

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 764**

51 Int. Cl.:

C04B 35/486 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 8/12 (2006.01)

H01M 8/1253 (2006.01)

H01M 8/124 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.01.2008 PCT/US2008/050748**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.07.2008 WO08089037**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2008 E 08705842 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2102132**

54 Título: **Preparación de productos sinterizados por reacción de circonia estabilizada con itria**

30 Prioridad:

19.01.2007 US 625207

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

24.11.2017

73 Titular/es:

**COORSTEK INC. (100.0%)
16000 TABLE MOUNTAIN PARKWAY
GOLDEN, CO 80403, US**

72 Inventor/es:

**SWARTZLANDER, RUTHIE y
COORS, W., GROVER**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 643 764 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

Preparación de productos sinterizados por reacción de circonia estabilizada con itria

Referencias cruzadas a solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud es una continuación en parte de la Solicitud del Documento de Patente de los EE.UU. de Número de Serie 11/014,198, presentada el 15 de Diciembre de 2004, y titulada "Preparación de productos sinterizados por reacción de circonia estabilizada con itria", cuyo contenido completo se incorpora aquí como referencia para todos los fines.

Antecedentes de la invención

10 Esta invención se refiere a la preparación de materiales que se pueden usar los electrodos y electrólitos de celdas de combustible de electrólito sólido. En particular, la invención se refiere a métodos para fabricar electrodos de celdas de combustible que contienen circonio y electrólitos que no se preparan a partir de caros materiales de partida precursores de circonia estabilizada con itria (YSZ, por sus siglas en inglés).

15 Las celdas de combustible de electrólito sólido incluyen tanto las celdas de combustible de óxido sólido que conducen iones de oxígeno (SOFC, por sus siglas en inglés) como las celdas de combustible cerámicas protónicas (PCFC, por sus siglas en inglés). Cada celda de combustible incluye un par de electrodos separados por un electrólito cerámico que permite a los iones (por ejemplo, iones de oxígeno, protones, etc.) migrar entre los electrodos cuando la celda genera corriente eléctrica. En las celdas de combustible de electrólito sólido, la capa de material electrolítico se mantiene a menudo delgada (por ejemplo, aproximadamente 25 μm o menos) para permitir una migración iónica eficaz entre los electrodos. Tal capa delgada de electrólito hecha de cerámica conductora de 20 iones es usualmente demasiado frágil para auto-soportarse, y por lo tanto requiere una capa de soporte subyacente.

En algunos diseños de celdas de combustible, uno de los electrodos actúa como un soporte de electrólito además de ser un electrodo. Por ejemplo, el ánodo de la celda de combustible puede ser un electrodo de ánodo autoportante en el que se forma la capa de electrólito delgada. No es sorprendente que los electrodos que actúan como capas de soporte usen mucho más material de partida que los electrodos de no soporte.

25 En el caso de las SOFC soportadas por ánodo, las celdas funcionan a temperaturas de aproximadamente 700°C a aproximadamente 1.000°C, requiriendo que el coeficiente térmico de expansión (TCE, por sus siglas en inglés) esté estrechamente emparejado entre el del electrólito y el del ánodo para evitar que la capa delgada de electrólito se fracture así como para mantener una buena adhesión entre las capas. Una forma de igualar los TCE (por sus siglas en inglés) es hacer que una porción sustancial del electrólito y del ánodo sean del mismo material. Un material que 30 se ha usado con éxito tanto en el electrólito como en el ánodo autoportante de las celdas de combustible de electrólito sólido es circonia estabilizada con itria (YSZ, por sus siglas en inglés). En el electrólito, la YSZ actúa como un buen conductor de iones de oxígeno a las temperaturas de operación de las celdas de combustible, y en los electrodos la YSZ proporciona un buen soporte de sustrato para materiales conductores que conducen la corriente eléctrica. Por ejemplo, el ánodo puede estar hecho de una mezcla de óxido de níquel (NiO) dispersado 35 homogéneamente en la YSZ. Cuando el óxido de níquel se reduce a níquel metálico, el material se convierte en un compuesto cerámico-metal eléctricamente conductor o "cermet". La YSZ finamente dispersada en el ánodo también proporciona el límite de tres fases (TPB, por sus siglas en inglés) entre el gas, el electrodo y el electrólito.

40 Desafortunadamente, los métodos convencionales para fabricar la YSZ para celdas de combustible de electrólito sólido son complejos y costosos. En un método, los polvos de circonia monoclinica (ZrO_2) y de itria (Y_2O_3) al 8 % en moles se mezclan, y calcinan a alta temperatura (por ejemplo, aproximadamente a 1.700°C) para formar circonia de fase tetragonal y cúbica. A medida que la reacción continúa, resulta circonia de fase cúbica completamente estabilizada con itria (es decir, YSZ). La reacción es lenta, y la conversión de la circonia en YSZ itria requiere que la mezcla se mantenga a alta temperatura durante un período de tiempo prolongado. Como resultado, la YSZ se forma como un polvo de grano grande (por ejemplo, granos superiores a 1 μm de diámetro), que pueden tener que ser 45 molidos extensamente antes de que se puedan usar en electrólitos y electrodos de celdas de combustible. Otros métodos convencionales de fabricación de la YSZ, tales como la pirolisis por pulverización y la co-precipitación, son aún más complicados y costosos.

50 El alto costo de la YSZ producida por los métodos convencionales es un impedimento para la adopción generalizada de celdas de combustible de electrólito sólido para necesidades de energía residenciales e industriales. Este impedimento es especialmente agudo para las celdas de combustible con un electrodo autoportante que puede representar el 90 % o más del material total usado en la celda. Por lo tanto, el desarrollo de métodos menos complicados y costosos para fabricar la YSZ para electrodos de celdas de combustible y electrólitos proporcionaría un avance significativo en la fabricación de celdas de combustible menos costosas y más competitivas para la generación de energía eléctrica.

55 El Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 2006/0125157 proporciona un material compuesto de la forma YSZ/NiO. El Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 3.607.323 proporciona un agente de sinterización que contiene cobalto para la YSZ.

Según la presente invención, se proporciona un método para fabricar una circonia estabilizada con itria sinterizada por reacción, comprendiendo el método proporcionar una mezcla en polvo de circonia, itria y un 2 %, en peso, o menos de óxido de níquel, en donde la circonia estabilizada con itria no se añade a la mezcla; y sinterizar la mezcla en polvo a 1.500°C o menos, durante 5 horas o menos, para formar la circonia estabilizada con itria sinterizada por reacción que comprende YSZ cúbica.

La invención también proporciona un método para fabricar un electrólito de celda de combustible.

Las realizaciones incluyen además las etapas de hacer un electrodo de celda de combustible. Los métodos pueden incluir la etapa de formar un cuerpo sin calcinar, o "verde" que incluye circonia, itria y un óxido metálico, donde sustancialmente no se añade circonia estabilizada con itria al cuerpo verde. El método también incluye conformar el cuerpo verde en una forma del electrodo, y sinterizar el cuerpo verde a aproximadamente 1.500°C o menos para formar un cuerpo sinterizado que incluye circonia cúbica estabilizada con itria y el óxido metálico. En esta realización, se añade un exceso del óxido metálico en aproximadamente un 65 % en peso, a la formulación de manera que la circonia estabilizada con itria y el óxido metálico coexistan en el cuerpo sinterizado. El método puede incluir también la reducción del cuerpo sinterizado para formar el electrodo.

La invención también se puede emplear en métodos de fabricación de una celda de combustible de óxido cerámico. Los métodos incluyen las etapas de formar un electrodo autoportante, formar un electrólito sobre el electrodo autoportante, y formar un segundo electrodo sobre el electrólito. El electrólito se puede hacer combinando circonia, itria y aproximadamente un 2 %, en peso, o menos de un óxido metálico, donde no se añade circonia estabilizada con itria, y sinterizar la mezcla a aproximadamente 1.500°C o menos, durante aproximadamente 5 horas o menos, para formar una circonia estabilizada con itria sinterizada por reacción y el óxido metálico. Cuando el electrodo se fabrica también a partir de circonia estabilizada con itria sinterizada por reacción y el óxido metálico, el óxido metálico se disuelve sustancialmente en el electrólito, pero coexiste con la circonia estabilizada con itria en el electrodo a una concentración para hacer el electrodo conductor electrónicamente tras la reducción del óxido metálico en el electrodo al metal conductor.

Ejemplos de métodos relacionados con la invención incluyen métodos para fabricar celdas de combustible electrolíticas sólidas. Los métodos incluyen las etapas de formar un electrodo autoportante a partir de un cermet de YSZ, formar un electrólito en el electrodo autoportante, y formar un segundo electrodo sobre el electrólito. El cermet de YSZ se puede fabricar combinando circonia, itria y un óxido metálico en una mezcla en polvo, donde no es necesaria la circonia estabilizada con itria. A continuación, se puede sinterizar la mezcla a aproximadamente 1.500°C o menos durante aproximadamente 5 horas o menos para formar un cuerpo de dos fases reaccionado que incluye circonia cúbica estabilizada con itria y el óxido metálico. El cuerpo de dos fases se puede reducir para formar el electrodo autoportante.

Las realizaciones y características adicionales se exponen en parte en la descripción que sigue, y en parte se harán evidentes para los expertos en la técnica tras el examen de la memoria descriptiva, o se pueden aprender mediante la práctica de la invención. Las características y ventajas de la invención se pueden realizar y alcanzar por medio de las instrumentalidades, combinaciones y métodos descritos en la memoria descriptiva.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo que muestra algunos de los pasos de una realización del método de la invención para fabricar el electrodo;

Las Figuras 2A-B muestran distribuciones en la sección transversal de las partículas antes y después de una reducción del óxido de níquel a níquel metálico en el electrodo;

La Figura 3 muestra una sección transversal de una celda de combustible de electrólito sólido con un electrodo de soporte de cermet;

La Figura 4 es un patrón de difracción de rayos X de una mezcla sinterizada de circonia-itria y óxido de níquel comparado con el de la 8YSZ fabricada comercialmente;

La Figura 5 es un patrón de difracción de rayos X de una mezcla de circonio-itria calcinada en comparación con el de la 8YSZ fabricada comercialmente;

La Figura 6 es un gráfico de barras que muestra las densidades aparentes de compuestos calcinados de YSZ dopada con NiO como un porcentaje de la densidad teórica de la YSZ de fase cúbica pura;

La Figura 7 es un gráfico de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) para la YRSZ dopada con hasta un 2 % en peso. de NiO, centrado en el pico cúbico (111) (tetragonal (101)) que muestra la división monoclinica (111) en la YRSZ sin NiO;

La Figura 8 es un gráfico de XRD (por sus siglas en inglés) de los picos cúbicos/tetragonales del principio en la YRSZ dopada con NiO y de la 8YS de Tosoh;

La Figura 9 es un gráfico de XRD (por sus siglas en inglés) que muestra trazas de óxido de níquel no disuelto en la YRSZ;

La Figura 10 muestra gráficos de XRD (por sus siglas en inglés) de la 8YS de Tosoh dopada con NiO que indican óxido de níquel no disuelto a múltiples concentraciones de NiO;

- 5 La Figura 11 muestra un gráfico de las conductividades iónicas en masa totales para la YRSZ dopada con NiO frente a la temperatura para múltiples concentraciones de NiO;

La Figura 12 muestra un gráfico de Arrhenius de la conductividad iónica para la YRSZ dopada con NiO;

La Figura 13 muestra un gráfico de la conductividad iónica frente a la temperatura para la 8YS de Tosoh y para la YRSZ con un 2 % en peso, de NiO;

- 10 La Figura 14 muestra gráficos comparativos de XRD (por sus siglas en inglés) para la YRSZ dopada con un 1 % en peso de NiO antes y después del envejecimiento del material a 850°C durante 200 horas en % H₂/Ar; y

La Figura 15 muestra un gráfico de la conductividad iónica frente al tiempo para la exposición del material de YRSZ dopada con un 1% de Ni a una atmósfera de hidrógeno.

Descripción detallada de la invención

- 15 En la presente invención, se ha descubierto que la circonia estabilizada con itria se puede hacer mediante la reacción de sinterización de polvo de itria y de circonia monoclinica en presencia de un óxido metálico (por ejemplo, óxido de níquel) a bajas temperaturas. Estos materiales baratos de partida se pueden convertir *in-situ* en YSZ cúbica de fase sustancialmente pura más óxido metálico en lugar de tener que usar cara YSZ como material de partida. Cuando se añade óxido de metal a la mezcla en concentraciones por debajo del límite de solubilidad de aproximadamente un 2 % en peso, se obtiene YSZ cúbica de una sola fase que es adecuada como un electrolito de celda de combustible. Cuando el óxido metálico se añade en concentraciones más elevadas (por ejemplo, aproximadamente un 65 % en peso, o más) se forma un compuesto de dos fases que incluye al óxido de metal de concentración más alta más la YSZ. Este material compuesto es adecuado como electrodo de celda de combustible. El electrolito y el electrodo se pueden formar durante el mismo proceso de la reacción de co-sinterización y co-combustión. Este proceso da lugar a circonia sinterizada por reacción con itria, YRSZ.
- 20
- 25

- Por el contrario, los métodos convencionales de fabricación de electrodos y electrolitos usan YSZ cúbica pre-calcinada. Para los electrodos, la YSZ pre-calcinada se mezcla con polvo de óxido metálico antes de la compactación y de la sinterización a alta temperatura. Los electrolitos se hacen con YSZ pura pre-calcinada sin la adición de óxido metálico. La YSZ pre-calcinada está predominantemente en la fase cúbica, o alguna combinación de fases cúbica y tetragonal, con la cantidad de fase monoclinica presumida como insignificante. Otros métodos convencionales usan procesos de síntesis por combustión para fabricar compuestos de óxido de níquel (NiO) y la YSZ a partir de precursores líquidos. Estos procesos sólo hacen polvos de Ni-YSZ para su uso en la posterior fabricación de cerámica. Estos métodos no reconocen que se pueda hacer un proceso de sinterización por reacción para convertir *in situ* la circonia monoclinica barata y los materiales de partida de itria en una cerámica densa de YSZ de fase cúbica.
- 30
- 35

- La cantidad de óxido metálico necesaria para la sinterización por reacción puede ser tan baja como aproximadamente un 0,5 %, en peso, o menos de los materiales de partida. La baja concentración de los óxidos metálicos (por ejemplo, óxido de níquel) proporciona estas M-YSZ (por ejemplo, Ni-YSZ) cerámicas de baja conductividad eléctrica, haciéndolas útiles para membranas de electrolito cerámico para celdas de combustible (por ejemplo, celdas de combustible de óxido sólido). El proceso de sinterización por reacción también trabaja con concentraciones más altas de óxido metálico para fabricar cermets de tipo M-YSZ que tienen una buena conductividad eléctrica cuando una porción del óxido metálico se reduce a fase metálica. Estos cermets conductores de tipo M-YSZ son útiles para fabricar soportes de electrodos que proporcionan una vía de conducción eléctrica y un soporte mecánico a un electrodo soportado. A continuación se describirán detalles adicionales sobre la fabricación de materiales de tipo M-YSZ según la invención.
- 40
- 45

Métodos ejemplares de fabricación de materiales de tipo M-YSZ

- La Figura 1 muestra un diagrama de flujo que describe las etapas a partir de un método 100 de hacer circonia sinterizada por reacción, YRSZ, según una realización de la invención. En la etapa 102, los polvos de itria (Y₂O₃) y de circonia (ZrO₂) se pueden mezclar entre sí para formar una mezcla de itria-circonia. El polvo de circonia se puede hacer predominantemente a partir de ZrO₂ monoclinico de bajo coste. La cantidad de itria en la mezcla (es decir, el porcentaje molar de Y₂O₃) se puede seleccionar para que la itria estabilice la circonia en la fase adecuada. Por ejemplo, cuando está presente en aproximadamente del 1 al 3 % en moles de itria en la mezcla calentada, la circonia se puede estabilizar en las fases tetragonal y/o cúbica cuando la mezcla se enfría de nuevo a temperatura ambiente. Con la adición de aproximadamente un 3 % en moles a aproximadamente un 10 % en moles de itria a la mezcla, se puede formar circonia estabilizada, denominada YSZ (por ejemplo, 3YSZ a 10YSZ), que es mecánicamente estable y conductora iónicamente en un amplio intervalo de temperaturas. Las celdas de
- 50
- 55

combustible de electrólito sólido suelen usar circonia estabilizada con itrio (8 % en moles) (es decir, 8YSZ) en los electrodos de las celdas de combustible y en los electrólitos, debido a las buenas propiedades mecánicas y a la alta conductividad iónica.

5 En la etapa 104, se añade un óxido metálico a la mezcla preparada en la etapa 102 para facilitar la reactividad de la itria y la circonia a una temperatura de aproximadamente 1.500°C o menos. El óxido metálico puede ser óxido de níquel, óxido de hierro, óxido de cobalto, óxido de manganeso, óxido de cobre, así como combinaciones de estos y otros óxidos metálicos. Cuando la mezcla se está preparando como un electrodo de cermet para una celda de combustible de electrólito sólido, se puede elegir el óxido de níquel como facilitador debido a la alta conductividad electrónica, la actividad catalítica y la estabilidad del níquel metal en condiciones químicamente reductoras. Se pueden seleccionar otros óxidos metálicos por razones similares.

10 La concentración (% en peso) del óxido metálico se puede variar, y depende de cómo se use el material M-YSZ. Si se usa la M-YSZ en un electrodo o soporte de electrodo para una celda de combustible, entonces la concentración del óxido metálico puede ser mayor (por ejemplo, aproximadamente 50 %, aproximadamente 60 %, aproximadamente 65 % en peso, etc., o más del óxido metálico). Alternativamente, si se usa la M-YSZ en el electrólito de alta conductividad iónica de la celda de combustible, la concentración del óxido metálico puede ser de aproximadamente del 2 %, 1 %, 0,5 %, etc. o menos. En este caso, el dopante de óxido metálico se añade hasta el límite de solubilidad en la fase de la YSZ. Adiciones adicionales producen la precipitación de la fase del óxido metálico en los límites de grano, lo que puede reducir la conductividad iónica del electrólito. Como se ha indicado anteriormente, la iniciación del óxido metálico de la sinterización por reacción para convertir los polvos separados de ZrO₂ monoclinico y Y₂O₃ en YSZ se puede hacer sobre un amplio intervalo de concentración del óxido metálico.

15 En la etapa 106, la mezcla de itria, circonia y óxido metálico se puede calentar hasta aproximadamente 1.500°C o menos en aire, durante aproximadamente 5 horas o menos. En estos tiempos cortos y bajas temperaturas, una mezcla de itria y circonia pura no reaccionaría suficientemente para formar la YSZ cúbica de equilibrio, pero en presencia del óxido metálico, existe una reactividad mejorada que permite que se forme fácilmente la YSZ cúbica. Este proceso de calcinación in situ se denomina sinterización por reacción, donde se producen simultáneamente una reacción en estado sólido y una sinterización cerámica.

20 El óxido metálico aumenta la velocidad a la que se produce la fase cúbica de equilibrio de la YSZ. Sin el óxido metálico, la reacción entre la itria y la circonia es demasiado lenta a 1.500°C para ser práctica. En la etapa 108, el producto sinterizado por reacción puede estar expuesto a un ambiente reductor para reducir al menos una parte del óxido metálico para producir el metal base. Si el óxido metálico es óxido de níquel, al menos parte del óxido metálico se puede reducir a metal puro (níquel metal) en la etapa reductora 108. Normalmente se usa una atmósfera que contiene hidrógeno para reducir el ánodo. Esto se puede hacer dentro de la celda de combustible, o como una etapa separada (un perfil de reducción típico por separado es de 800°C durante 24 horas). La reducción de al menos una parte del óxido metálico a metal conductor cubre el producto sinterizado en un cermet eléctricamente conductor adecuado para electrodos de celdas de combustible de electrólito sólido (por ejemplo, ánodos de celdas de combustible).

25 Las Figuras 2A y 2B muestran una sección transversal de una mezcla sinterizada de itria, circonia y óxido de níquel antes y después de una etapa de reducción como la etapa 108 descrita anteriormente. La Figura 2A muestra una matriz en sección transversal de una mezcla pre-reducida 200, que incluye partículas gruesas de YSZ 202 y de partículas finas de YSZ 206 en contacto con partículas de óxido de níquel 204. La Figura 2B muestra una matriz en sección transversal de una mezcla reducida 210 que muestra las partículas de óxido de níquel 204 que se han reducido a partículas de níquel metal 208.

30 Los cermets de YSZ como el que se muestra en la Figura 2B tienen buenas características de electrodo de celda de combustible, incluyendo alta porosidad (por ejemplo, aproximadamente 20 % a aproximadamente 40 %), buena resistencia mecánica, buena actividad catalítica y buena conductividad electrónica como resultado de los granos metálicos interconectados. Estas características también pueden hacer que los cermets sean útiles como materiales para membranas de difusión gaseosa y sensores de gas.

Celda de combustible de electrólito sólido ejemplar

35 La Figura 3 muestra un esquema simplificado de una celda de combustible de electrólito sólido 301 que incluye los materiales fabricados según la presente invención. La celda de combustible incluye un electrólito sólido 304 que contacta tanto con el electrodo de cátodo 306 como con el electrodo de ánodo 302. La celda de combustible puede ser una SOFC (por sus siglas en inglés), donde el material del electrodo puede ser un óxido cerámico sólido que conduce iones de oxígeno (O²⁻), o una PCFC (por sus siglas en inglés), donde el electrodo puede estar hecho de una cerámica conductora de protones que conduce protones (H⁺). Los materiales conductores de iones, incluyendo los conductores iónicos mixtos, usados en el electrólito 304 pueden incluir circonia estabilizada con itria (por ejemplo, 8YSZ), circonia dopada con escandio (por ejemplo, SDZ), ceria dopada y conductores de protones cerámicos de perovskita (por ejemplo, ceriato de bario dopado con itrio), entre otros materiales.

El electrodo de ánodo 302 puede ser un electrodo autoportante, formado a partir de un cermet de YSZ fabricado según los métodos de la invención. En algunas realizaciones, se puede conformar una mezcla de itria, circonia y óxido metálico en un cuerpo verde que tiene la forma del electrodo 302. El cuerpo verde puede entonces sinterizar por reacción a aproximadamente 1.500°C o menos para formar un cuerpo sinterizado hecho principalmente de YSZ y óxido metálico. El cuerpo sinterizado se puede exponer a un ambiente reductor para reducir el cuerpo al electrodo 302. Por ejemplo, si el óxido metálico es óxido de níquel, el ambiente reductor convierte al menos una parte del NiO a níquel metal, haciendo que el electrodo 302 sea más conductor eléctrico. En otras realizaciones, la itria, la circonia y el óxido metálico se pueden convertir en un compuesto no reducido antes de ser moldeados en el electrodo 302.

Los materiales del electrolito 304 se pueden conformar en el electrodo de ánodo 302 por cualquier medio convencional tal como pulverización, revestimiento por inmersión, pintado, etc. El electrolito 304 se puede aplicar al electrodo del ánodo antes de la sinterización por reacción, en cuyo caso se co-sinterizan el electrolito y el electrodo. Es decir, el electrodo experimenta simultáneamente la sinterización por reacción mientras que el electrolito experimenta una sinterización ordinaria. El electrolito también se puede aplicar al electrodo después de la sinterización por reacción del electrodo en un proceso que puede incluir operaciones de sinterización adicionales.

En realizaciones adicionales, los materiales del electrolito 304 pueden estar formados a partir de itria, circonia y óxido de metal como el electrodo 302. Por ejemplo, el electrolito 304 puede estar formado a partir de las mismas mezclas de polvos de circonia y de itria como en el electrodo de Ni-YSZ 302, pero con una concentración menor (por ejemplo, aproximadamente un 1 % en peso, o menos) de óxido de níquel. La concentración más baja de NiO hace que el electrolito 304 sea mucho menos conductor eléctricamente que el electrodo 302, lo que crea el espacio eléctricamente aislante entre los electrodos 302 y 306.

El uso del material de YSZ de óxido metálico para el electrolito 304 puede ser beneficioso en procesos de fabricación en los que se co-sinterizan el electrodo 302, un soporte de electrodo y el electrolito 304. El uso de materiales similares para los componentes co-sinterizados significa que tendrán temperaturas de sinterización similares, lo que hace que sea menos difícil igualar el grado de retracción entre los componentes durante la calcinación. Por ejemplo, pueden ocurrir tensiones y fracturas cuando se co-sinteriza un soporte de ánodo hecho de polvos de óxido de níquel, circonia e itria con un electrolito hecho de polvo de 8YSZ debido a la gran diferencia en las temperaturas de sinterización entre los dos materiales.

El electrolito 304 puede estar conformado con un espesor de aproximadamente 25 μm o menos para facilitar la migración rápida de iones entre los electrodos 302 y 306. El electrodo del cátodo 306 también puede estar hecho de materiales cerámicos conductores u otros materiales convencionales de electrodo de cátodo de PCFC o de SOFC. Los electrodos 302 y 306 pueden estar conectados a través de conductos eléctricamente conductores 308 y 310 para suministrar la energía eléctrica a la carga 312 para producir trabajo útil. El soporte de ánodo de la celda de combustible de electrolito sólido montado (por ejemplo, el cátodo ensamblado, el electrolito y el ánodo) se puede reducir en la propia celda de combustible, por ejemplo, en una atmósfera que contiene hidrógeno o por separado en una atmósfera que contiene hidrógeno. Un perfil típico usado para reducir los cermets sería una atmósfera de hidrógeno al 4 %, siendo el resto argón, a una temperatura de 800°C, durante aproximadamente 24 horas.

Ejemplos

Se realizaron experimentos para examinar el efecto del óxido de níquel (NiO) sobre la sinterización de circonia en polvo (ZrO_2) e itria (Y_2O_3). Una mezcla de circonia y de itria al 8 % en moles se mezcló con óxido de níquel y se calentó a aproximadamente 1.500°C en aire durante menos de 5 horas. Típicamente, el NiO comprende aproximadamente la mitad (en peso) del compuesto, estando el resto constituido por ZrO_2 y Y_2O_3 . El NiO aumenta la velocidad a la que reaccionan la circonia y la itria, permitiendo que se forme un compuesto de dos fases de YSZ y NiO a aproximadamente 1.500°C. La Figura 4 muestra un patrón de difracción de rayos X del producto sinterizado, que revela una fuerte correlación de los picos con la circonia estabilizada con itria al 8 % en moles fabricada comercialmente procedente de Tosoh. El patrón de XRD también carece de los picos atribuibles a los materiales de partida de itria o de circonia monoclinica. Esto indica que prácticamente toda la circonia y la itria en polvo se convirtieron a 8YSZ cúbica durante la sinterización en presencia de NiO.

También se realizó un experimento comparativo en el que se mezclaron polvos de circonia y de itria al 8 % en moles y se calentaron sin óxido de níquel. El calentamiento de la mezcla en polvo a aproximadamente 1.500°C durante menos de 5 horas, sin NiO, dio como resultado un material de poli-fase con algo de 8YSZ cúbica, así como circonia monoclinica sin reaccionar, itria sin reaccionar y otros compuestos de itria/circonia. La Figura 5 muestra un patrón de difracción de rayos X del producto calcinado, que tiene picos que se correlacionan con una combinación de 8YSZ cúbica, así como de las otras fases mencionadas. Por lo tanto, la calcinación de itria y circonia durante sólo unas pocas horas a esta temperatura no permite la conversión a YSZ cúbica pura. El óxido de níquel aumentó la reacción de estado sólido entre la itria y la circonia, produciendo fácilmente la YSZ cúbica es decir, la sinterización por reacción.

Mediciones de densidad y XRD de YRSZ dopadas con NiO

Se llevaron a cabo experimentos adicionales para demostrar que incluso concentraciones bajas de NiO pueden facilitar la transformación de los polvos de ZrO_2 monoclinico y de Y_2O_3 en circonia estabilizada con itria y dopada con NiO sinterizada (NiYRSZ). Se prepararon dos lotes de especímenes; un grupo con circonia completamente estabilizada 8YS de Tosoh dopada con NiO al 0, 2, 4, 8 y 10 % en peso, y un segundo grupo preparado con YRSZ (una mezcla de ZrO_2 al 92 % en moles de ZrO_2 y 8 % de Y_2O_3) dopada con 0, 0,5, 1 y 2 % en peso de NiO. El tamaño medio de partícula del ZrO_2 en polvo era de $0,4 \mu m$ ($10,2 m^2/g$) en comparación con $0,5 \mu m$ ($6 m^2/g$) para el polvo de 8YS de Tosoh. El polvo de NiO usado era mucho más grueso ($10-20 \mu m$). Los polvos se mezclaron a fondo y se compactaron uniaxialmente en discos en un troquel de $1,905 cm$ ($0,75"$) de diámetro a $155,82 MPa$ ($22,6 kpsi$). Los especímenes se calcinaron sobre espuma de circonia reticulada durante 4 horas a $1.500^\circ C$. Se prepararon al menos dos especímenes de cada composición. Los discos calcinados se midieron para la densidad aparente y se hicieron rodar en ambas caras hasta un grosor final de $4,0 \pm 0,1 mm$. Se revistió un espécimen de cada composición por ambas caras con pasta de platino (ESL 5542) y se calcinó a $980^\circ C$ durante 30 minutos. Estos especímenes se usaron para las mediciones de conductividad, y los especímenes no revestidos se usaron para el análisis de XRD y de SEM (por sus siglas en inglés).

Las densidades de los especímenes de YRSZ sinterizados dopados con NiO se muestran en la Figura 6. La densidad teórica de la 10YSZ cúbica es de $5,90 g/cc$ y la de la 6YSZ tetragonal es de $5,94 g/cc$, basada en las mediciones cristalográficas de Yashima en JCPDS 82-1.246 y 82-1.242, respectivamente. Las densidades para la 8YS de Tosoh y la 8Y calcinada se incluyen por referencia. Se puede observar que los especímenes de YRSZ dopadas con NiO lograron densidades de calcinación razonables mientras que el espécimen de YRSZ no dopado permaneció poroso. Esto es indicativo de que el NiO sirvió como un auxiliar de sinterización.

Se realizaron experimentos de difracción de rayos X para obtener más información sobre la fase de la circonia en las muestras sinterizadas. Se obtuvo un XRD de los especímenes usando un difractor Scintag Pad-X, α_1 ($1,54056 \text{ \AA}$) de 20 a 90 grados con un tamaño de paso de $0,02$ grados y una velocidad de barrido de $0,5$ segundos. Los patrones de XRD para los especímenes se muestran en la Figura 7 para ángulos entre 27 y 33 grados (2θ) y el 2 % inferior del intervalo de intensidad. Esto muestra la indicación testigo de la presencia de cualquier fase monoclinica. La YRSZ no dopada muestra claramente los dos picos monoclinicos más fuertes (111), pero todos los especímenes dopados con NiO no muestran ningún rastro de fase monoclinica.

La Figura 8 muestra los patrones de XRD entre 29 y 31 grados (2θ). También se incluyen como referencia el patrón de la 10YSZ cúbica (111) y de la 6YSZ tetragonal (101). También se muestra el patrón de la 8YS no dopada de Tosoh. Todos los picos se alinean bien con el pico de la 8YSZ, que parece corresponder al pico de la 6YSZ tetragonal. Sin embargo, sólo hay $0,075^\circ$ de separación entre estos dos picos de referencia. Es razonable esperar que la 8YSZ (111) ocurra en algún lugar en el medio, pero cualquier conclusión definitiva en cuanto a qué fase se representa va realmente más allá de la resolución del difractor de rayos X. En cualquier caso, si se puede suponer que la 8YS de Tosoh es cúbica; es seguro suponer que la fase de todos los especímenes de la YRSZ dopada es también cúbica. Además, todos los picos son bastante agudos. Si coexistieran las fases mixtas cúbicas/tetragonales, cabría esperar que se ampliaran sustancialmente los picos, puesto que los picos cúbicos y tetragonales no se alinean exactamente.

Finalmente, los patrones de XRD se muestran entre 43 y $43,6$ grados (2θ), centrados en el pico de NiO (200) del principio a $43,297^\circ$, para los especímenes de la YRSZ dopada con NiO en la Figura 9, y para los especímenes de la 8YS dopada con NiO de Tosoh en la Figura 10. En la Figura 9, se observa una cantidad traza de NiO, particularmente en el espécimen al 2 %. No está claro por qué el NiO está presente en el espécimen al 0,5 %, ya que el espécimen al 1% no tenía esencialmente ninguno. Según la literatura publicada, la solubilidad del NiO en la YSZ está entre 1-2% en peso cuando se sinteriza en aire. En la Figura 10, el NiO está claramente presente para concentraciones superiores al 4 % en peso, pero no al 2 %, en consonancia con los resultados para la YRSZ.

Mediciones de conductividad iónica

Se realizaron experimentos adicionales para comparar la conductividad iónica (por ejemplo, conductividad de iones oxígeno) de muestras de Ni-YSZ hechas según realizaciones de la invención con muestras comerciales de YSZ hechas mediante métodos convencionales. Se realizaron mediciones de la conductividad con los especímenes revestidos de platino en aire usando un miliohmetro Agilent 4338B en modo de cuatro hilos. Los especímenes se colocaron en un horno de tubo junto a un termopar de tipo k y se unieron al instrumento mediante hilos de sonda de platino de $0,0635 cm$ ($0,025"$). La resistencia total a masa se midió con una temperatura decreciente, controlada por PID, de 1.000 a $400^\circ C$ a $3,25^\circ C/min$. La resistencia de las muestras, la temperatura y el tiempo se registraron por computadora usando un programa de adquisición de datos de LabView. El error de calibración debido a la resistencia a la temperatura dependiente de la temperatura era inferior a $25 m\Omega$, o no más de aproximadamente el 2 % de la resistencia total medida a la temperatura más alta.

Las conductividades totales en masa para la YRSZ dopada con NiO se representan en la Figura 11. También se representan los materiales de 8YS no dopada de Tosoh y de 8Y calcinada. Se ve claramente que incluso pequeñas adiciones de NiO reducen significativamente la conductividad. Por ejemplo, a $800^\circ C$ la conductividad de la 8YSZ no

dopada es de aproximadamente 50 mS/cm, mientras que para la YRSZ dopada la conductividad era de aproximadamente 30 mS/cm - o una disminución del 40 %. La conductividad de la YRSZ no dopada fue menor, debido a la porosidad y a la fase monoclinica residual. Aparentemente, no hubo prácticamente ninguna diferencia en la conductividad con una concentración de NiO de hasta el 2 % en peso de la YRSZ dopada con NiO.

5 Las gráficas de Arrhenius de las conductividades presentadas en la Figura 11 se muestran en la Figura 12. Aunque las gráficas para los especímenes de la YRSZ dopada se desplazan hacia abajo, las pendientes son idénticas dentro del error experimental. La energía de activación entre 300 y 700°C para todos los especímenes fue de $1,050 \pm 0,003$ eV, excepto para la YRSZ no dopada, que fue de 1,03 eV. Esto significa que también predomina el mismo mecanismo de conductividad en masa de iones de oxígeno en la 8YSZ cúbica que en la YRSZ dopada con NiO.

10 La conductividad frente a la temperatura para la 8YS de Tosoh y para la YRSZ, cada una con un 2 % en peso de NiO, se representa gráficamente en la Figura 13. Se puede observar que prácticamente no hay diferencia en la conductividad entre los dos especímenes. En otras palabras, para la misma concentración de dopante de NiO, la conductividad iónica de la fase cúbica de la YSZ no depende de si fue sinterizada por reacción in situ o pre-calcinada.

15 Experimentos en una atmósfera que contiene hidrógeno

Aunque el NiO tiende a estabilizar la YSZ en la fase cúbica, se ha observado que parte de la cerámica puede transformarse con el tiempo en la fase tetragonal a temperaturas elevadas en una atmósfera reductora. Esto puede afectar al rendimiento a largo plazo y la a durabilidad de los SOFC (por sus siglas en inglés). Para probar el grado de esta transformación para la NiYRSZ fabricada según las realizaciones de la invención, se expusieron muestras de los materiales a una atmósfera que contenía hidrógeno gaseoso a temperaturas elevadas para observar el efecto de esta exposición sobre la composición de los materiales y sobre la conductividad iónica.

20 El espécimen de la YRSZ dopada con NiO al 1 % en peso se ensayó en H₂/Ar al 4 %₂ a 850°C durante 200 horas para observar la degradación de la conductividad. El espécimen era originalmente de un color rosa claro, pero al final de esta prueba, el espécimen era completamente negro. Esto es consistente con la observación de otros investigadores. Aparentemente, el NiO es menos soluble en la red de circonia en una atmósfera reductora, y se precipitan partículas metálicas de Ni. La Figura 14 muestra los patrones de XRD comparativos para el espécimen dopado con NiO al 1 % antes y después del envejecimiento en hidrógeno. Como en la Figura 8, los ángulos entre 29° y 31° es donde se producen los picos cúbicos (111) y tetragonales (101) principales. Cabe destacar que el pico de envejecimiento es agudo, y no muestra signos de ensanchamiento con la conversión a la fase tetragonal debido al envejecimiento. Además, el pico envejecido se desplaza hacia la izquierda, lejos del pico tetragonal, en lugar de hacia la derecha. Estos datos apoyan la creencia de que, a pesar de que un poco de Ni exuda de la red, la fase de la YSZ sigue siendo cúbica, y cualquier cambio en la conductividad se debe a la fase de Ni en los límites de grano, y no se debe a cambios en la conductividad en masa de la YSZ.

35 El gráfico de la conductividad envejecida para el espécimen se muestra en la Figura 15. El espécimen se calentó inicialmente en aire a 850°C durante una hora, y después se envejeció en H₂/Ar al 4 % durante el resto del experimento. Se puede observar que la conductividad inicial era de 47 mS/cm en aire, y después de un intervalo de equilibrio de aproximadamente 10-20 horas, disminuyó monótonicamente hasta aproximadamente 20 mS/cm. Esto constituye una caída muy grande en la conductividad, con implicaciones serias en el rendimiento de la SOFC a lo largo del tiempo. Sin embargo, la membrana de electrolito está expuesta al aire en el lado del cátodo y la presión de oxígeno en el límite de las tres fases en el lado del ánodo de una celda de trabajo probablemente nunca sea tan baja como la que se usó en este experimento. En cualquier caso, el electrolito de la 8YSZ, ya sea tradicional o sinterizado por reacción, experimentará probablemente algo de disolución del NiO durante la sinterización y de degradación de la conductividad debida a la exudación durante el funcionamiento.

45 Los experimentos anteriores indican que a bajas concentraciones de NiO todavía se puede catalizar la sinterización por reacción del ZrO₂ monoclinico y del Y₂O₃ para formar YSZ cúbica. También proporcionan evidencia de que el NiO estabiliza simultáneamente la fase cúbica en una amplia gama de condiciones de funcionamiento. Además, los datos indican que el NiO es un potente auxiliar de sinterización, y que el NiO en pequeñas concentraciones inhibe la transición de la 8YSZ cúbica a la tetragonal.

50 Los resultados experimentales también indican que la conductividad total en masa de la YRSZ dopada con NiO es aproximadamente la misma que la de la YSZ dopada con NiO en el mismo nivel de concentración. Los datos también indican que el NiO disuelto en la YSZ hasta el límite de solubilidad de aproximadamente del 2 % en peso disminuye la conductividad total en masa hasta en un 40 % en aire, y en un 75 % en hidrógeno, y no cambia el mecanismo de transporte dominante de iones de oxígeno o introduce cualquier portador de carga electrónico parásito. Estos resultados indican que es factible fabricar densas membranas de electrolito de YRSZ dopada con NiO sobre soportes de ánodo de NiYRSZ porosa que mejoran la co-sinterización y reducen drásticamente los costes de fabricación.

Al haber descrito varias realizaciones, se reconocerá por los expertos en la técnica que se pueden usar diversas modificaciones, y construcciones alternativas y equivalentes. Además, no se han descrito una serie de procesos y

elementos bien conocidos con el fin de evitar obscurecer innecesariamente la presente invención. Por consiguiente, la descripción anterior no se debe considerar como limitativa del alcance de la invención.

5 Cuando se proporciona un intervalo de valores, se entiende que también se describe específicamente cada valor intermedio, a la décima de la unidad del límite inferior, a menos que el contexto indique claramente lo contrario, entre los límites superior e inferior de ese intervalo. Cada intervalo más pequeño entre cualquier valor declarado o valor intermedio en un intervalo establecido y cualquier otro valor declarado o interviniente en ese intervalo indicado está comprendido dentro de la invención. Los límites superior e inferior de estos intervalos más pequeños pueden incluirse o excluirse independientemente en el intervalo, y cada intervalo en el que uno, ninguno o ambos límites están también incluidos en los intervalos más pequeños está también abarcado dentro de la invención, sujeto a cualquier límite específicamente excluido en el intervalo indicado. Cuando el intervalo indicado incluye uno o ambos de los límites, también se incluyen en la invención los intervalos que excluyen uno o ambos de los límites incluidos.

10 Además, las palabras "comprender", "que comprende", "incluir", "que incluye" e "incluye" cuando se usan en esta memoria descriptiva y en las siguientes reivindicaciones pretenden especificar la presencia de características, ingredientes, componentes o pasos, pero no impiden la presencia o adición de una o más características, ingredientes, componentes, pasos o grupos.

REIVINDICACIONES

1. Un método para hacer una circonia estabilizada con itria sinterizada por reacción, comprendiendo el método:
proporcionar una mezcla en polvo de circonia, itria y un 2 %, en peso, o menos de óxido de níquel, en donde no se añade circonia estabilizada con itria a la mezcla; y
- 5 sinterizar la mezcla en polvo a 1.500°C o menos, durante 5 horas o menos, para formar la circonia estabilizada con itria sinterizada por reacción que comprende YSZ cúbica.
2. El método de la Reivindicación 1, en donde la circonia y la itria pre-sinterizadas no se calcinan antes de la sinterización.
3. El método de la Reivindicación 1, en donde como consecuencia de la etapa de sinterización, el óxido de níquel se disuelve en la YSZ cúbica para hacer de la circonia estabilizada con itria sinterizada por reacción un material de fase única.
- 10 4. El método de la Reivindicación 1, en donde el óxido de níquel es un 1 %, en peso, o menos de la mezcla en polvo.
5. El método de la Reivindicación 1, en donde el óxido de níquel es un 0,5 %, en peso, o menos de la mezcla en polvo.
- 15 6. El método de la Reivindicación 1, en donde la mezcla en polvo comprende del 3 % en moles al 10 % en moles de itria.
7. El método de la Reivindicación 8, en donde la mezcla en polvo comprende un 8 % en moles de itria.
8. Un método para formar un electrólito de una celda de combustible de óxido sólido, que comprende formar el electrólito a partir de circonia estabilizada con itria sinterizada por reacción preparada según el método de la Reivindicación 1.
- 20 9. El método de la Reivindicación 8, en donde el electrólito se co-sinteriza con un electrodo de la celda de combustible de óxido sólido.
10. El método de la Reivindicación 9, en donde el electrodo se forma a partir de una segunda circonia estabilizada con itria sinterizada por reacción.
- 25 11. El método de la Reivindicación 10, en donde la segunda circonia estabilizada con itria sinterizada por reacción se forma a partir de una mezcla en polvo de circonia, itria y más del 2 %, en peso, de un óxido metálico.

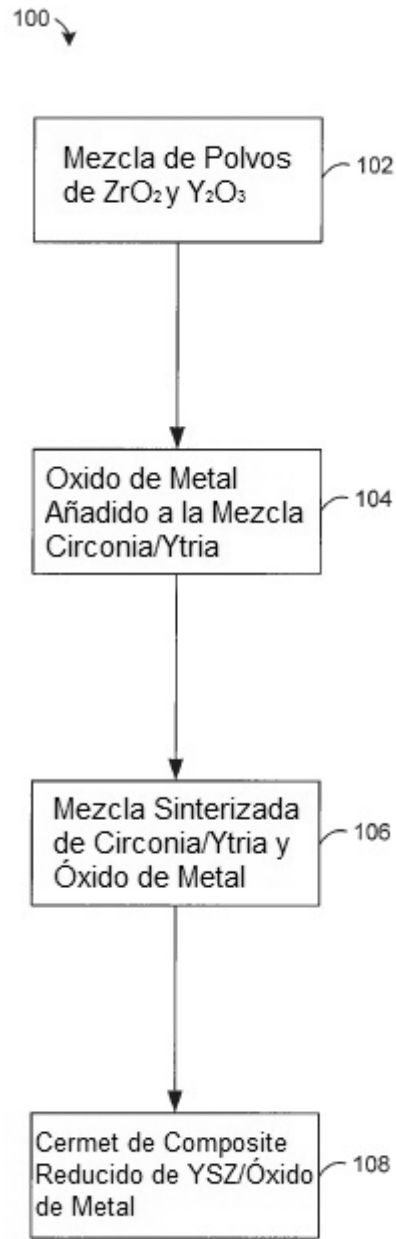


Figura 1

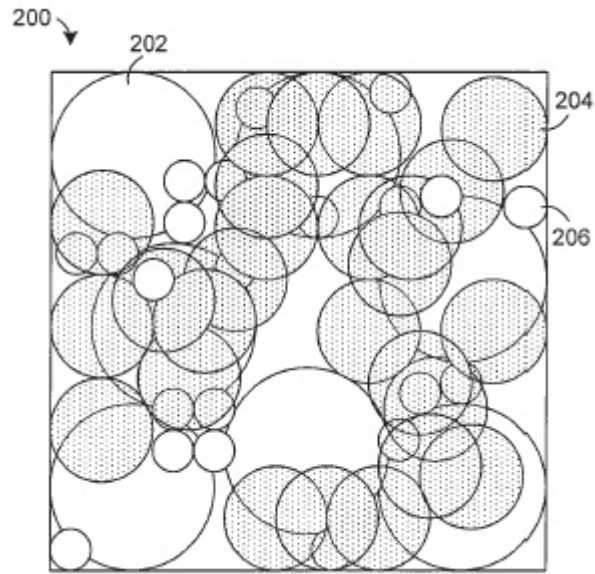


Figura 2 A

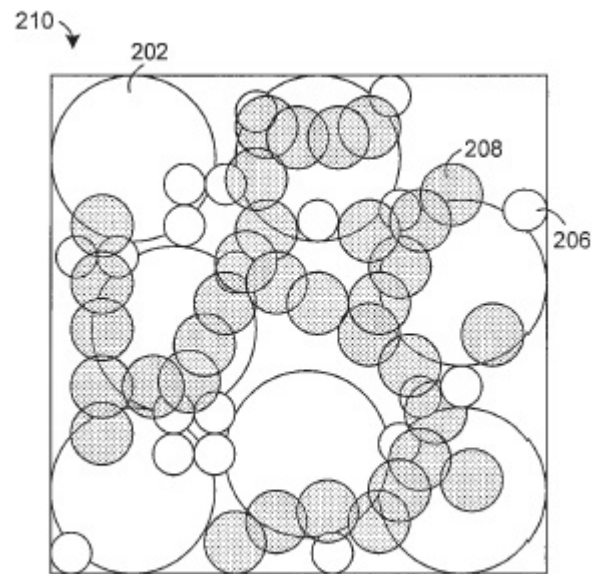


Figura 2 B

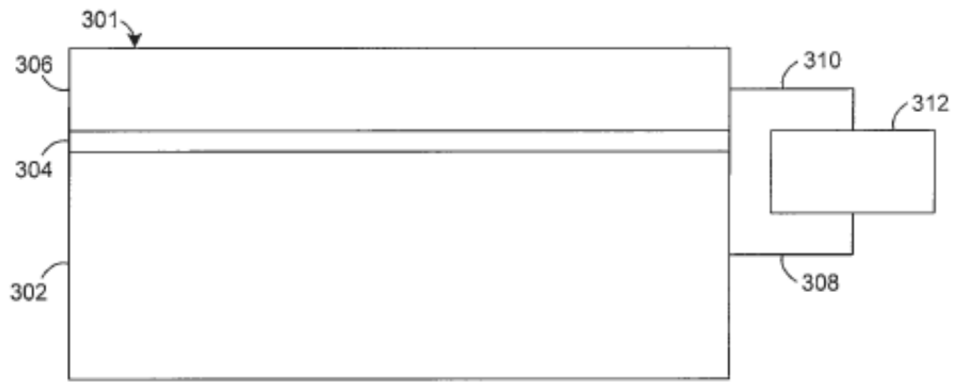


Figura 3

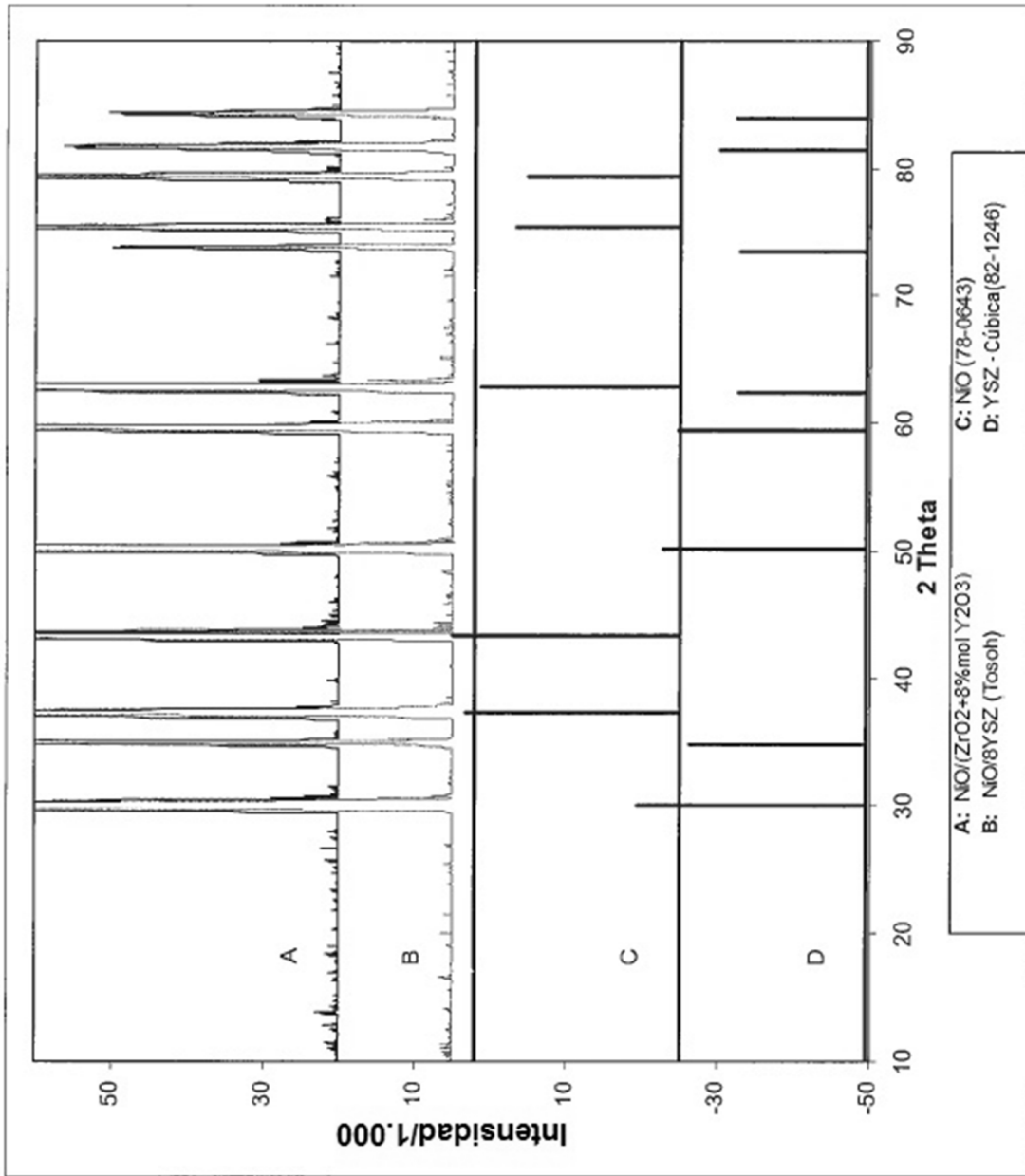


Figura 4

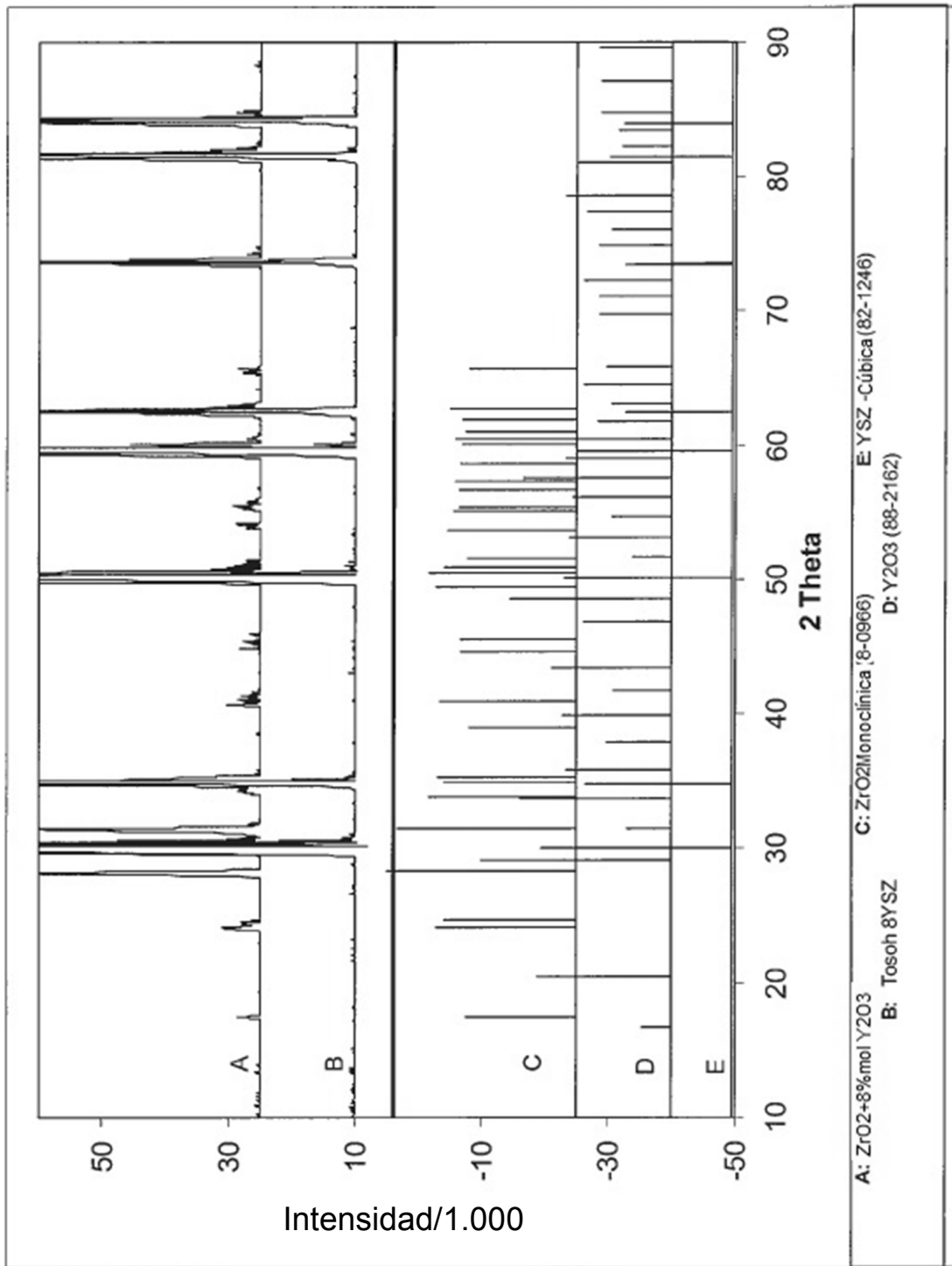


Figura 5

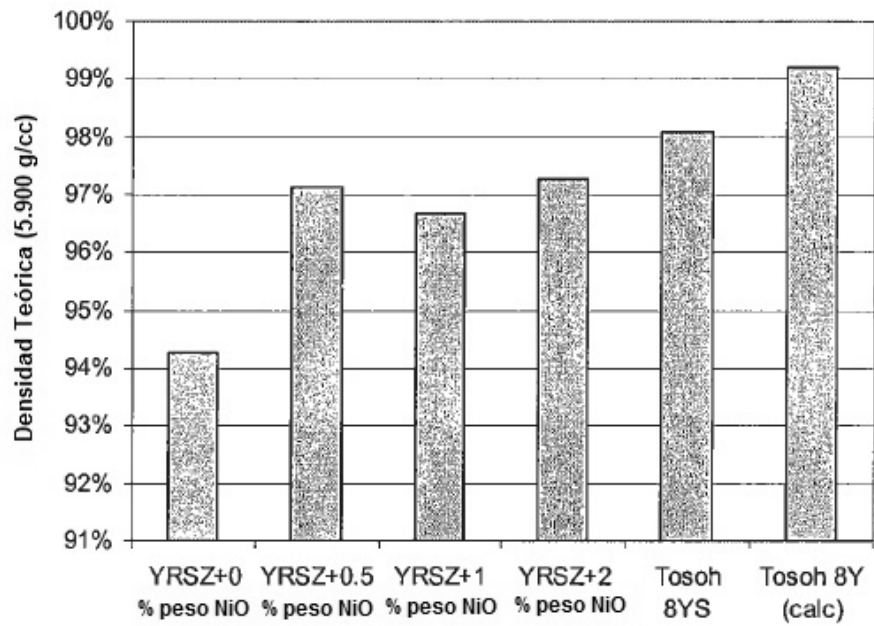


Figura 6

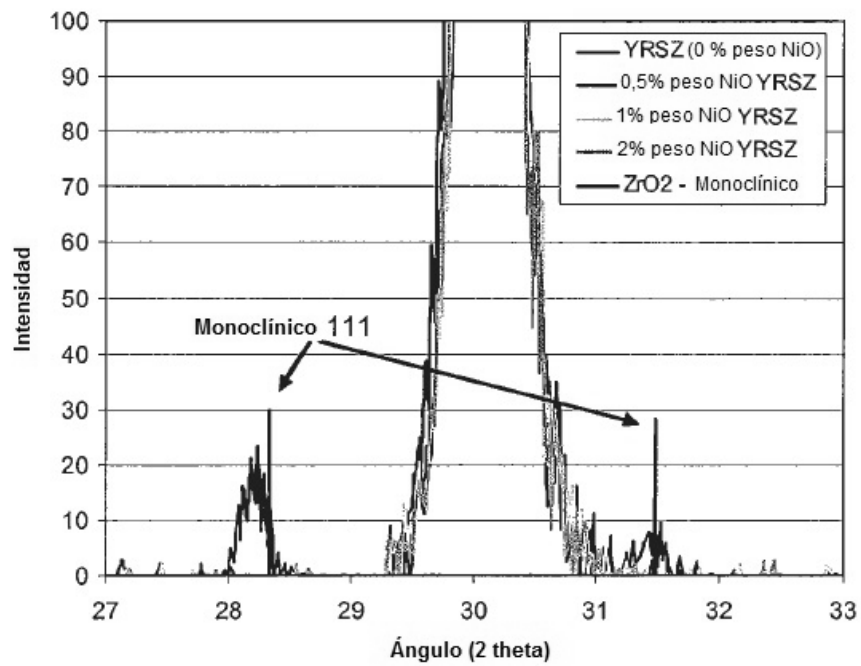


Figura 7

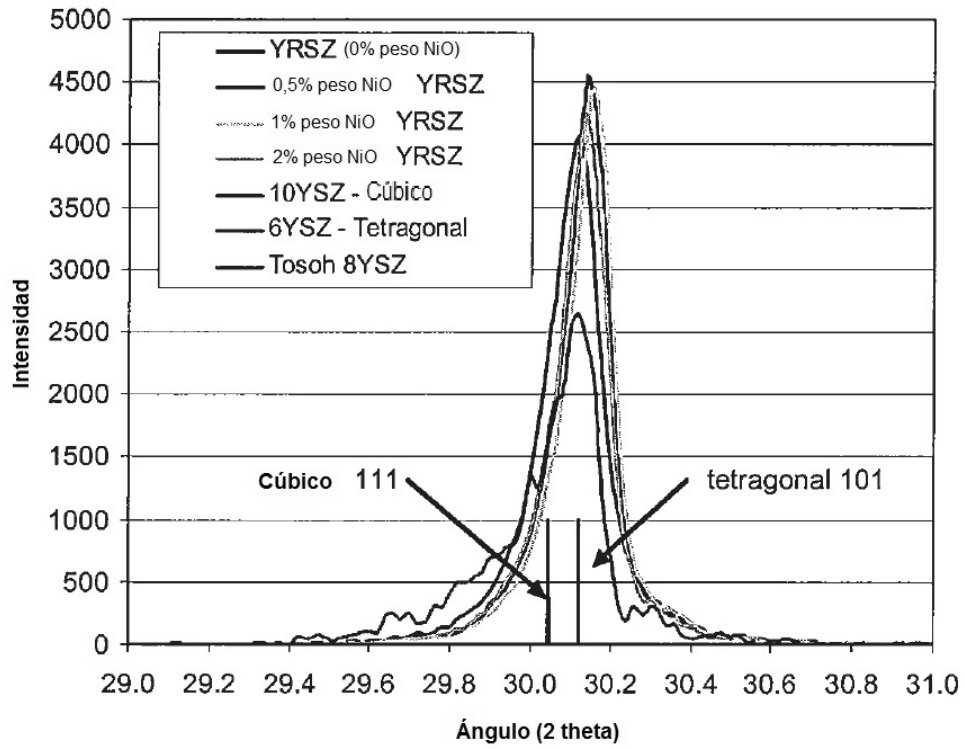


Figura 8

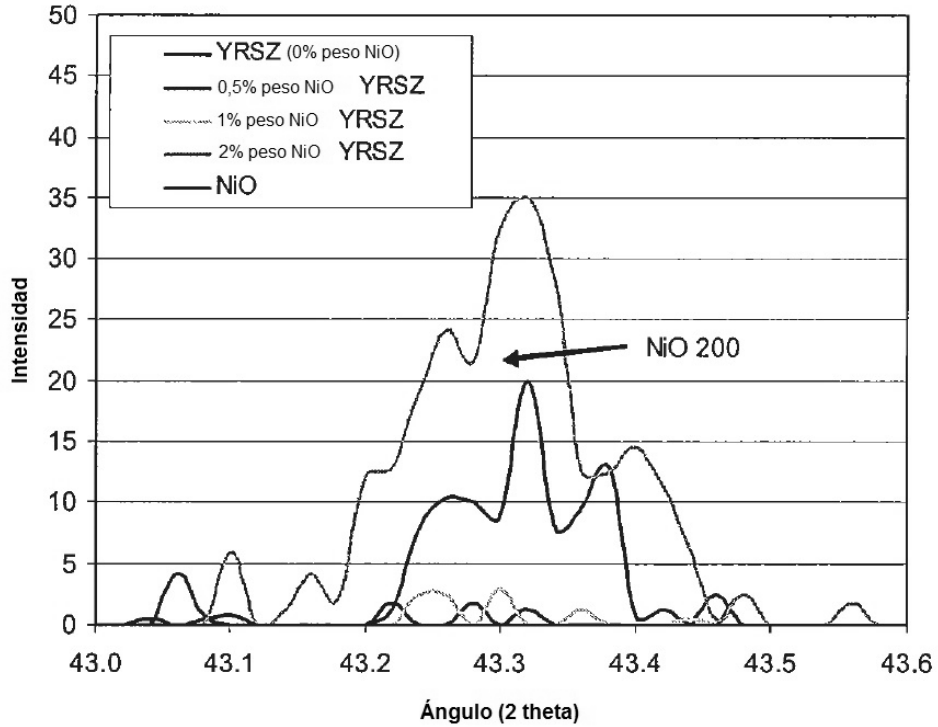


Figura 9

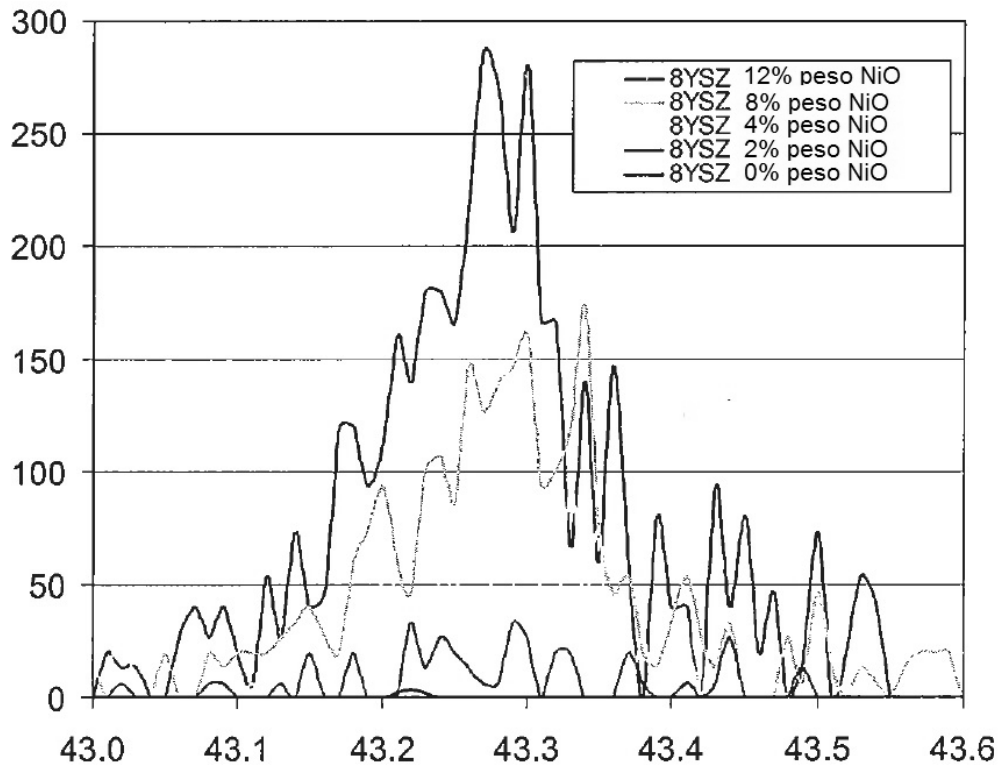


Figura 10

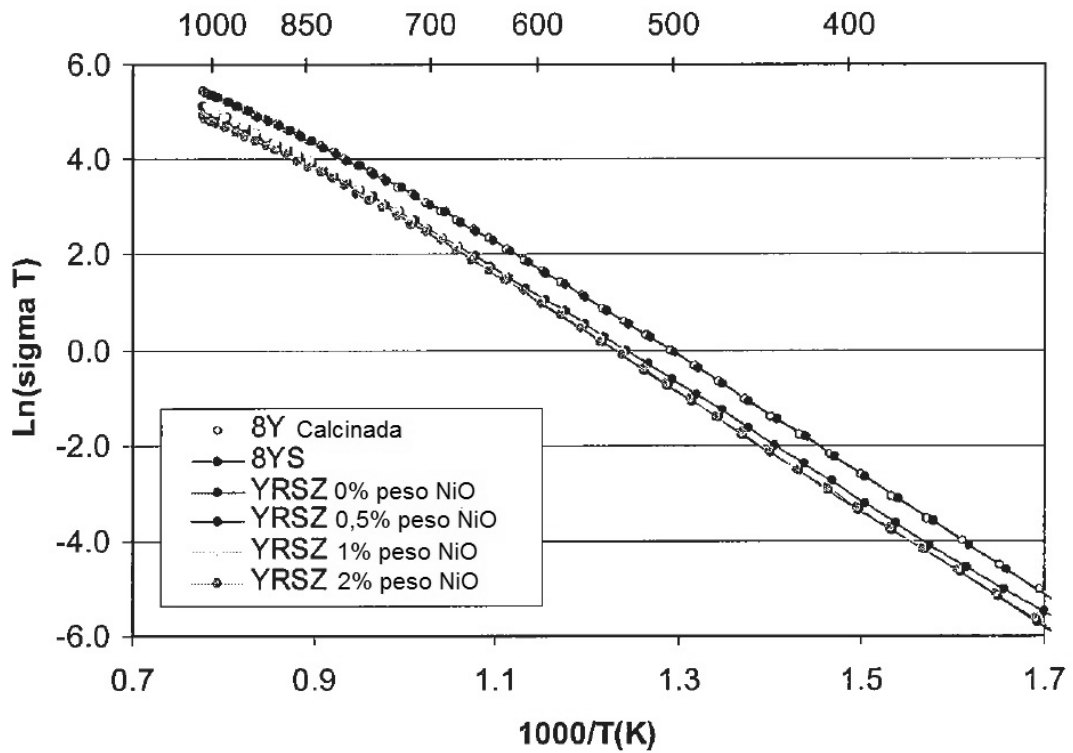


Figura 11

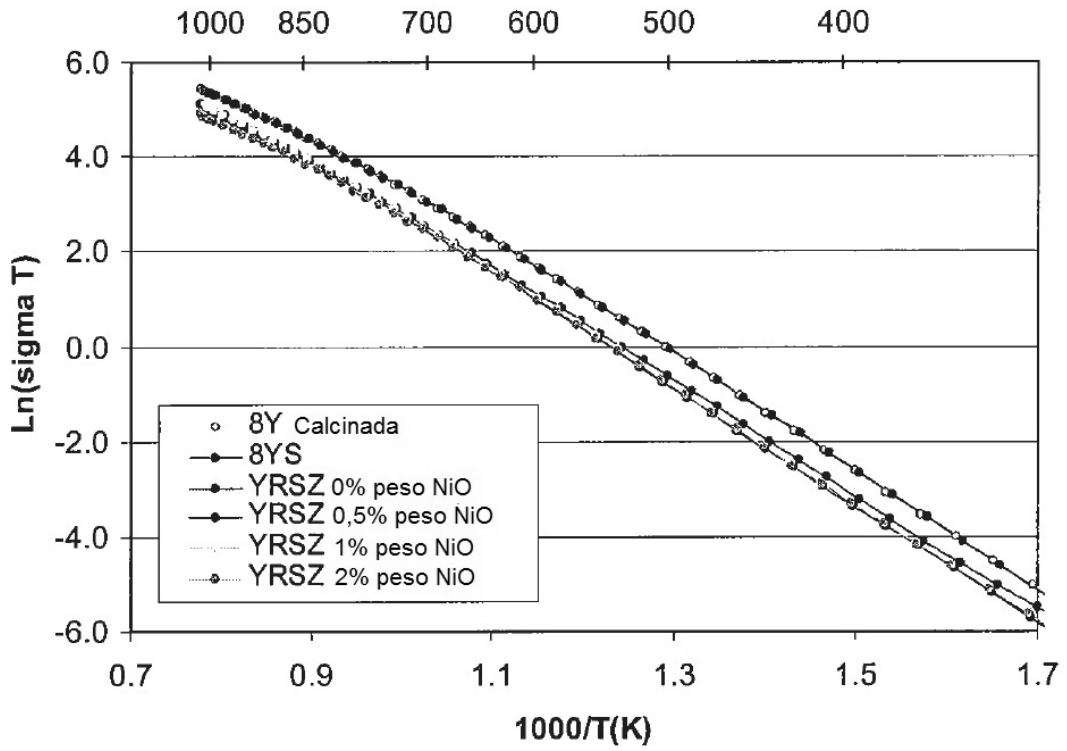


Figura 12

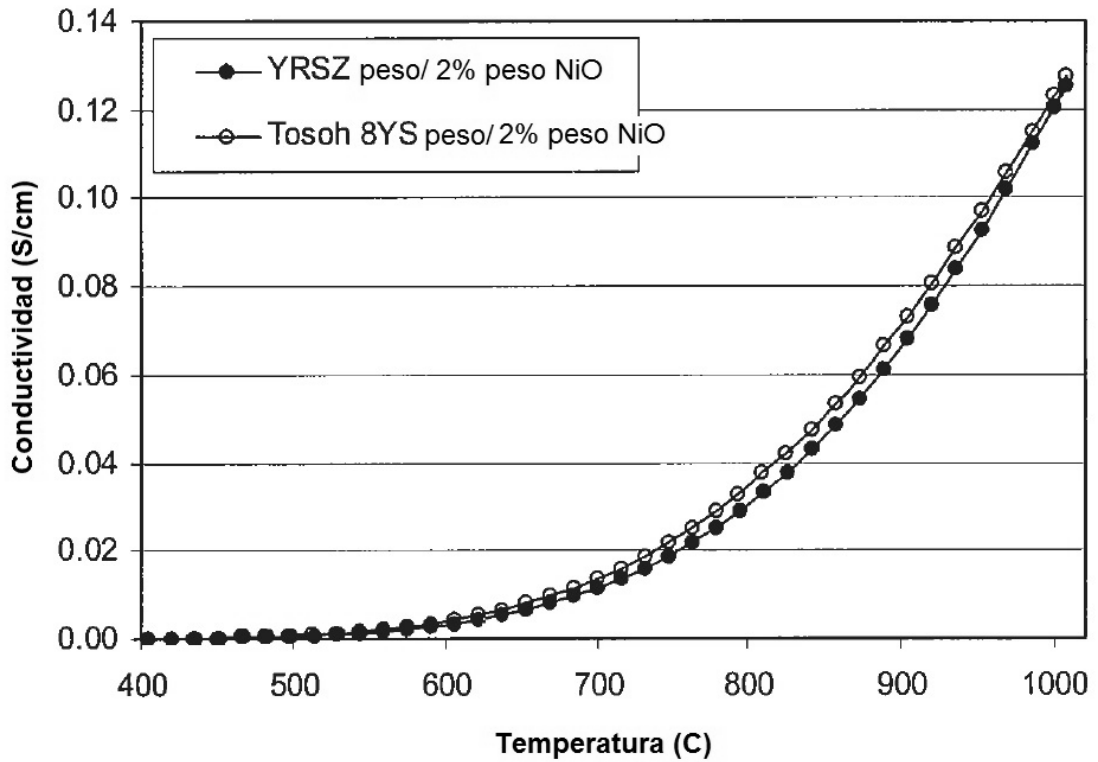


Figure 13

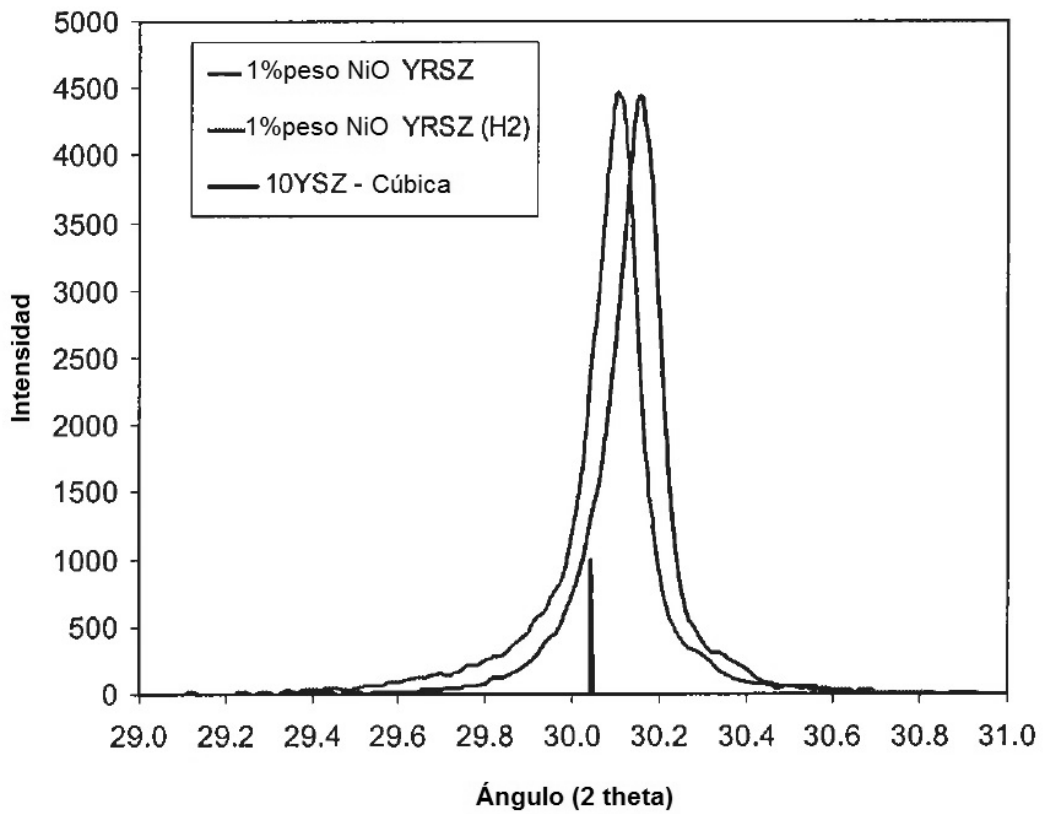


Figura 14

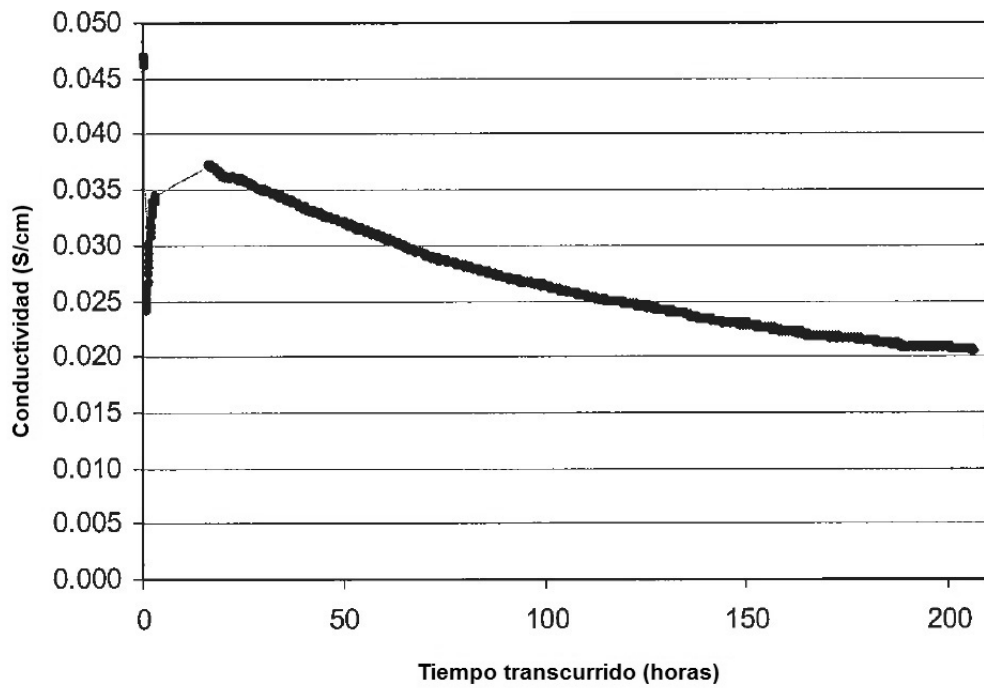


Figura 15