o la YDC pulverulenta, con el disolvente previamente mezclado con al menos un elemento elegido de un disolvente, un dispersante, un aglutinante y un plastificante (denominada a continuación mezcla 4). La razón M3/(M3 + M4), representando M3 el peso de la circona estabilizada pulverulenta y/o de la ceria sustituida pulverulenta, y concretamente el peso de la GDC pulverulenta o el peso de la YDC pulverulenta, y M4 el peso de la mezcla 4, está comprendida entre el 30 y el 70%, concretamente entre el 40 y el 60% y, en particular, del orden del 50% (es decir el 50% ± 5%).
- Los procedimientos de depósito puestos en práctica durante las etapas (a) y (b) pueden ser idénticos o diferentes y elegirse de la serigrafía, el colado en banda, el revestimiento por centrifugación o el recubrimiento por inmersión. Ventajosamente, estos dos procedimientos son idénticos. En particular, estos dos depósitos se realizan mediante serigrafía. De hecho, la tinta cerámica usada en la etapa (a) y la usada en la etapa (b) pueden denominarse con la expresión "tinta serigráfica" o "tinta de serigrafía".
- Una vez depositada la tinta cerámica usada para preparar la capa de barrera en la superficie del electrolito, y con anterioridad a la etapa (b) del procedimiento según la invención, esta tinta puede someterse a un secado. La capa depositada se seca normalmente a una temperatura comprendida entre 30 y 180°C, concretamente comprendida entre 70 y 160°C y, en particular, a una temperatura del orden de 140°C (es decir 140°C ± 10°C), y ello durante un periodo comprendido entre 3 y 45 min, concretamente comprendido entre 5 y 30 min y, en particular, durante 15 min.
- Asimismo, una vez depositada la tinta cerámica que contiene el Pr_{2-x}NiO₄ y el agente formador de poros en la superficie de la tinta cerámica usada para preparar la capa de barrera eventualmente secada, y con anterioridad a la etapa (c) del procedimiento según la invención, la tinta cerámica que contiene el Pr_{2-x}NiO₄ y el agente formador de poros puede someterse a un secado tal como se define en el contexto del procedimiento de preparación del electrodo de aire.
- La etapa (c) del procedimiento según la invención presenta todas las características de la etapa de sinterización tal como se define en el contexto del procedimiento de preparación del electrodo de aire.
- El periodo, la temperatura, el aumento de temperatura y el enfriamiento durante la etapa (c) son tal como se definieron anteriormente en el contexto del procedimiento de preparación del electrodo de aire.
- Otras características y ventajas de la presente invención se le presentarán adicionalmente al experto en la técnica tras la lectura de los siguientes ejemplos facilitados a modo ilustrativo y no limitativo, en referencia a las figuras adjuntas.
- Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 presenta microfotografías de microscopía electrónica de barrido (MEB) en modo de electrones secundarios de la superficie de fractura de una semicélula electroquímica con un electrodo de aire optimizado a base de Pr_2NiO_4 . La figura 1A es una vista general de la semicélula con, de abajo arriba, el electrolito, la capa de barrera y el electrodo de aire según la invención. La figura 1B es una vista más precisa, centrada en la parte superior del electrolito (8YSZ), la capa de barrera (GDC) y el electrodo de aire según la invención (Pr_2NiO_4).

La figura 2 presenta una microfotografía de MEB en modo de electrones secundarios de la superficie de un electrodo de aire optimizado a base de Pr_2NiO_4 .

La figura 3 es una representación de Nyquist del espectro de impedancia compleja obtenido a 800°C en aire a partir de la célula simétrica optimizada a base de Pr_2NiO_4 .

Exposición detallada de modos de realización particulares

I. PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN SEGÚN LA INVENCION

I.1. Compuestos de partida

Este procedimiento se basa en:

- un polvo de partida de Pr_2NiO_4 que presenta una superficie específica de $\sim 4,4 \text{ m}^2/\text{g}$ y una distribución de los tamaños de partícula que tiene las siguientes características: $d_{50} \sim 0,46 \mu\text{m}$ y $d_{90} \sim 0,97 \mu\text{m}$. Este óxido se emplea para realizar la capa funcional del electrodo que también desempeña el papel de capa colectora.

- un compuesto denominado de “barrera” a base de ceria sustituida (GDC) usado en forma de un depósito como capa de barrera con el fin de limitar la reactividad química entre el compuesto de la capa funcional y el material que constituye el electrolito. Este polvo presenta una distribución del tamaño de partícula tal que d_{50} es $\sim 0,5 \mu\text{m}$ y $d_{90} \sim 1,30 \mu\text{m}$. Su superficie específica es igual a $\sim 12,2 \text{ m}^2/\text{g}$.

- negro de acetileno o carbono de acetileno o incluso “acetylene black”, en inglés, que sirve de formador de poros y que presenta una distribución del tamaño de partícula centrada tal que d_{50} es $\sim 40 \text{ nm}$ para una superficie específica de $62 \text{ m}^2/\text{g}$.

I.2. Preparación de las tintas de serigrafía

A partir de estos compuestos, la conformación del electrodo se basa en la técnica de deposición mediante serigrafía. La siguiente etapa es por tanto la realización de dos tintas de serigrafía.

Se realiza una primera tinta a partir del compuesto pulverulento GDC que se introduce a nivel del 50% en peso, en una mezcla de disolvente/aglutinante a su vez compuesta por el 95% en peso de terpineol y por el 5% en peso de etilcelulosa.

Se realiza una segunda tinta a partir de una mezcla compuesta por el 97,5% en peso de Pr_2NiO_4 y por el 2,5% en peso de carbono de acetileno para la parte sólida que se introduce a nivel del 50% en peso en una mezcla de disolvente/aglutinante a su vez compuesta por el 95% en peso de terpineol y por el 5% en peso de etilcelulosa.

Una vez preparadas estas mezclas, se homogenizan e incluso se desairean si es necesario.

I.3. Realización de los depósitos mediante serigrafía

A continuación se realiza el electrodo en la superficie del electrolito mediante depósitos por medio de una máquina de serigrafía.

Se realiza un primer depósito de $\sim 5 \mu\text{m}$ de grosor en la superficie del electrolito (8YSZ) a partir de la tinta de GDC. A continuación se seca este depósito en una estufa llevada a 140°C durante 15 min.

Se realiza un segundo depósito a partir de la tinta que contiene Pr_2NiO_4 y el formador de poros, de $\sim 15 \mu\text{m}$ de grosor, sobre el depósito anterior una vez que éste está seco.

Una vez realizado este último depósito, se necesita un nuevo secado en estufa a 140°C durante 15 min antes del tratamiento de sinterización parcial.

I.4. Sinterización del electrodo

Se necesita un tratamiento térmico final con el fin de eliminar el formador de poros y de sinterizar parcialmente el electrodo. La sinterización parcial tiene como objetivo crear puentes o cuellos de sinterización entre las partículas de Pr₂NiO₄ al tiempo que se conserva una porosidad abierta suficiente para dejar libre el paso de los gases.

5 El tratamiento óptimo, que corresponde a una meseta 3 h a 1100°C, es el siguiente:

25°C - 150°C/h → 1100°C/3 h - 150°C/h → 25°C

Al final de este tratamiento térmico, el electrodo a base de Pr₂NiO₄ está listo para emplearse.

10

II. CARACTERIZACIONES MICROESTRUCTURALES DEL ELECTRODO

El electrodo tratado térmicamente presenta una microestructura homogénea tal como se muestra en las microfotografías de MEB de la figura 1.

15

En estas microfotografías, es posible distinguir la capa de GDC en la superficie de contacto con el electrolito y la capa de Pr₂NiO₄ por encima (figura 1B).

20

La capa de GDC presenta un grosor de aproximadamente 3 μm mientras que la capa de Pr₂NiO₄ presenta un grosor de aproximadamente 8 μm. Estas dos capas son porosas y las partículas que las constituyen, debido a la sinterización parcial, han conservado sensiblemente su tamaño inicial.

La porosidad abierta de la capa de Pr₂NiO₄ representa ~50% de su volumen.

25

La observación de la superficie del electrodo mediante MEB también realza esta homogeneidad microestructural tanto en cuanto a la porosidad como al tamaño de partícula (figura 2).

III. CARACTERIZACIONES ELECTROQUÍMICAS DEL ELECTRODO

30

A partir de estas optimizaciones, se prepararon células simétricas electrodo//electrolito//electrodo y se sometieron a prueba mediante espectroscopía de impedancia compleja en aire a 800°C.

35

Los resultados obtenidos se presentan en el espectro de la figura 3. A partir de este espectro, es posible determinar una resistencia de polarización de ~0,013 Ω.cm² a 800°C en aire, es decir un valor ~4,6 veces inferior al presentado en la bibliografía [2]. Este resultado realza la importancia de la optimización microestructural definida en el presente documento. Los valores de resistencia de polarización en aire se midieron a diferentes temperaturas; sus valores se resumen en la tabla 1.

40

Tabla 1: Valores de resistencias de polarización (Rp) para un electrodo optimizado a base de Pr₂NiO₄ a diferentes temperaturas.

T (°C)	Rp (Ω.cm ²)	1000/T (K)
700	0,037	1,02775
750	0,022	0,97752
800	0,013	0,93197

Referencias

45

[1] Skinner y Kilner, 2000, "Oxygen diffusion and surface exchange in La₂-xSr_xNiO_{4+d}", Solid State Ionics, vol. 135, páginas 709-712.

[2] Mawdsley *et al.*, 2007, Electrode Materials Development for High Temperature Steam Electrolysis, Resumen n.º 334, 211th ECS Meeting transaction.

50

[3] Kim *et al.*, 2001, "Characterization of LSM-YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy", Solid State Ionics, vol. 143, páginas 379-389.

55

[4] Taillades *et al.*, 2010, "Intermediate temperature anode-supported fuel cell based on BaCe_{0.9}Y_{0.1}O₃ electrolyte with novel Pr₂NiO₄ cathode", Fuel Cells, vol. 1, páginas 166-173.

[5] Meng *et al.*, 2008, "Characterization of Pr_{1-x}Sr_xCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (0.2≤x≤0.6) cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells", Journal of Power Sources, vol. 183, páginas 581-585.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un electrodo de aire a base de $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ con $0 \leq x < 2$, que comprende una etapa que consiste en someter una tinta cerámica que comprende $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ y un agente formador de poros, a una sinterización a una temperatura superior a 1000°C e inferior o igual a 1150°C .
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de polvo de $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ con x tal como se definió en la reivindicación 1, expresada en peso con respecto al peso total de dicha tinta, está comprendida entre el 30 y el 70%, concretamente entre el 40 y el 60% y ventajosamente del orden del 48%.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicho agente formador de poros se presenta en forma de un polvo cuyas partículas tienen una mediana del diámetro (d_{50}), determinada usando el analizador de tamaño de partícula de Malvern, inferior a $4 \mu\text{m}$.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho agente formador de poros se elige de negro de acetileno, poliestireno, un poli(metacrilato de metilo) (PMMA), almidón, un polietileno, una ciclodextrina, una cera, un monosacárido, un oligosacárido y un polisacárido.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la razón en peso $M_p/(M_c + M_p)$, representando M_p el peso de agente formador de poros y M_c el peso de $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ con x tal como se definió en la reivindicación 1, está comprendida entre el 1,5 y el 10%, concretamente entre el 2 y el 7,5% y, en particular, entre el 2,5 y el 5%.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha tinta cerámica comprende al menos un disolvente tal como terpineol y al menos un aglutinante tal como etilcelulosa y porque la razón en peso $M_l/(M_l + M_s)$, representando M_s el peso de disolvente y M_l el peso de aglutinante, está comprendida entre el 1 y el 10%, concretamente entre el 2 y el 8% y, en particular, entre el 4 y el 6%.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha tinta cerámica se somete a la temperatura de sinterización durante un periodo comprendido entre 1 y 5 h, concretamente entre 2 y 4 h y, en particular, durante un periodo del orden de 3 h.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, con anterioridad a la etapa de sinterización, se lleva dicha tinta cerámica a la temperatura de sinterización por medio de una rampa de aumento de temperatura comprendida entre 50 y 400°C/h , concretamente entre 100 y 200°C/h y, en particular, del orden de 150°C/h .
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, tras la etapa de sinterización, se lleva dicha tinta cerámica a una temperatura comprendida entre 10 y 40°C , concretamente entre 18 y 30°C y ventajosamente a temperatura ambiente, llevándose la capa de la temperatura de sinterización a esta temperatura por medio de una rampa de enfriamiento comprendida entre 50 y 400°C/h , concretamente entre 100 y 200°C/h y, en particular, del orden de 150°C/h .
10. Electrodo de aire a base de $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ con $0 \leq x < 2$, obtenido mediante sinterización, a una temperatura superior a 1000°C e inferior o igual a 1150°C , de una tinta cerámica que comprende $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_4$ y un formador de poros, susceptible de prepararse mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque presenta una resistencia de polarización inferior a $0,06 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a 800°C en aire, concretamente inferior a $0,045 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a 800°C en aire y, en particular, inferior a $0,02 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a 800°C en aire.
11. Electrodo de aire según la reivindicación 10, caracterizado porque presenta una porosidad abierta comprendida entre el 30 y el 70%, concretamente entre el 40 y el 60% y, en particular, del orden del 50%, expresándose el porcentaje en volumen con respecto al volumen total del electrodo de aire.
12. Semicélula electroquímica que comprende un electrodo de aire según la reivindicación 10 u 11 o susceptible de prepararse según un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
13. Semicélula electroquímica según la reivindicación 12, caracterizada porque comprende:
- un electrolito denso y concretamente un electrolito denso a base de circonio estabilizado con itrio (YSZ);
 - una capa de barrera de zircona estabilizada y/o de ceria sustituida, y concretamente a base de GDC o de YDC, y depositada sobre dicho electrolito; y
 - un electrodo de aire tal como se definió anteriormente y depositado sobre dicha capa de barrera.
14. Célula electroquímica, caracterizada porque comprende una semicélula electroquímica según la reivindicación

ES 2 549 210 T3

12 ó 13 y al menos un electrodo de hidrógeno o de agua y eventualmente una o varias capas de barrera que separan dicho electrodo de hidrógeno o de agua del electrolito.

5 15. Procedimiento de preparación de una semicélula electroquímica según la reivindicación 12 ó 13, caracterizado porque comprende las etapas que consisten en:

a) depositar, sobre un electrolito denso, un precursor de una capa de barrera;

10 b) depositar, sobre dicho precursor, una tinta cerámica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6; y después

c) someter el conjunto a una etapa de sinterización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 7 a 9.

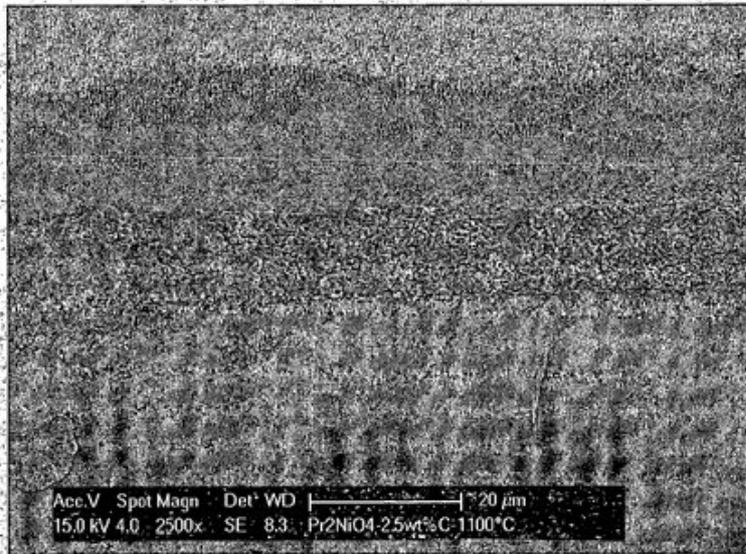


FIG.1A

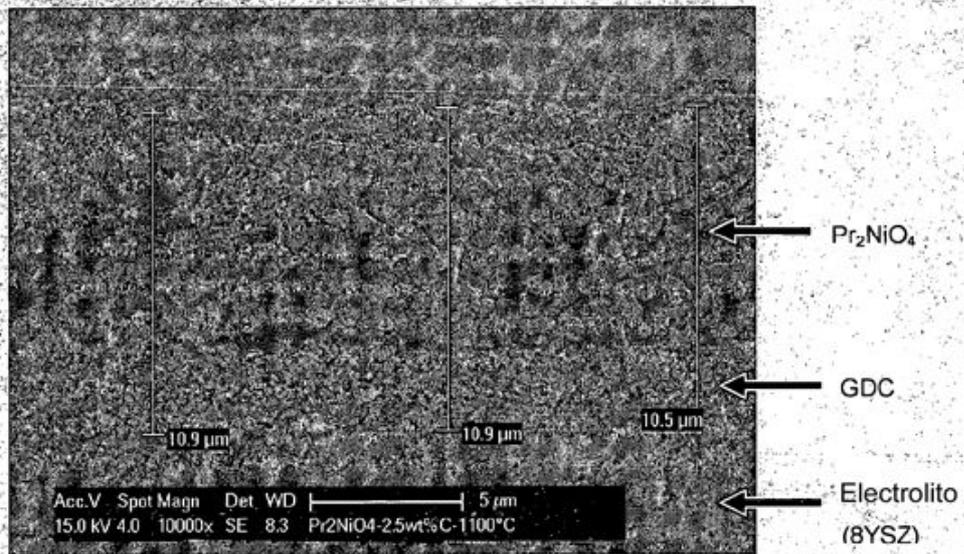


FIG.1B

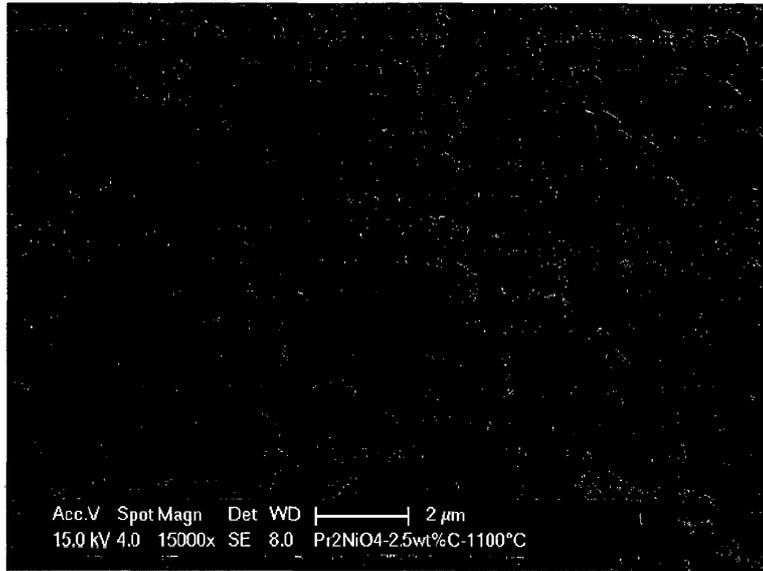


FIG.2

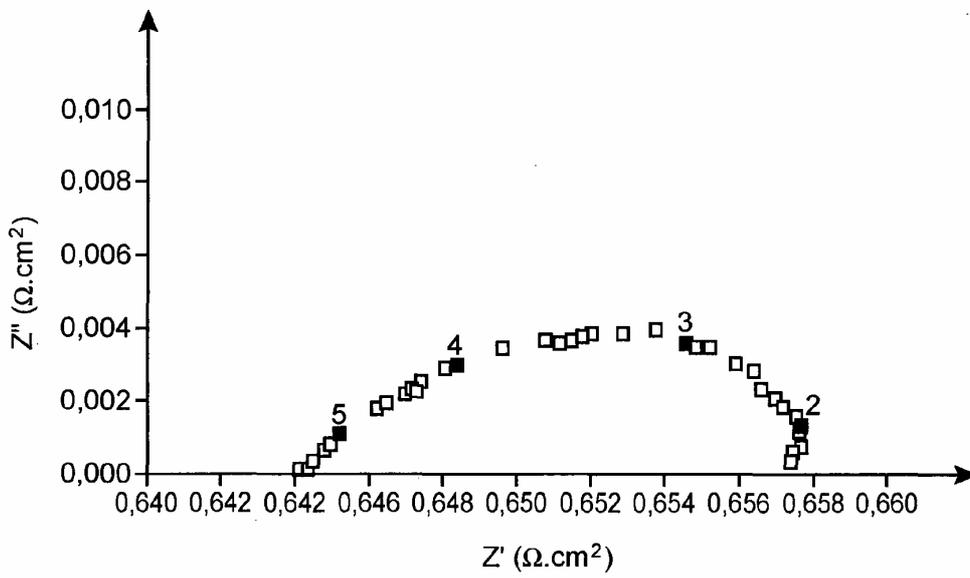


FIG.3