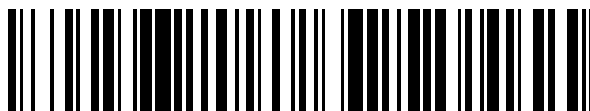


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 764**

51 Int. Cl.:

H01M 8/12 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01)
C25D 13/02 (2006.01)
H01M 8/126 (2006.01)
H01M 8/0206 (2006.01)
H01M 8/0286 (2006.01)
H01M 8/0297 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2003** **PCT/GB2003/00820**
87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2003** **WO03075382**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2003** **E 03706738 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2017** **EP 1497877**

54 Título: **Formación de una capa de electrolito de cerámica sinterizada impermeable sobre un sustrato de hoja metálica para pila de combustible de óxido sólido**

30 Prioridad:

06.03.2002 GB 0205291

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.10.2017

73 Titular/es:

CERES INTELLECTUAL PROPERTY COMPANY LIMITED (100.0%)
Viking House, Foundry Lane Horsham
Sussex RH13 5PX, GB

72 Inventor/es:

STEELE, BRIAN CHARLES HILTON;
ATKINSON, ALAN;
KILNER, JOHN ANTHONY;
BRANDON, NIGEL PETER;
RUDKIN, ROBERT ARTHUR y
OISHI, NAOKI

74 Agente/Representante:

RIZZO, Sergio

ES 2 638 764 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

Formación de una capa de electrolito de cerámica sinterizada impermeable sobre un sustrato de hoja metálica para pila de combustible de óxido sólido

5 **[0001]** La presente invención se encuadra en el campo de la formación de capas de electrolito de cerámica impermeable. Más en concreto, la presente invención se encuadra en el campo de la formación de capas de cerámica impermeable sinterizada para pilas de combustible de óxido sólido.

10 **[0002]** El documento PCT con número de publicación internacional WO 02/35628 A1 describe las ventajas de utilizar vías de procesamiento de cerámica baratas convencionales para fabricar matrices de pilas de combustible de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés) sobre sustratos de acero inoxidable. Las vías de fabricación alternativa, que conllevan la utilización de procesos de pulverización por plasma (p. ej., el documento GB-A-1049428), métodos de pulverización/evaporación al vacío (Ref 1), y vías de deposición química en fase de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) (Ref 2), son considerablemente más caras. Sin embargo, las vías de procesamiento de cerámica convencionales, que conllevan la deposición de los polvos cerámicos relevantes y el desarrollo de la microestructura relevante mediante sinterización a temperaturas elevadas, no son claras debido a los rechupes asociados de los polvos depositados y a las limitaciones a consecuencia de restricciones en las temperaturas de sinterización máximas admisibles. Por ejemplo, pueden presentarse restricciones de temperatura mediante la utilización de sustratos de acero inoxidable; para evitar la degradación de las propiedades de los sustratos de acero inoxidable la temperatura de sinterización máxima se limita normalmente a alrededor de 1000 °C. Steele B.C.H., Solid State Ionics 134 (2000) p3-20 hace referencia a una vía de sinterización en fase líquida, una vía de CVD asistida electrostáticamente y técnicas de procesamiento de deposición en fase de vapor (PVD, por sus siglas en inglés) para fabricar películas gruesas, impermeables y densas de electrolito de CGO sobre hoja de acero inoxidable ferrítico, y hace hincapié en que los procesos no sobrepasan los 1000 °C. Otras referencias relacionadas con la fabricación de SOFC incluyen Ralph J.M., *et al*, Electrochem. Soc. Proc., vol. 16, 2001, p466-475; Metals Handbook, 10th edition, ISBN 0-87170-377-7 (1990), p931; y Wegst C. W., "Stahlschlüssel, 19. Auflage" (2001), ISBN 3-922599-17-6, p350.

30 **[0003]** Además, los problemas asociados a la obtención de revestimientos de óxido densos sobre sustratos metálicos se identifican en la literatura. El rechupe del polvo depositado durante la sinterización puede generar tensiones muy grandes que pueden sobrepasar la resistencia a la rotura de la cerámica, lo que da lugar al agrietamiento del revestimiento. De forma alternativa, algunas veces, las tensiones pueden adaptarse mediante el curvado del sustrato metálico, pero esto no es deseable en muchos contextos. El grado de curvado depende de la rigidez del sustrato. Una manera de reducir el rechupe es la introducción de un polvo metálico. La expansión de volumen asociada a la formación del óxido metálico puede compensar en cierta medida el rechupe de la sinterización. Entre los ejemplos, se incluye la unión de reacción de revestimientos de Al_2O_3 (Ref 3) mediante la utilización de mezclas de polvo de $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y la formación de revestimientos de mullita (Ref 4) que conllevan la adición de polvo de Si a materiales de alúmina-sílice.

[0004] Sin embargo, la presencia de alúmina o de sílice que contienen fases en un electrolito basado en cerios, particularmente en límites de grano, reduciría la conductividad iónica y la densidad de potencia de la pila de SOFC.

40 **[0005]** El documento WO-A-01/09968 expone, en un modo de realización, un material para electrolito/membrana en verde aplicado como un revestimiento sobre una capa de sustrato prensada en verde y, opcionalmente, después de prensar adicionalmente el conjunto de sustrato revestido para aumentar la densidad en verde de la película de electrolito y mejorar la adhesión de electrolito a electrodo, se sinteriza el conjunto, por medio de lo cual el material para electrolito/membrana y el sustrato se cuecen conjuntamente, por ejemplo, a aproximadamente 1200-1500 °C, para formar un revestimiento cerámico densificado sobre un sustrato de material cerámica-metal, metal o aleación de metales poroso. En otro modo de realización, se aplica un material para electrolito/membrana en verde a modo de revestimiento sobre un sustrato de material cerámica-metal, metal o aleación de metales poroso previamente cocido (previamente sinterizado), y se sinteriza el revestimiento sobre el sustrato, por ejemplo, a aproximadamente 1200-1500 °C, para formar un revestimiento cerámico densificado sobre el sustrato poroso.

50 **[0006]** El documento US-A-3 985 576 expone el prensado de un polvo de electrolito de cerámica (alfa-alúmina) en una forma cilíndrica sólida, lo que se compacta adicionalmente mediante prensado isostático en bolsa húmeda, antes de sinterizarse finalmente a 1550 °C.

55 **[0007]** El documento Du Y, *et al.*, Journal of the European Ceramic Society 21 (2001), pp727-735 expone el prensado isostático de un polvo de electrolito de cerámica de LaGaO_3 dopado con (Sr, Mg) (LSGM) en discos. Los discos, después de sinterizarse a 1500 °C, se cortaron en muestras en forma de barra que se utilizaron como muestras de referencia para la comparación con barras tubulares de LSGM extruidas y sinterizadas. La invención es un método según la reivindicación 1 y una pila de combustible de óxido sólido según la reivindicación 25. Da a conocer un método de formación de una capa de electrolito de cerámica sinterizada impermeable de una pila de

combustible de óxido sólido, comprendiendo dicho método las etapas de: depositar un polvo cerámico sobre un sustrato de hoja de acero inoxidable o encima de una capa intermedia de electrodo cerámico porosa sobre dicho sustrato, mediante la utilización de deposición electroforética para formar una capa de polvo cerámico depositado; prensar isostáticamente dicha capa de polvo cerámico depositado para formar una capa de polvo cerámico comprimido; y calentar dicha capa de polvo cerámico comprimido a una temperatura inferior a 1100 °C para sinterizar dicho polvo cerámico comprimido para formar dicha capa de electrolito de cerámica sinterizada sobre dicho sustrato.

[0008] La invención reconoce que la deposición electroforética seguida de prensado isostático puede formar una capa de polvo cerámico comprimido con una densidad suficiente que, cuando se sinteriza, tiene propiedades deseables. Estas propiedades incluyen, por ejemplo, alta densidad (p. ej., densidad teórica de > 96 %) de manera que la película de electrolito sinterizado sea fundamentalmente impermeable al aire y a los gases de combustión producidos por la pila de SOFC.

[0009] Además, la película de electrolito sinterizado impermeable debería, preferiblemente, tener una resistividad específica de zona (ASR, por sus siglas en inglés) inferior a alrededor de 0,5 ohm cm² para garantizar que pueden generarse densidades de potencia elevada mediante la pila de combustible. Por ejemplo, la capa de cerámica sinterizada puede someterse a un nivel reducido de contracción lineal y pueden generarse mediante la utilización de una temperatura suficientemente baja para evitar dañar otros elementos dentro del sistema.

[0010] La invención es particularmente útil en situaciones en las que el sustrato es una hoja de acero inoxidable de acero inoxidable ferrítico, tal como la norma europea 1.4509. Dichos aceros inoxidables son sumamente convenientes debido a sus otras propiedades para su utilización dentro de pilas de combustible de óxido sólido, pero se someten a restricciones de temperatura si no se degradan mediante la sinterización de una capa de cerámica depositada encima de ellos.

[0011] La capa de polvo cerámico comprimido se calienta a una temperatura inferior a 1100 °C y, preferiblemente, a una temperatura inferior a 1000 °C. Dicho calentamiento ocurre, de forma deseable, en una atmósfera inerte, tal como gas argón o una mezcla de gases (p. ej., CO₂/H₂) diseñados para imponer una presión parcial de oxígeno adecuada en el horno de sinterización.

[0012] La etapa de prensado isostático, en modos de realización preferidos, aplica una presión de entre 100 y 500 MPa. El prensado isostático, de forma ventajosa, utiliza una prensa isostática en bolsa húmeda.

[0013] Si bien la capa de cerámica sinterizada que se genera podría ser una de una variedad de diferentes capas en una pila de combustible de óxido sólido que se produce, la capa de cerámica sinterizada es, preferiblemente, una capa de electrolito impermeable tal como una capa de electrolito de CGO o, más preferiblemente, una capa de Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}.

[0014] En modos de realización preferidos de la invención, la capa de cerámica sinterizada y el sustrato se eligen para tener considerablemente el mismo coeficiente de dilatación térmica. De esta manera, pueden reducirse las tensiones inducidas térmicamente durante la variación cíclica de la temperatura de la pila de combustible de óxido sólido.

[0015] Las técnicas de deposición electroforética y de prensado isostático permiten la producción de modos de realización preferidos de la invención en los que el polvo cerámico está sustancialmente libre de polvo metálico y sustancialmente libre de ligantes orgánicos o plastificantes.

[0016] La presente técnica es particularmente adecuada para su utilización en modos de realización en los que el sustrato es una hoja de acero inoxidable perforada o se procesará para formarla, que proporciona un soporte para la capa de cerámica sinterizada al tiempo que permite que el gas circule a través de la hoja de acero inoxidable hasta la capa de cerámica sinterizada.

[0017] Si bien se observará que la capa de cerámica sinterizada puede formarse sobre un sustrato de acero inoxidable, también puede, de forma alternativa, formarse sobre una capa intermedia porosa, tal como una capa de electrodo cerámico. En algunos modos de realización preferidos, la capa de electrodo cerámico es una capa de ánodo cerámico formada a partir de polvo de NiO/CGO y sinterizada en una atmósfera reductora a menos de 1000 °C.

[0018] En otros modos de realización preferidos, la capa intermedia de electrodo cerámico porosa puede ser una capa de cátodo cerámico formada a partir de polvo de Gd_{1-x}Sr_xCoO₃/CGO y cocerse a una temperatura de entre 700 y 800 °C.

[0019] Se ha descubierto que las capas de cerámica sinterizada impermeables que tienen propiedades particularmente deseables se producen cuando la capa de polvo cerámico comprimido se forma para tener una densidad de un 55-60 % de la densidad teórica.

[0020] Otro aspecto de la presente invención da a conocer una pila de combustible de óxido sólido que incluye una capa de electrolito de cerámica sinterizada impermeable formada según las técnicas que se han descrito anteriormente.

[0021] A continuación, se describirán modos de realización de la invención, sólo a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

La figura 1 ilustra, de forma esquemática, la formación de una pila de combustible de óxido sólido de acuerdo con un primer modo de realización.

La figura 2 ilustra, de forma esquemática, la formación de una pila de combustible de óxido sólido de acuerdo con un segundo modo de realización.

La figura 3 ilustra, de forma esquemática, la formación de una pila de combustible de óxido sólido de acuerdo con un segundo modo de realización.

[0022] A continuación, se describen procedimientos para abordar las dificultades analizadas anteriormente mediante la utilización de materiales y estructuras similares a las que se especifican en el documento WO-A-02/35628, que incluyen una hoja de acero inoxidable ferrítico (p. ej., la norma europea 1.4509) y un electrolito de cerámica basado en cerios (p. ej., $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$). Se seleccionaron estos materiales debido a su excelente compatibilidad de coeficiente de dilatación térmica (ambos alrededor de $12,5 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$), lo que permite que las pilas de SOFC resistan una variación cíclica de la temperatura rápida. Asimismo, la utilización del electrolito de cerámica de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO), permite que la pila se maneje a temperaturas de alrededor de 500 °C, lo que proporciona más ventajas asociadas a las disposiciones para sellar los colectores de placa bipolar, así como degradación reducida de los componentes de la pila.

[0023] Este enfoque pretende garantizar que la densidad del revestimiento depositado es lo suficientemente alta (un 55-60 % de la densidad teórica) para reducir la contracción lineal a alrededor de un 12-15 %. Mediante la utilización de deposición electroforética (EPD, por sus siglas en inglés) seguida de prensado isostático en bolsa húmeda (100-500 MPa) es posible obtener películas impermeables densas (de 5-20 micras de grosor) de un tamaño de hasta 5 x 5 cm de electrolitos de CGO sobre hojas de acero inoxidable ferrítico (de 100 micras de grosor) mediante sinterización en atmósferas inertes (p. ej., argón) o en atmósferas a presión parcial de oxígeno controladas a temperaturas de alrededor de 1000 °C. Las ventajas asociadas a la utilización de EPD (Ref 5) consisten en que, pueden obtenerse inicialmente depósitos razonablemente densos, 40-45 %, en patrones/matrices bien definidos sobre el acero inoxidable. Asimismo, la formación del depósito no requiere adiciones de ligantes orgánicos y/o plastificantes, que podrían ser problemáticos a la hora de eliminarse completamente durante la sinterización en atmósferas inertes o reductoras. Los depósitos/revestimientos de EPD se colocan en el interior de una prensa isostática en bolsa húmeda sometida a presiones comprendidas en el intervalo de 100-500 Mpa. Un comentario final se refiere a la sinterización de revestimientos de CGO compactados sobre acero inoxidable. Patentes anteriores (Ref 6) y publicaciones (Ref 7) han propuesto que se necesitan adiciones previas de (aproximadamente 2 por ciento de cationes de) CoO , NiO , Cu_2O , etc. a CGO para garantizar la formación de muestras densas (>96 % de densidad teórica) de CGO durante la sinterización a temperaturas inferiores a 1000 °C. Sin embargo, se ha demostrado que la deposición de EPD sobre acero inoxidable ferrítico seguida de prensado isostático y sinterización en una atmósfera interte (argón) o a presión parcial de oxígeno controlada de un polvo de CGO comercial (Rhodia, número de lote 99004/98, d_{50} (micras) 0,48, y zona de superficie (m^2/g) 23) puede producir una película de electrolito impermeable densa sin la adición previa de un óxido metálico. Naturalmente, se reconoce que pueden transportarse pequeñas cantidades de hierro, cromo y níquel en el electrolito de CGO durante el proceso de sinterización desde el sustrato de acero inoxidable y/o los ánodos de Ni (Cu)-CGO. Sin embargo, la presencia de los metales de transición seleccionados en la película de CGO sinterizado es una consecuencia del proceso de sinterización y no de la adición previa de un óxido metálico seleccionado. A continuación, se proporcionan ejemplos de las configuraciones de SOFC que pueden producirse mediante la utilización de los procedimientos de fabricación descritos anteriormente en combinación con procedimientos de mecanizado fotoquímico (PCM, por sus siglas en inglés) y de mecanizado con láser.

[0024] En un primer ejemplo ilustrado en la figura 1, la formación de un electrolito de película gruesa densa es el procedimiento de fabricación inicial. Con referencia a la figura 1, se llevan a cabo las siguientes etapas:

Etapas 1A

[0025] Electrolito de CGO de película gruesa depositado encima de una hoja de acero inoxidable de 100 micras de grosor mediante EPD. Depósito y sustrato prensados isostáticamente a 300 MPa y sinterizados, a continuación, en argón a 1000 °C.

Etapas 1B

[0026] El metal en la zona "a" se mecaniza fotoquímicamente (PCM) hasta obtener un patrón adecuado, tal como el diseño de rejilla que se muestra en el plano "b". La estructura de rejilla porosa proporciona un soporte para la película de electrolito y proporciona acceso al reverso de la película de electrolito. Durante el proceso de

PCM, la película de electrolito expuesta se protege mediante una capa protectora. La interfaz de electrolito/metal normalmente incorpora una capa fina rica en Cr_2O_3 (de ~1 micra de grosor) formada durante el procedimiento de sinterización. Esta capa puede perforarse por medio de ablación/perforación por láser o fresado de haces iónicos para exponer la película de electrolito trasera.

5 **Etapa 1C**

[0027] La etapa final consiste en cargar polvo de ánodo (p. ej., NiO/CGO) en el soporte metálico perforado (zona "a") mediante la utilización de una lechada de polvo y depositar polvo de cátodo (p. ej., $\text{Gd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-x}/\text{CGO}$) encima del electrolito (zona "c") mediante la utilización de, por ejemplo, serigrafía. A continuación, el conjunto completo se cuece conjuntamente en el rango de temperatura de 700-800 °C para desarrollar la microestructura y la adhesión de los electrodos porosos.

[0028] En un segundo modo de realización ilustrado en la figura 2, se fabrica un ánodo y un electrolito de película gruesa densa antes de que se proporcione un procedimiento de mordentado trasero. Esta técnica se desarrolla de acuerdo con las siguientes etapas:

Etapa 2A

- 15 [0029] Hueco (de 10-20 micras de profundidad) formado en la hoja de acero inoxidable ferrítico mediante PCM.

Etapa 2B

- 20 [0030] Polvo de ánodo (p. ej., NiO/CGO) depositado en el hueco mediante EPD. Ánodo sinterizado en atmósfera reductora a 1000 °C para reducir el NiO y desarrollar microestructura de ánodo porosa. Polvo de electrolito (CGO) depositado encima del ánodo junto con la zona de recubrimiento encima de la hoja metálica mediante la utilización de EPD. Después del prensado isostático, el electrolito de película gruesa densa se fabrica mediante sinterización en atmósfera inerte (argón) a 1000 °C.

Etapa 2C

- 25 [0031] El metal en la zona "a" se mecaniza fotoquímicamente (PCM) hasta obtener un patrón adecuado, tal como el diseño de rejilla que se muestra en el plano "b". La estructura de rejilla porosa proporciona un soporte para el ánodo y la película de electrolito, y proporciona acceso al reverso de la capa de ánodo. Durante el proceso de PCM, la película de electrolito expuesta se protege mediante resistencia. La interfaz de ánodo/metal normalmente incorpora una capa fina rica en Cr_2O_3 (de ~1 micra de grosor) formada durante el procedimiento de sinterización. Esta capa puede perforarse por medio de ablación/perforación por láser o fresado de haces iónicos para exponer la película de electrolito trasera.

30 **Etapa 2D**

[0032] La etapa final en la fabricación de la estructura de SOFC consiste en depositar polvo de cátodo (p. ej., $\text{Gd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3/\text{CGO}$) sobre la superficie superior de la película de electrolito mediante serigrafía, a lo que sigue un proceso de cocción a 700-88 °C para desarrollar la microestructura del cátodo poroso y estimular la adhesión al electrolito.

- 35 [0033] A modo de tercer ejemplo, todo el procesamiento de una hoja metálica se completa antes de la formación de la película de electrolito densa sobre dicha hoja. Esta técnica se desarrolla mediante las siguientes etapas:

Etapa 3A

- 40 [0034] Hoja metálica de doble grabado (PCM) para proporcionar hueco en la superficie superior (zona "c") de aproximadamente 10 micras de profundidad. El metal en la zona "a" se mecaniza fotoquímicamente (PCM) hasta obtener un patrón adecuado, tal como el diseño de rejilla que se muestra en el plano "b". Esta estructura de rejilla porosa ayuda a poner rígida la riostra central, que normalmente tiene un grosor de 20-50 micras. Si procede, el hueco "c" también puede estamparse (p. ej., estructura de rejilla "b").

Etapa 3B

- 45 [0035] A continuación, se perforan los agujeros en la riostra central mediante perforación por láser. La densidad normal de los agujeros (de 10-20 micras de diámetro) que ha demostrado ser satisfactoria y económica se comprende en el rango de 300-600/cm². Después de la perforación por láser, el sustrato metálico puede recocerse a 1000 °C en una atmósfera inerte para eliminar las tensiones asociadas a las zonas afectadas por el calor.

Etapa 3C

- 50 [0036] Polvo de ánodo (NiO/CGO) depositado en el hueco mediante EPD. Ánodo sinterizado en atmósfera reductora a 1000 °C para reducir el NiO y desarrollar microestructura de ánodo porosa. Polvo de electrolito

(CGO) depositado encima del ánodo junto con la zona de recubrimiento encima de la hoja metálica mediante la utilización de EPD. Después del prensado isostático, el electrolito de película gruesa densa se fabrica mediante sinterización en atmósfera inerte (argón) o a una presión parcial de oxígeno adecuada a alrededor de 1000 °C.

Etapas 3D

5 **[0037]** La etapa final en la fabricación de la estructura de SOFC consiste en depositar polvo de cátodo (p. ej., $\text{Gd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3/\text{CGO}$) sobre la superficie superior de la película de electrolito mediante serigrafía, a lo que sigue un proceso de cocción a 700-800 °C para desarrollar la microestructura del cátodo poroso y estimular la adhesión al electrolito.

10 **[0038]** Después de fabricarse las estructuras de SOFC, se junta la hoja de acero inoxidable a la placa bipolar de acero inoxidable mediante soldadura con láser. Esta disposición, por un lado, proporciona el contacto eléctrico y, por otro, impermeabiliza el sistema de distribución de gas subyacente incorporado en la placa bipolar de acero inoxidable.

REFERENCIAS

[0039]

- 15 1. C. R. Aita and H-K. Kwok, J. Am. Ceram. Soc., 73, (1990), 3209
2. U. Pal and S. C. Singhal, J. Electrochemical Soc., 137, (1990), 2937
3. D. Holz, S. Wu, S. Scheppokat and N. Claussen, J. Am. Ceram. Soc., 77, (1994), 2509
4. D. Holz, S. Pagel, C. Bowen, S. Wu, and N. Claussen, J. European Ceramic Soc., 16, (1996), 255
5. O. O. Van der Biest, and L. J. Vanderperre, Ann. Rev. Mater. Sci., 29, (1999), 327
- 20 6. C. Kleinlogel, M. Goedickemeier, and L. Gauckler, European Patent, EP1,000,913 (18.05.2000)
7. C. Kleinlogel and L. J. Gauckler, P.255 in SOFC VI, Eds S. C. Singhal and M. Dockiya, Proc. Vol 99-19 (Electrochemical Society, New Jersey, USA 1999)

REIVINDICACIONES

1. Un método de formación de una capa de electrolito de cerámica sinterizada impermeable de una pila de combustible de óxido sólido, comprendiendo dicho método las etapas de:
5 depositar un polvo cerámico sobre un sustrato de hoja de acero inoxidable o encima de una capa intermedia de electrodo cerámico porosa sobre dicho sustrato, mediante la utilización de deposición electroforética para formar una capa de polvo cerámico depositado;
prensar isostáticamente dicha capa de polvo cerámico depositado para formar una capa de polvo cerámico comprimido; y
10 calentar dicha capa de polvo cerámico comprimido a una temperatura inferior a 1100 °C para sinterizar dicho polvo cerámico comprimido para formar dicha capa de electrolito de cerámica sinterizada sobre dicho sustrato.
2. Un método según la reivindicación 1, donde dicho sustrato es acero inoxidable ferrítico.
3. Un método según la reivindicación 2, donde dicho sustrato es un acero inoxidable ferrítico que tiene la norma europea 1.4509.
- 15 4. Un método según la reivindicación 1, donde dicha etapa de calentamiento calienta dicha capa de polvo cerámico comprimido a una temperatura inferior a 1000 °C.
5. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha etapa de calentamiento ocurre en una atmósfera inerte o una atmósfera a presión parcial de oxígeno controlada.
- 20 6. Un método según la reivindicación 5, donde dicha etapa de calentamiento ocurre en una atmósfera de gas argón o una atmósfera a presión parcial de oxígeno controlada.
7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha etapa de prensado isostático aplica una presión de entre 100 y 500 MPa.
8. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha etapa de prensado isostático utiliza una prensa isostática en bolsa húmeda.
- 25 9. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha capa de electrolito de cerámica sinterizada es una capa de electrolito dentro de dicha pila de combustible de óxido sólido.
10. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha capa de electrolito de cerámica sinterizada es una capa de electrolito de CGO.
- 30 11. Un método según la reivindicación 10, donde dicha capa de electrolito de cerámica sinterizada es una capa de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$.
12. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha capa de electrolito de cerámica sinterizada y dicho sustrato tienen un coeficiente de dilatación térmica sustancialmente igual.
13. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el polvo cerámico está sustancialmente libre de polvo metálico.
- 35 14. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho polvo cerámico está sustancialmente libre de ligantes orgánicos o plastificantes.
15. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho sustrato de hoja de acero inoxidable es una hoja de acero inoxidable perforada que proporciona un soporte para dicha capa de electrolito de cerámica sinterizada al tiempo que permite que el gas circule a través de dicha hoja de
40 acero inoxidable hasta dicha capa de electrolito de cerámica sinterizada.
16. Un método según la reivindicación 1, donde dicho polvo cerámico se deposita encima de una capa intermedia de electrodo cerámico porosa sobre dicho sustrato.
17. Un método según la reivindicación 16, donde dicho polvo cerámico se deposita encima de la capa intermedia de electrodo cerámico porosa junto con una zona de recubrimiento encima de dicho sustrato.
- 45 18. Un método según la reivindicación 16, donde dicha capa intermedia de electrodo cerámico porosa es una capa de ánodo cerámico.
19. Un método según la reivindicación 18, donde dicha capa intermedia de ánodo cerámico porosa se forma a partir de polvo de NiO/CGO .

20. Un método según la reivindicación 18, donde dicha capa de ánodo cerámico se sinteriza en una atmósfera reductora a menos de 1000 °C.
21. Un método según la reivindicación 1, que también comprende la formación de una capa de electrodo cerámico porosa sobre dicha capa de electrolito de cerámica sinterizada.
- 5 22. Un método según la reivindicación 21, donde dicha capa de electrodo cerámico porosa es una capa de cátodo cerámico.
23. Un método según la reivindicación 22, donde dicha capa de cátodo cerámico se forma a partir de polvo de $Gd_{1-x}Sr_xCoO_3/CGO$.
- 10 24. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 21, 22 y 23, donde dicha capa de electrodo cerámico se cuece a entre 700 y 800 °C.
25. Una pila de combustible de óxido sólido que incluye una capa de electrolito de cerámica sinterizada impermeable formada según un método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.

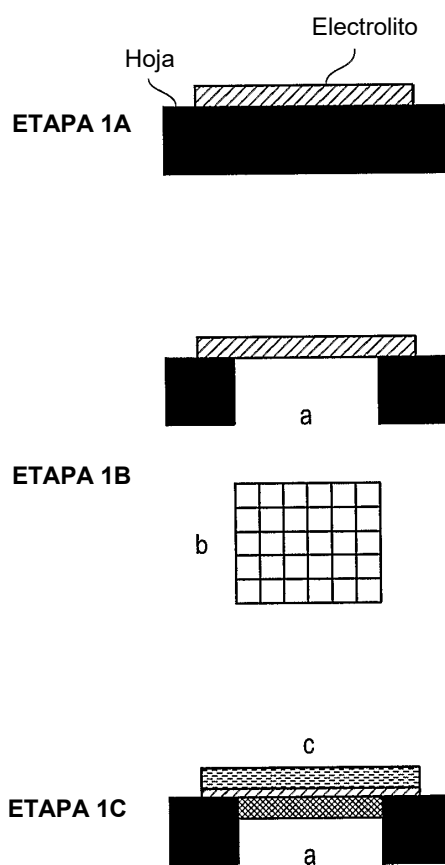
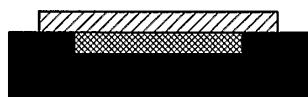


Fig. 1

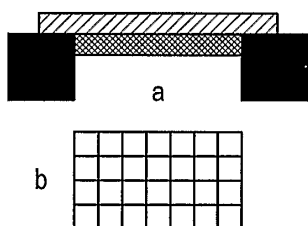
ETAPA 2A



ETAPA 2B



ETAPA 2C



ETAPA 2D

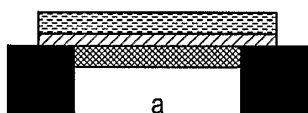


Fig. 2

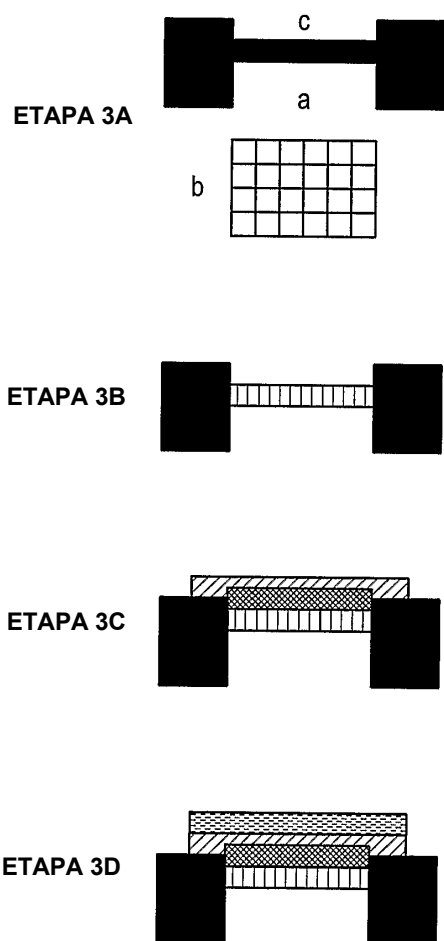


Fig. 3