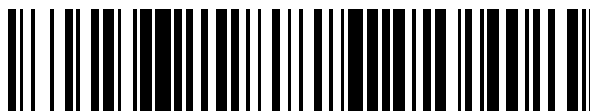


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 085**

51 Int. Cl.:

C04B 41/87 (2006.01)

C04B 41/89 (2006.01)

C23C 18/12 (2006.01)

H01M 8/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.04.2009 PCT/GB2009/001103**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.07.2009 WO09090419**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2009 E 09701927 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 2318328**

54 Título: **Método para la deposición de películas cerámicas**

30 Prioridad:

13.06.2008 GB 0810909

16.06.2008 GB 0810989

18.06.2008 US 73598

30.12.2008 GB 0823668

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

08.04.2019

73 Titular/es:

CERES INTELLECTUAL PROPERTY COMPANY LIMITED (100.0%)

Viking House, Foundry Lane Horsham Sussex RH13 5PX, GB

72 Inventor/es:

**BONE, ADAM;
DAWSON, RICHARD y
LEAH, ROBERT**

74 Agente/Representante:

RIZZO , Sergio

ES 2 708 085 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

Método para la deposición de películas cerámicas

5 **[0001]** La presente invención se refiere a métodos para la deposición de películas cerámicas en la fabricación de celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) de temperatura intermedia con soporte metálico que operan en el rango de 450-650 °C.

10 **[0002]** En la técnica anterior se conocen celdas de combustible, ensamblajes de apilamientos o "stack" de celdas de combustible, ensamblajes de sistemas de apilamientos de celdas de combustible y similares, y las enseñanzas relevantes incluyen los documentos WO 02/35628, WO 03/075382, WO 2004/089848, WO 2005/078843, WO 2006/079800, WO 2006/106334, WO 2007/085863, WO 2007/110587, WO 2008/001119, WO 2008/003976, WO 2008/015461, WO 2008/053213, WO 2008/104760 y WO 2008/132493.

15 **[0003]** Ha habido una campaña durante varios años para disminuir la temperatura operativa de las SOFC (celdas de combustible de óxido sólido) desde los tradicionales 800-1000 °C, hasta 600 °C o menos. Se ha reconocido que lograr esto requiere el uso de un conjunto de materiales diferente al que se utilizaba tradicionalmente para las SOFC. En particular, esto conlleva el uso de materiales catódicos con actividad catalítica incrementada y materiales de electrolito con mayor conductividad iónica de oxígeno que el tradicional óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio (YSZ) al operar entre 450-650 °C. En la actualidad, se conoce que no es posible producir de forma efectiva un electrolito de celda de combustible a base de YSZ que funcione por debajo de 700 °C.

20 **[0004]** Los materiales catódicos de alto rendimiento son normalmente óxidos tipo perovskita a base de óxido de cobalto, tales como LSCF (ferrita de lantano, estroncio y cobalto), LSC (cobaltina de lantano y estroncio) y SSC (cobaltina de samario y estroncio). Los materiales de electrolito más conductores son normalmente (i) óxido de cerio dopado con tierras raras tales como SDC (óxido de cerio dopado con samario) y GDC (óxido de cerio dopado con gadolinio), o (ii) materiales a base de galato de lantano, tales como LSGM (galato de lantano-estroncio-magnesio).

25 **[0005]** La conductividad del óxido de circonio también se puede mejorar de forma considerable dopando con óxido de escandio en lugar de con óxido de itrio, aunque es un material más costoso.

[0006] Desafortunadamente, los materiales con alto rendimiento a temperaturas más bajas son a menudo menos estables que los materiales tradicionales a alta temperatura. Los problemas particulares que se encuentran frecuentemente son:

- 30
- Los materiales catódicos de alto rendimiento reaccionan con óxido de circonio para formar circonato de estroncio o lantano, que es un conductor iónico muy pobre, que lleva a una degradación del rendimiento.
 - El LSGM reacciona con el óxido de níquel que se encuentra normalmente en el ánodo
 - El óxido de cerio dopado se puede reducir parcialmente cuando se expone a una atmósfera de combustible, desarrollando conductividad mixta iónica/electrónica. Esto provoca, a su vez, que la celda desarrolle un cortocircuito interno, reduciendo la eficiencia operativa.
- 35
- El óxido de circonio y el óxido de cerio dopado pueden reaccionar si se procesan a temperaturas por encima de 1200 °C, produciendo una fase mixta poco conductora.

40 **[0007]** Para mitigar estas interacciones de material indeseables, a menudo es deseable tener un electrolito compuesto en el que el electrolito consista en una capa principal y una o más capas intermedias. La capa principal realiza las funciones principales de conducir iones oxígeno desde el cátodo hasta el ánodo, y proporcionar una barrera estanca a los gases para separar físicamente los reactivos. La(s) capa(s) intermedia(s) son película(s) fina(s) de otro material de electrolito que separa la capa de electrolito principal de uno o ambos electrodos, evitando interacciones perjudiciales. Los usos típicos de las capas intermedias incluyen:

- 45
- Una capa intermedia de óxido de cerio dopado depositado entre una capa de electrolito principal de óxido de circonio y un cátodo de cobaltina para evitar la formación de circonatos y para mejorar la actividad catalítica del cátodo.
 - Una capa intermedia de óxido de cerio dopado depositada entre un electrolito principal de LSGM y un ánodo para evitar la reacción con el óxido de níquel encontrado en el ánodo.

50 **[0008]** Se conoce que la producción de una película impermeable continua uniforme y fina (<1000 nm) no es un proceso sencillo para la producción rentable de celdas de combustible. La calidad del material, la reproducibilidad

y los costes de procesamiento significan que las rutas tradicionales de polvo, las rutas de sinterización y las rutas de deposición por pulverización al vacío o plasma no son atractivas para un gran volumen de fabricación.

[0009] US 7261833 da a conocer métodos para producir una suspensión acuosa de un material de electrolito de cerámica cristalina a nanoescala y modificar la suspensión añadiendo partículas gruesas del material de electrolito de cerámica y al menos un aditivo soluble en agua seleccionado de entre un aglutinante y un tensoactivo. Entonces da a conocer la deposición de esta suspensión sobre el ánodo poroso de una celda de combustible de óxido sólido para generar una capa de 10-80 micras de grosor y posteriormente el calentamiento para generar una película densa de 5-40 micras de grosor. Esta patente también da a conocer, sin detalles significativos, (Col 10 Líneas 32-44) que se puede utilizar el mismo proceso para generar capas intermedias entre el ánodo y el electrolito, entre el cátodo y el electrolito y también entre el ánodo y el cátodo y el electrolito. Se proporciona un ejemplo (Ejemplo 6 Col 16) para la deposición y la sinterización a alta temperatura de un sustrato de LSM de triple capa, una capa intermedia de PSM y GDC y una estructura de electrolito de YSZ. El proceso de deposición preferido implicaba la deposición de capas gruesas de YSZ (10-80 micras de grosor) mediante el uso de técnicas de aerosol, y a continuación la cocción a temperaturas entre 1250 -1400 °C. Este régimen de cocción no es adecuado para un gran volumen de fabricación en el que las etapas de cocción adicionales y la alta temperatura añaden costes y tiempos considerables al proceso de fabricación de celdas de combustible. Además, la cocción a esta temperatura no es adecuada para celdas de combustible con soporte metálico en las que estas altas temperaturas provocarían migración rápida de especies metálicas y acumulación de capas de óxido si se utilizara una atmósfera con aire. Esta publicación no da a conocer cómo depositar capas finas de material de capa intermedia (<1000 nm de grosor) sobre capas impermeables, y tampoco da a conocer cómo procesar estas capas a un estado impermeable a <1100 °C.

[0010] EP1202369 describe una celda de combustible de óxido sólido soportada por ánodo en la que se deposita una capa intermedia de ScSZ entre un ánodo de cermet a base de YSZ o ScSZ y un electrolito de ScSZ para disminuir la resistencia de la celda de combustible a temperaturas operativas más bajas. La capa intermedia es una estructura de cermet que implica un catalizador y un material de electrolito. La capa intermedia se deposita sobre un electrodo colado en cinta presinterizado y se sinteriza. El ejemplo proporcionado da a conocer la serigrafía de la capa intermedia, seguido de la sinterización a 1300 °C. Este régimen de cocción no es adecuado para un gran volumen de fabricación en el que las etapas de cocción adicionales y la alta temperatura añaden costes y tiempos considerables al proceso de fabricación de celdas de combustible. Además, la cocción a esta temperatura no es adecuada para celdas de combustible con soporte metálico en las que estas altas temperaturas provocarían migración rápida de especies metálicas y acumulación de capas de óxido si se utilizara una atmósfera con aire. La patente no da a conocer cómo se puede depositar una capa intermedia fina (<1000 nm) encima de un electrodo poroso y procesarse a una capa impermeable a menos de 1100 °C. La patente reconoce que obtener capas (impermeables) estancas a los gases finos es una cuestión importante que conduce a un aumento del grosor de estas capas.

[0011] WO02/17420 describe el uso de una capa barrera entre el ánodo y el electrolito de una celda de combustible de óxido sólido para controlar las reacciones químicas entre el electrolito y el ánodo y/o el uso de una capa de refuerzo entre el electrolito y el cátodo para aumentar la resistencia a la fractura del electrolito. Esta patente establece que la capa barrera debería tener entre 1-30 micras de grosor, siendo un grosor inferior a 1 micra ineficaz debido a que la falta de uniformidad de la capa barrera deja expuestas zonas del electrolito. La capa de refuerzo es una estructura multicapa con un grosor de 5-15 micras. Las capas de la celda de combustible se someten a colado en cinta y se enrollan juntas utilizando técnicas de calandrado en cinta conocidas. La figura 5b muestra una capa de óxido de cerio entre un electrolito de YSZ y un ánodo, siendo los ánodos típicos Ni-YSZ. La publicación no da a conocer la temperatura de sinterización para estas estructuras, aunque cabría esperar que estas temperaturas de procesamiento estuvieran por encima de los 1100 °C, utilizándose ampliamente por encima de los 1250 °C. Este régimen de cocción no es adecuado para un gran volumen de fabricación en el que las etapas de cocción adicionales y la alta temperatura añaden costes y tiempos considerables al proceso de fabricación de celdas de combustible. Además, la cocción a esta temperatura no es adecuada para celdas de combustible con soporte metálico en las que estas altas temperaturas provocarían migración rápida de especies metálicas y acumulación de capas de óxido si se utilizara una atmósfera con aire. Esta patente no da a conocer cómo se puede depositar una capa intermedia fina (<1000 nm) sobre un electrodo poroso y procesarse para formar una capa impermeable a menos de 1100 °C.

[0012] US6139985 describe el uso de una capa intermedia continua densa entre el electrolito y el cátodo de aire de una celda de combustible de óxido sólido donde la capa intermedia es una capa de óxido de cerio densa desarrollada en la capa del cátodo de aire, formando una capa continua alrededor de las partículas de electrodo de aire utilizando un proceso de deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés). Este proceso implica una preparación de materiales, deposición y procesamiento complejos para lograr resultados aceptables; por consiguiente, resulta costosa y no es aplicable a un gran volumen de fabricación.

[0013] WO 96/29712 se dirige a varistores (resistencias variables no-ohmicas) y métodos de fabricación de los mismos, utilizando específicamente óxido de zinc. Esta publicación describe la deposición de un sol-gel sobre un

sustrato seguido de una etapa de secado y una etapa de recocido en la que se produce la cristalización. En particular, esta publicación no sugiere la deposición de capas adicionales de solución antes de la etapa de recocido/cristalización.

Otra técnica anterior incluye EP 1887843, JP 63293168 y JP 61261235.

5 **[0014]** US 5494700 describe un método para preparar un sustrato recubierto con una película de óxido metálico policristalino, que se puede utilizar como un electrolito en SOFC de temperatura intermedia.

10 **[0015]** Sin embargo, se ha difundido ampliamente que la deposición de capas intermedias dentro de un electrolito puede ser difícil, en particular mediante procesos de sinterización convencionales. En concreto, este es el caso si se da el requisito de que la capa intermedia sea densa, o si existe un límite sobre la temperatura de sinterización permisible máxima. Estos límites se aplican si la celda presenta un soporte de sustrato metálico (preferiblemente sinterización <1100 °C), o al intentar sinterizar óxido de circonio y óxido de cerio dopado juntos sin formar una fase no conductora (preferiblemente sinterización <1200 °C).

15 **[0016]** Por tanto, la deposición de capas intermedias dentro de un electrolito presenta problemas fundamentales cuando se desea que la capa intermedia sea densa, cuando la capa intermedia ha de formar parte de una celda de combustible de óxido sólido con soporte metálico, y cuando el óxido de cerio dopado y el óxido de circonio se han de sinterizar juntos. Estos problemas son más importantes aún cuando la capa intermedia ha de formarse dentro de un electrolito de una celda de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia con soporte metálico, siendo la temperatura máxima del proceso de fabricación <1100 °C.

[0017] La presente invención busca superar estas desventajas de la técnica anterior.

20 **[0018]** La invención se expone en las reivindicaciones adjuntas. Los modos de realización, los aspectos y los ejemplos de la presente descripción/exposición que no se encuentren dentro del alcance de dichas reivindicaciones se proporcionan únicamente con fines ilustrativos y no forman parte de la presente invención.

25 **[0019]** Preferiblemente, cada una de las etapas (i)-(v) se lleva a cabo en una atmósfera de aire. Esto resulta muy valioso y práctico desde un punto de vista comercial puesto que evita la necesidad de llevar a cabo las etapas del proceso en un entorno con gases sellado o muy controlado utilizando atmósferas costosas.

[0020] Por «solución» se entiende una solución verdadera compuesta por al menos una sustancia (el soluto) en al menos otra sustancia (el solvente), es decir, excluye la presencia de partículas sólidas y, por consiguiente, excluye la dispersión de líquidos coloidales, soluciones coloidales y suspensiones mecánicas.

30 **[0021]** Los experimentos realizados por los presentes inventores han demostrado que la presencia de cualquier sólido en la capa de la etapa (i) genera puntos de tensión que provocan agrietamiento y, por tanto, la pérdida de la integridad de la capa. Por consiguiente, los presentes inventores han descubierto que es deseable contar con un proceso de deposición de capas finas que seque y recueza de forma homogénea. La deposición de una capa homogénea permite un secado y un recocido homogéneo con un bajo riesgo de agrietamiento. Una capa hecha de una mezcla de sol-gel o suspensión que contiene partículas sólidas tenderá a secarse de forma desigual y también a sinterizarse de forma no homogénea, secándose las zonas de suspensión más rápido que las que se encuentran alrededor de la partícula o gel, creando un secado mecánico y tensiones de recocido que pueden llevar al agrietamiento. Por tanto, para crear una capa con suficiente grosor es necesario depositar varias capas finas.

40 **[0022]** Además, cabe señalar que el método de WO 96/29712 excluye de forma explícita el método de la presente invención puesto que el sol-gel pasa directamente a una forma cristalizada a la temperatura de recocido y no presenta la forma intermedia de la etapa (iii) de la presente invención. Por consiguiente, para generar una capa sin grietas sería necesario depositar y recocer varias veces. Esto aumenta el coste y el tiempo del proceso y, si el recocido se lleva a cabo al aire utilizando un sustrato metálico, también aumenta el número de veces que el sustrato metálico está expuesto a condiciones de desarrollo de la capa de óxido y a migración de iones metálicos desde la capa de metal u óxido hasta el electrodo de la celda de combustible y las capas de electrolito. Ambos resultados son indeseables, en particular para la fabricación, el funcionamiento y la durabilidad de las celdas de combustible.

45 **[0023]** WO 96/29712 también enseña que con el sol se utiliza recubrimiento giratorio, provocando inevitablemente una distribución no uniforme de partículas, lo que a su vez significa que la cerámica cristalina de óxido metálico no es uniforme y no es homogénea por toda la superficie del sustrato, creando un mayor riesgo de fallo mecánico y un rendimiento no uniforme/no óptimo del producto final. El uso de soles también puede limitar la densidad de la cerámica cristalina de óxido metálico que se puede lograr, limitando a su vez el rendimiento en uso, puesto que en el caso de las capas de electrolito de dispositivo de separación de aire y celda de combustible se prefiere una densidad alta para (i) aislar eléctricamente los electrodos entre sí y evitar cortocircuitos, y (ii) asegurar que es impermeable a los gases.

[0024] Como se observará, el método de la presente invención permite la deposición de una capa de cerámica cristalina de óxido metálico y, por consiguiente, la fabricación de celdas de combustible de óxido sólido sin requerir condiciones de procesamiento poco rentables, poco cómodas o poco prácticas, tales como alto vacío o temperaturas por encima de 1100 °C. Esto permite el uso de sustratos tales como sustratos de acero inoxidable como acero inoxidable ferrítico.

[0025] Preferiblemente, la temperatura máxima de la etapa de cocción (v) no es superior a 1000 °C. A temperaturas de procesamiento por encima de 1000 °C, se produce una oxidación más rápida del acero y se produce la migración de especies metálicas volátiles, en particular cromo, que se encuentra fácilmente en, p. ej., aceros inoxidables tales como acero inoxidable ferrítico, a los materiales de ánodo y/o electrolito y/o cátodo típicos y se sabe que produce la pérdida de rendimiento de la celda de combustible.

[0026] También se reconocerá que los modos de realización de la técnica anterior (por ejemplo, los de WO 02/17420) de una estructura de electrolito de óxido de circonio/óxido de cerio compuesto han colocado la capa de óxido de circonio entre el óxido de cerio y el ánodo, es decir, en contacto con el ánodo. Esto presenta ciertas ventajas teóricas en las que siempre que la capa de óxido de circonio sea impermeable a los gases, se evita la reducción de la capa de CGO anterior, evitando de esta manera por completo el problema de conductividad mixta. Sin embargo, estos modos de realización de la técnica anterior presentan deficiencias considerables que la presente invención pretende solucionar, a saber:

- A bajas temperaturas operativas de SOFC (<600 °C) es probable que la actividad catalítica del ánodo se vea perjudicada en la interfaz de ánodo-electrolito al utilizar óxido de circonio para el electrolito, que presenta una conductividad iónica mucho menor que el óxido de cerio dopado.
- Resulta difícil fabricar estos modos de realización sin cosinterizar el óxido de circonio y el CGO a una temperatura a la que se producirán interacciones de material perjudiciales, y por encima de la temperatura de procesamiento máxima para una SOFC con soporte metálico.

[0027] Por consiguiente, preferiblemente el método de la presente invención es un método para la deposición de una capa intermedia de electrolito de dispositivo de separación de aire o celda de combustible, siendo la superficie una superficie de electrolito y comprendiendo el método de manera adicional las etapas de depositar al menos una capa adicional sobre la al menos una capa de cerámica cristalina de óxido metálico, y depositar una capa de electrodo sobre la al menos una capa adicional de manera que la al menos una capa de cerámica cristalina de óxido metálico no entre en contacto con la capa de electrodo. Más preferiblemente, la capa de electrodo es una capa de cátodo.

[0028] Cabe señalar además que en contraste con la técnica anterior, el método de la presente invención no puede utilizarse para fabricar una capa directamente sobre un sustrato de electrodo poroso donde la permeabilidad de los poros del electrodo provocaría que la solución de la etapa (i) (solución de un precursor de sal soluble de una cerámica cristalina de óxido metálico) se absorbiera en la estructura porosa en lugar de formar una capa continua sobre su superficie que podría convertirse entonces en una capa impermeable.

[0029] Por tanto, la presente invención es particularmente adecuada para la deposición de capas cristalinas de óxido metálico sobre la superficie de capas cerámicas impermeables preformadas y sobre la superficie de superficies metálicas impermeables, tales como metal o acero, p. ej., sustratos de hoja de acero inoxidable ferrítico.

[0030] La presente invención es aplicable en particular a diseños de celdas de combustible de temperatura intermedia con soporte metálico tales como las descritas en GB2368450 y GB2434691.

[0031] De forma más concreta, la presente invención es útil en la fabricación de una capa intermedia de óxido de circonio estabilizado depositada dentro de un electrolito principal de óxido de cerio dopado de una celda de combustible para aislar electrónicamente los electrodos de la celda de combustible entre sí y evitar un cortocircuito interno.

[0032] Preferiblemente, la superficie del sustrato antes de la deposición de la al menos una capa de cerámica cristalina de óxido metálico es en general plana o lisa de forma constante. Preferiblemente, la superficie del sustrato es en general impermeable, es decir, no es porosa y es impermeable a los líquidos. Preferiblemente, el sustrato es capaz de resistir un ciclo térmico rápido.

[0033] Por consiguiente, el método de la presente invención es adecuado para la deposición de capas de SOFC de temperatura intermedia con soporte metálico, donde la firmeza inherente del soporte metálico (preferiblemente una hoja hecha de acero inoxidable tal como acero inoxidable ferrítico, y más preferiblemente una hoja con una zona perforada rodeada de una zona no perforada) permite un ciclo térmico rápido, mientras se imponen límites a la temperatura máxima del proceso que se encuentran entre los parámetros de la presente invención.

[0034] Por tanto, la superficie es una capa de electrolito hecha de un material de electrolito de conducción mixta iónica electrónica, más preferiblemente una capa de electrolito de CGO. Otras superficies cerámicas preferidas sobre las que se produce la deposición incluyen óxido de circonio estabilizado con óxido de escandio (ScSZ) y óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio (ScYSZ).

5 **[0035]** Preferiblemente, la capa de cerámica cristalina de óxido metálico es una capa densa. Preferiblemente, la capa de cerámica cristalina de óxido metálico presenta una densidad de al menos el 90 % (es decir, al menos 90 % de su densidad teórica). Más preferiblemente, presenta una densidad de al menos 91, 92 o 93 %. Más preferiblemente, presenta una densidad de al menos 93 %. La capa de cerámica cristalina de óxido metálico es impermeable a los gases. Esto es de particular relevancia para el uso de la presente invención en la fabricación
10 de electrolitos de celda de combustible donde la capa depositada de cerámica cristalina de óxido metálico puede comprender óxido de circonio, y donde es deseable que una capa intermedia sea permeable a los iones, eléctricamente aislante e impermeable a los gases para evitar un cortocircuito interno.

[0036] Es deseable que, cuando se deposite el precursor de sal soluble sobre la superficie, éste se expanda y se seque como una película uniforme continua. Preferiblemente, la solución de un precursor de sal soluble de una
15 cerámica cristalina de óxido metálico se deposita sobre la superficie mediante un método seleccionado de entre el grupo consistente en: pulverización, inmersión, impresión por chorro de tinta y recubrimiento giratorio. Ejemplos de técnicas de pulverización son la pulverización asistida por aire y gas.

[0037] Preferiblemente, el precursor de sal soluble se disuelve en un solvente de baja tensión superficial. Los solventes preferidos incluyen metanol, etanol, propanol, metoxipropanol (también conocido como 1-metoxi-2-
20 propanol, PGME, 1-metoxipropan-2-ol, propilenglicol metil éter), acetona y butilcarbitol. Al escoger solventes para el precursor de sal soluble, los factores que hay que tener en cuenta incluyen la solubilidad del precursor en el solvente, la velocidad de secado y la facilidad con la que se igualará la capa de precursor de sal soluble sobre la superficie debido a los efectos de la tensión superficial. Los solventes adecuados resultarán muy evidentes para un experto en la materia.

25 **[0038]** Como se detalla anteriormente, el precursor de sal soluble necesita descomponerse cuando se calienta para formar una película de óxido metálico. Las sales adecuadas incluyen, pero sin carácter limitativo, nitratos y sales organometálicas. Las sales organometálicas se prefieren particularmente porque normalmente forman una buena película. Una sal preferida es un acetilacetato.

[0039] El solicitante ha descubierto que se puede depositar una película uniforme sobre la superficie mediante la
30 inclusión de un compuesto orgánico de alto peso molecular tal como polietilenglicol (PEG) en el precursor de sal soluble.

[0040] Por ejemplo, para la deposición de una película de (i) óxido de circonio estabilizado con óxido de escandio (ScSZ) o (ii) una película de óxido de circonio estabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio (ScYSZ), los
35 precursores de sal soluble adecuados incluyen (respectivamente) (i) acetilacetato de circonio y nitrato de escandio, y (ii) acetilacetato de circonio, nitrato de escandio y nitrato de itrio. Para la deposición de una película de óxido de cerio y óxido de gadolinio (CGO) los precursores de sal soluble adecuados incluyen acetilacetato de cerio y nitrato de gadolinio. Un solvente adecuado para estos precursores de sal soluble es una mezcla de etanol y metoxipropanol.

[0041] Como se verá, la película de óxido metálico y la capa resultante de cerámica cristalina de óxido metálico
40 no necesitan formarse a partir de un único óxido metálico y, por tanto, el precursor de sal soluble puede comprender una pluralidad de sales solubles de una pluralidad de metales.

[0042] Preferiblemente, la técnica de deposición utilizada pulverización atomizada, más preferiblemente
45 pulverización atomizada de aire. Preferiblemente, la pulverización se produce utilizando un atomizador sónico o un atomizador ultrasónico. Preferiblemente, la etapa de deposición (i) se produce en un único paso de pulverización. Preferiblemente, la etapa de deposición (i) se lleva a cabo a una temperatura de 10-100 °C, más preferiblemente 15-50 °C, más preferiblemente a temperatura ambiente. Preferiblemente, la temperatura es la temperatura superficial del sustrato, es decir, la etapa de deposición (i) se lleva a cabo cuando la superficie del sustrato (o película de óxido metálico, según proceda) presenta una temperatura de 10-100 °C, más preferiblemente 15-50 °C, más preferiblemente a temperatura ambiente.

50 **[0043]** Por tanto, al pulverizar la solución del precursor de sal soluble, preferiblemente se optimizan las condiciones de pulverización para minimizar la tendencia de la solución pulverizada sobre la superficie (o película de óxido metálico) a agruparse en gotitas. Esto se puede conseguir preferiblemente mediante la deposición utilizando pulverización atomizada en un único paso y asegurando que se deposita suficiente líquido para formar una película unida y uniforme. Al utilizar atomización de aire, reducir el aire utilizado ayuda a la formación de la
55 capa depositada. El uso adicional de un atomizador sónico o un atomizador ultrasónico también ayuda al proceso de deposición de aire, logrando una buena película depositada unida y uniforme. Normalmente no es necesario

calentar el sustrato, siendo suficiente una temperatura de sustrato de 15-50 °C para conseguir una película uniforme y unida.

5 **[0044]** Preferiblemente, se deja que la capa de precursor de sal soluble depositada sobre la superficie (o película de óxido metálico) se iguale con un grosor homogéneo antes de la etapa de secado (ii). Por tanto, el método puede comprender de forma adicional antes de la etapa (ii) la etapa de dejar que dicha solución depositada sobre dicha superficie repose durante un periodo de al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 o 60 segundos. Este tiempo de espera después de la deposición se produce preferiblemente al aire en condiciones atmosféricas estándar a temperatura ambiente, más preferiblemente a una temperatura de 15-50 °C. Durante este tiempo de espera, la película comienza normalmente a secarse.

10 **[0045]** La etapa de secado es importante puesto que un secado incorrecto o unas condiciones de calentamiento incorrectas pueden provocar un grosor no uniforme de la capa de precursor de sal soluble (después de una etapa de secado) y una capa no uniforme de película de óxido metálico sobre la superficie (o película de óxido metálico). Cuanto menos uniforme es la capa de precursor de sal soluble después del secado o la película de óxido metálico después del calentamiento, más probable es que se agriete, en concreto en la parte
15 más gruesa.

[0046] Los presentes inventores han descubierto que, en particular, controlar la temperatura durante las etapas de deposición, en concreto en las etapas de deposición de repetición, es técnicamente importante. La deposición de una capa de la solución del precursor de sal soluble inmediatamente después de la finalización de la etapa de calentamiento (iii) con la temperatura superficial de la película de óxido metálico/sustrato por encima de 100 °C
20 da lugar a un secado rápido de la solución y a la formación de una capa de precursor de sal soluble con un grosor no uniforme, provocando a su vez un mayor agrietamiento y defectos mecánicos en la capa resultante de cerámica cristalina de óxido metálico y una vida útil del producto reducida.

[0047] Preferiblemente, al menos el 90 % del solvente en la solución depositada del precursor de sal soluble se elimina al final de la etapa de secado (ii).

25 **[0048]** Las condiciones normales para la etapa de secado (ii) son una temperatura de 15-50 °C, más normalmente a temperatura ambiente.

[0049] En determinadas condiciones (por ejemplo, cuando se utilizan determinados tipos de solvente o en determinadas condiciones atmosféricas), se puede requerir calentamiento adicional durante la etapa de secado (ii) con el fin de lograr una evaporación de solvente >90 %. Por ejemplo, durante la etapa de secado, la solución
30 del precursor de sal soluble se puede calentar a aproximadamente 100 °C durante un periodo suficiente para lograr una evaporación de solvente >90 %.

[0050] La etapa de secado elimina suficiente solvente (normalmente >90 %) para crear una película uniforme, unida y estable para un procesamiento adicional.

35 **[0051]** La etapa de calentamiento del precursor de sal soluble sobre la superficie para descomponerlo y formar una película de óxido metálico implica preferiblemente el calentamiento del precursor de sal soluble a una temperatura de 150-600 °C, más preferiblemente a aproximadamente 550 °C.

[0052] La etapa de calentamiento del precursor de sal soluble sobre la superficie a 150-600 °C puede dar lugar a que se produzca el comienzo de la cristalización. Entonces, la película de óxido metálico puede considerarse, por tanto, una película de óxido metálico semicristalina. Sin embargo, la cristalización está incompleta al final de la
40 etapa de calentamiento (iii) y todavía se requiere la etapa de cocción (v).

[0053] Preferiblemente, el calentamiento se logra mediante el uso de una fuente de calor de calentamiento rápido, tal como una fuente de calor infrarroja. Esto puede permitir que el calentamiento se consiga de forma uniforme y práctica en menos de cinco minutos, preferiblemente menos de cuatro, tres, dos o un minuto. Más
45 preferiblemente, la etapa de calentamiento (iii) tiene lugar en menos de 60 segundos. Este calentamiento rápido permite una rápida producción de celdas durante el proceso de fabricación.

[0054] El grosor máximo de la capa que se puede lograr por ciclo de deposición, secado y calentamiento depende de evitar el agrietamiento ya sea durante el secado o (el calentamiento para) descomposición.

[0055] Preferiblemente, cada capa de película de óxido metálico presenta un grosor de 10-999 nm, más preferiblemente 25-250 nm, más preferiblemente 50-200 nm, más preferiblemente 75-150 nm, más
50 preferiblemente 100-150 nm.

[0056] Se repiten las etapas (i)-(iii) para definir una pluralidad de capas de película de óxido metálico sobre la superficie. Preferiblemente, después de la etapa de calentamiento (iii) y antes de la repetición de la etapa de deposición (i), la película de óxido metálico y sustrato se enfría a por debajo de la temperatura de descomposición utilizada en la etapa de calentamiento (iii), más preferiblemente a <100 °C, más preferiblemente

a <50 °C. En una planta de alto volumen de fabricación, se puede lograr un enfriamiento rápido colocando el sustrato recubierto (por ejemplo, una hoja de metal) sobre una superficie fría, tal como una placa metálica enfriada con agua, donde se puede producir la transferencia rápida de calor desde el sustrato de masa térmica relativamente baja hasta la masa térmica más fría relativamente grande de la placa de enfriamiento metálica.

5 Otros mecanismos de enfriamiento resultarán evidentes para un experto en la materia. En un proceso simple es posible que las celdas se enfríen al aire antes de la siguiente etapa de procesamiento.

[0057] Se pueden utilizar diferentes precursores de sal soluble en cada etapa de repetición (iv), dando lugar de esta manera a la producción de una estructura laminar dentro de la cerámica cristalina de óxido metálico. Por consiguiente, por ejemplo, los precursores de sal soluble seleccionados de entre el grupo consistente en: acetilacetato de circonio, nitrato de escandio y nitrato de itrio se pueden utilizar en las etapas (i)-(iii) y en una repetición de las etapas (i)-(iii) los precursores de sal soluble se pueden seleccionar de entre el grupo consistente en: acetilacetato de cerio y nitrato de gadolinio. Por tanto, la capa de cerámica cristalina de óxido metálico producida en la etapa (v) será laminar, constando de una primera película de ScYSZ cerámica cristalina y una segunda película de CGO cerámica cristalina.

10

[0058] Tanto la etapa de secado como la etapa de (calentamiento (iii) para) descomposición provocan una contracción considerable de la capa de precursor de sal soluble. Si la capa es lo suficientemente fina, las tensiones de contracción que se acumulan como resultado del secado y/o descomposición no provocan agrietamiento o fallo mecánico y se forma una película de óxido metálico densa y sin defectos. Sin embargo, si la capa es demasiado gruesa, entonces las tensiones de contracción pueden provocar agrietamiento o incluso delaminación y, por consiguiente, el fallo de la capa resultante de cerámica cristalina de óxido metálico.

20

[0059] Se produce una contracción adicional en la cristalización, y el grosor máximo de la película de óxido metálico que se puede depositar y descomponer antes de una cristalización es el requerido para evitar el agrietamiento en la cristalización. El grosor de la película de óxido metálico se determina por el número de deposiciones y descomposiciones sucesivas llevadas a cabo antes de la cristalización, y el grosor de cada una de esas capas está limitado como se ha descrito anteriormente.

25

[0060] El grosor real máximo admisible de la película de óxido metálico antes de la cristalización se determinará mediante factores tales como el material que se deposita y su grado de contracción en la cristalización, el nivel de material residual tal como el carbono procedente del proceso de descomposición, y la uniformidad de la capa depositada.

30

[0061] Preferiblemente, después de la finalización de las etapas (i)-(iv), la película de óxido metálico presenta un grosor en el rango de 100-999 nm, más preferiblemente 400-600 nm.

[0062] Preferiblemente, la capa de cerámica cristalina de óxido metálico presenta un grosor de 100-999 nm, más preferiblemente 200-800 nm, más preferiblemente 250-700 nm, más preferiblemente 400-600 nm.

35

[0063] Preferiblemente, en la etapa de cocción (v) la película de óxido metálico está casi cristalizada por completo, más preferiblemente totalmente cristalizada, en una capa de cerámica cristalina de óxido metálico.

[0064] La capa de cerámica cristalina de óxido metálico es impermeable a los gases. Preferiblemente, la capa de cerámica cristalina de óxido metálico es continua, es decir, no está agrietada, porosa, perforada o rota de cualquier otra forma mecánica. Si se desea proporcionar una capa más gruesa de cerámica cristalina de óxido metálico, entonces es posible repetir las etapas (i)-(v), siendo la superficie esta vez la capa de cerámica cristalina de óxido metálico producida previamente. Sin embargo, normalmente es deseable evitar etapas de sinterización adicionales con el fin de evitar migración innecesaria de especies de iones metálicos desde el sustrato hacia el electrolito de celda de combustible y/o los electrodos y también para evitar un desarrollo innecesario de la capa de óxido sobre el sustrato.

40

[0065] Por tanto, es posible tener una cristalización intermedia y a continuación depositar capas adicionales sobre la capa cristalizada para aumentar en mayor medida el grosor de la capa total.

45

[0066] Al utilizar la etapa (vi), cada repetición de las etapas (i)-(v) no necesita llevarse a cabo utilizando las mismas condiciones que en la repetición anterior. Por tanto, se pueden utilizar diferentes soluciones de un precursor de sal soluble de la misma o diferente cerámica cristalina de óxido metálico. La etapa (iv) se puede incorporar o no en una repetición (v) y, si se incorpora, las etapas (i)-(iii) se pueden repetir un número diferente de veces.

50

[0067] Por consiguiente, además de producir una serie de capas de la misma cerámica cristalina de óxido metálico repitiendo las etapas (i)-(v) un número deseado de veces (el producto del cual puede tratarse como una capa de un único material), también es posible producir una pluralidad de capas distintas de cerámica cristalina de óxido metálico sobre una superficie una sobre la otra, siendo cada capa de cerámica cristalina de óxido metálico diferente a la capa de cerámica cristalina de óxido metálico producida anteriormente.

55

[0068] Dentro de la estructura de capa de ánodo-electrolito-cátodo de SOFC, se proporciona una capa conductora de iones eléctricamente aislante dentro de una capa de electrolito de conducción mixta iónica eléctrica. Por tanto, se puede depositar una capa intermedia en forma de una capa de cerámica cristalina de óxido metálico eléctricamente aislante, permeable a los iones e impermeable a los gases sobre una capa principal de CGO (una capa de cerámica cristalina de óxido metálico), y una capa de CGO adicional sobre la capa intermedia.

[0069] Por tanto, el método de la presente invención puede comprender la etapa (vi) como se ha detallado anteriormente, donde:

en el primer conjunto de etapas (i)-(v) el precursor de sal soluble se selecciona de entre al menos uno del grupo consistente en: acetilacetato de circonio, nitrato de escandio y nitrato de itrio; y

en el segundo conjunto de etapas (i)-(v) el precursor de sal soluble se selecciona de entre al menos uno del grupo consistente en: acetilacetato de cerio y nitrato de gadolinio.

[0070] Resultará evidente para los expertos en la materia que el método de la presente invención se puede aplicar igualmente a un rango de materiales dopantes de electrolito y, por consiguiente la referencia a materiales de electrolito particulares tales como ScYSZ se aplica igualmente a toda la familia de materiales de electrolito tales como ScSZ, YSZ, ScCeSZ (óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de cerio) y cualquier otro óxido de circonio estabilizado dopado conocido en la técnica. Asimismo, todas las menciones de CGO/GDC (óxido de cerio y gadolinio/óxido de cerio dopado con gadolinio; ambos términos son intercambiables) se aplican igualmente a todos los sistemas de óxido de cerio dopado con óxido de tierras raras tales como SDC (óxido de cerio dopado con óxido de samario), PDC (óxido de cerio dopado con praseodimio) y sistemas codopados tales como SGDC (óxido de cerio dopado con óxido de samario y óxido de gadolinio). Además, el método de la presente invención se puede aplicar igualmente a toda la gama de concentraciones de dopante conocidas en la técnica, tales como CGO10, CGO20, 8ScSZ y 10Sc1YSZ.

[0071] Por tanto, la cerámica cristalina de óxido metálico es preferiblemente un óxido de circonio estabilizado dopado o un óxido de cerio dopado con óxido de tierras raras. Preferiblemente, la cerámica cristalina de óxido metálico se selecciona de entre el grupo consistente en: óxido de circonio estabilizado con óxido de escandio (ScSZ), óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio (YSZ), óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de cerio (ScCeSZ), óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio (ScYSZ), óxido de cerio dopado con samario (SDC), óxido de cerio dopado con gadolinio (GDC), óxido de cerio dopado con praseodimio (PDC) y óxido de cerio dopado con óxido de samario y óxido de gadolinio (SGDC).

[0072] Por ejemplo, el método de la presente invención se puede utilizar para depositar en primer lugar una capa de ScYSZ o ScSZ de cerámica cristalina de óxido metálico sobre un material de electrolito de CGO, y para depositar en segundo lugar una capa de CGO de cerámica cristalina de óxido metálico sobre la capa de ScYSZ o ScSZ depositada anteriormente. Por consiguiente, se puede formar un electrolito con la estructura CGO-ScYSZ-CGO o CGO-ScSZ-CGO.

[0073] Por tanto, el método de la presente invención se puede utilizar en la fabricación de una celda de combustible que presente la estructura de capa ánodo-primera capa de electrolito-capa intermedia de electrolito depositada- segunda capa de electrolito depositada-cátodo, p. ej., ánodo-CGO-ScYSZ-CGO-cátodo o ánodo-CGO-ScSZ-CGO-cátodo.

[0074] Como se ha detallado anteriormente, la presente invención es particularmente útil en la deposición de una capa de óxido de circonio (preferiblemente fina) sobre una capa base (superficie) de óxido de cerio dopado, con un recubrimiento de óxido de cerio dopado (preferiblemente fino) sobre la capa de óxido de circonio. En otros modos de realización, se puede depositar una capa de óxido de cerio dopado (preferiblemente una capa de óxido de cerio dopado fina) sobre una capa base de óxido de circonio (superficie). En estos modos de realización, no hay ningún requisito absoluto de que se deposite una capa posterior de cerámica cristalina de óxido metálico (tal como una capa de óxido de circonio fina) sobre la capa de óxido de cerio dopado.

[0075] Por consiguiente, se puede formar un electrolito con la estructura ScYSZ-CGO, ScSZ-CGO. Por tanto, el método de la presente invención se puede utilizar en la fabricación de una celda de combustible que presente la estructura de capa ánodo-electrolito-primera capa intermedia de electrolito depositada-cátodo, p. ej., ánodo-ScYSZ-CGO-cátodo o ánodo-ScSZ-CGO-cátodo. Este tipo de estructura es posible cuando la temperatura de procesamiento de las capas de óxido de cerio dopado y las capas de óxido de circonio adjuntas nunca supera los 1100 °C.

[0076] En otro modo de realización, que no es según la invención, se puede formar un electrolito con la estructura CGO-ScYSZ o CGO-ScSZ. Por tanto, el método de la presente invención se puede utilizar en la fabricación de una celda de combustible que presente la estructura de capa ánodo-electrolito-primera capa intermedia de electrolito depositada-cátodo, p. ej., ánodo-CGO-ScYSZ o ánodo-CGO-ScSZ. Los cátodos típicos

incluyen LSCF y LSC y LSM. Este tipo de estructura es posible cuando la temperatura de procesamiento de las capas de óxido de cerio dopado y las capas de óxido de circonio adjuntas nunca supera los 1100 °C; y la temperatura de procesamiento de las capas de óxido de circonio y cátodo adjuntas nunca supera los 1100 °C, o más preferiblemente nunca supera los 1000 °C.

5 **[0077]** En otros modos de realización, el grosor de la capa de cerámica cristalina de óxido metálico es gradual por toda la superficie. Esto resulta particularmente útil cuando se utiliza el método de la presente invención en la fabricación de celdas de combustible, puesto que la disposición de la capa de cerámica cristalina de óxido metálico se puede variar para mejorar de forma adicional su eficiencia en el uso, específicamente variando la disposición/el grosor de la capa de cerámica cristalina de óxido metálico con el fin de mejorar el rendimiento de la celda a baja temperatura sin permitir una pérdida electrónica excesiva. Esto se logra variando el grosor/la disposición de la capa de cerámica cristalina de óxido metálico según la trayectoria de flujo de gas en el uso y el perfil de temperatura de la celda de combustible.

10 **[0078]** Con más detalle, un apilamiento de celdas de combustible operativo presentará un gradiente de temperatura operativa de electrolito generado por una diferencia de temperatura a lo largo de la trayectoria de flujo del gas de la celda de normalmente 50-150 °C. Esto resulta necesario puesto que el calor generado durante el funcionamiento del apilamiento de celdas de combustible se disipa mediante una mezcla de refrigeración por aire y posiblemente un reformado con vapor interno de parte de la alimentación de combustible de hidrocarburo.

15 **[0079]** Para eliminar el calor de las celdas de combustible, se introduce aire en el lado del cátodo del apilamiento a un índice sustancialmente por encima del requerido para suministrar oxígeno para la reacción de la celda de combustible. El exceso de aire se utiliza para eliminar el calor. Sin embargo, suministrar una cantidad considerable de aire para enfriar el apilamiento presenta una penalización importante en cuanto a eficiencia del sistema, puesto que se puede consumir un porcentaje potencialmente significativo de la potencia eléctrica del apilamiento al accionar el ventilador requerido para proporcionarle aire al sistema. Por lo tanto, resulta deseable minimizar la cantidad de aire requerida.

20 **[0080]** Sin embargo, asumiendo que el calor que se ha de disipar es fijo, cuanto menor sea el flujo de masa del aire de refrigeración suministrado, mayor será el aumento de temperatura del aire requerido. La temperatura operativa máxima de un apilamiento de celdas de combustible está normalmente limitada por la necesidad de minimizar problemas de degradación potenciales, que tienden a empeorar con el aumento de la temperatura. En un apilamiento de celdas de combustible cuya temperatura operativa absoluta máxima permisible es de alrededor de 650 °C, esto implica, por tanto, un rango considerable de temperaturas operativas de celdas, aumentando la temperatura a lo largo de la trayectoria de flujo del aire de refrigeración.

25 **[0081]** Se sabe que la resistencia interna de una SOFC aumenta exponencialmente con una disminución de la temperatura. Esto se debe en gran medida a que la conductividad iónica del electrolito disminuye exponencialmente al disminuir la temperatura, y la sobretensión de los electrodos aumenta exponencialmente, en particular el cátodo. Además, la conductividad iónica del óxido de circonio disminuye en torno a un orden de magnitud entre 600 °C y 500 °C. Por tanto, a 600 °C la resistencia del electrolito adicional de una capa barrera de ScYSZ o ScSZ (capa de cerámica cristalina de óxido metálico) es insignificante, pero a 500 °C es una proporción considerable de la resistencia total de la celda. Por tanto, es muy deseable minimizar la resistencia de la celda de combustible a temperaturas operativas inferiores.

30 **[0082]** También se conoce que la conductividad electrónica del óxido de cerio dopado bajo las condiciones de la celda de combustible aumenta exponencialmente con el aumento de temperatura y, por consiguiente, el problema del cortocircuito interno es mucho peor a 600 °C que a 500 °C. Por tanto, es deseable tener una pérdida electrónica reducida en el electrolito a temperaturas superiores.

35 **[0083]** La capa eléctricamente aislante, como la capa de cerámica cristalina de óxido metálico, como una capa de óxido de circonio, como una capa de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio puede, por tanto, ser fina en el extremo de la celda que es probable que tenga una temperatura operativa inferior en uso (en determinados modos de realización puede no haber capa eléctricamente aislante en el extremo de la celda que tendrá una temperatura operativa inferior en uso), por ejemplo alrededor de 500 °C, para minimizar la resistencia adicional de la celda en uso y mejorar la densidad de potencia en uso. Por tanto, la capa de cerámica cristalina de óxido metálico se hace más gruesa de forma gradual a través de la superficie hasta el extremo de la celda que tendrá una temperatura operativa en uso mayor, por ejemplo alrededor de 600 °C. Por ejemplo, en un modo de realización en el que una capa de cerámica cristalina de óxido metálico de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio se deposita sobre una superficie de CGO para una IT SOFC con soporte metálico, su grosor puede graduarse desde 0 nm en el extremo en uso más frío hasta menos de 500 nm, o más preferiblemente hasta un máximo de 800 nm, en el extremo en uso más caliente.

50 **[0084]** Esta graduación del grosor de la capa de cerámica cristalina de óxido metálico puede, por ejemplo, conseguirse utilizando máscaras de pulverización de diferentes tamaños en etapas de deposición sucesivas (repeticiones de las etapas (i)-(iii)) de forma que el número de capas depositadas varíe en diferentes zonas de la

celda. De forma alternativa, la graduación se puede conseguir inclinando el sustrato con respecto a la dirección de pulverización o mediante control fino del patrón de pulverización. Se puede conseguir fácilmente un control fino mediante el uso de técnicas de impresión por chorro de tinta o cabezales de pulverización múltiple.

5 **[0085]** Por tanto, en el presente documento también se da a conocer un método para la deposición de al menos una capa de cerámica cristalina de óxido metálico sobre una superficie de un sustrato, variando el grosor de dicha al menos una capa de cerámica cristalina de óxido metálico por dicha superficie de dicho sustrato, comprendiendo el método las etapas de:

10 (i) depositar una solución de un precursor de sal soluble de una cerámica cristalina de óxido metálico sobre dicha superficie de dicho sustrato para definir una capa de dicha solución de dicho precursor de sal soluble sobre dicha superficie, seleccionándose dicha superficie de entre el grupo consistente en: una superficie metálica y una superficie cerámica;

(ii) secar dicha solución de dicho precursor de sal soluble para definir una capa de dicho precursor de sal soluble sobre dicha superficie;

15 (iii) calentar dicho precursor de sal soluble sobre dicha superficie a una temperatura de entre 150 °C y 600 °C para descomponerlo y formar una capa de película de óxido metálico sobre dicha superficie;

(iv) repetir las etapas (i)-(iii) al menos una vez más, depositándose dicha solución de dicho precursor de sal soluble sobre dicha película de óxido metálico, de manera que dicha película de óxido metálico sobre dicha superficie comprende una pluralidad de capas de óxido metálico; y

20 (v) cocer dicho sustrato con dicha película de óxido metálico sobre dicha superficie a una temperatura de 500-1100 °C para cristalizar dicha película de óxido metálico en una capa de cerámica cristalina de óxido metálico unida a dicha superficie de dicho sustrato, variando el grosor de dicha al menos una capa de cerámica cristalina de óxido metálico por dicha superficie de dicho sustrato,

donde cada una de las etapas (i), (iii) y (v) se lleva a cabo en una atmósfera de aire.

25 **[0086]** Como se ha indicado anteriormente, el grosor de la al menos una capa de cerámica cristalina de óxido metálico puede variar a través de dicha superficie del sustrato mediante, en concreto, las etapas de repetición (i)-(iii) para definir zonas de diferente grosor de película de óxido metálico, mediante el uso de máscaras al depositar la solución de un precursor de sal soluble, mediante el uso de impresión por chorro de tinta y otras técnicas de graduación.

30 **[0087]** En determinados modos de realización de apilamientos de celdas de combustible que comprenden al menos una celda de combustible, además de refrigerar mediante aire parte del apilamiento, también se proporciona refrigeración mediante el reformado interno de una fracción de la alimentación de combustible de hidrocarburo a la celda de combustible. En estos casos, el perfil de temperatura de la al menos una celda de combustible será diferente, estando la región más caliente de la al menos una celda de combustible colocada normalmente en el centro de la celda de combustible en lugar de en el extremo más cercano a la salida de aire de la celda de combustible. Por tanto, el grosor de la capa de cerámica cristalina de óxido metálico varía de nuevo según la temperatura operativa local en uso. Sin embargo, provocará una graduación que no está dispuesta comenzando la parte más fina en el extremo de la entrada de combustible de la celda de combustible hasta la parte más gruesa en el extremo de salida del combustible, disponiéndose el grosor más bien en relación con la temperatura operativa de la celda de combustible. De esta manera, el grosor también se puede disponer para graduarlo por el ancho de la celda de combustible. Por consiguiente, el grosor de la capa intermedia puede graduarse en todas direcciones para explicar cualquier variación de temperatura operativa lateral por toda la zona electroquímicamente activa de la celda de combustible.

45 **[0088]** Además de referirse a la deposición de capas de cerámica cristalina de óxido metálico sobre superficies planas tales como superficies de celda de combustible planas, la presente invención también se puede aplicar a la deposición sobre superficies no planas. Por ejemplo, el método de la presente invención puede utilizarse en la deposición de capas de cerámica cristalina de óxido metálico para SOFC con forma de rollo o tubo, donde la solución de precursor de sal soluble se deposita mediante, p. ej., pulverización sobre un tubo giratorio. En otros modos de realización, se puede sumergir un tubo en una solución de precursor de sal soluble para cubrir una superficie del tubo o ambas superficies del tubo. Se puede conseguir un control del grosor no solo controlando las características de viscosidad de la solución, sino también rotando el tubo durante la inmersión y después de la misma. El control de la graduación en una celda de combustible tubular se puede controlar variando la profundidad de la inmersión en posteriores inmersiones después de que la capa anterior se haya secado sobre el tubo. También se puede utilizar la inmersión para celdas de combustible planas, donde se utiliza el enmascaramiento para proteger zonas de la celda en las que no se requiere o no se desea el recubrimiento.

5 **[0089]** Para superficies circulares tales como las superficies de las celdas de combustible circulares, se puede utilizar un patrón de pulverización que sea adecuado para el recubrimiento de un disco. Con el fin de conseguir la capa correcta de grosor de cerámica cristalina de óxido metálico, se puede utilizar la anterior metodología de deposición, descomposición y cristalización. De hecho, la graduación se puede producir por una superficie tal como una superficie tubular, cilíndrica o circular en cuanto a una superficie plana.

[0090] Por consiguiente, el método de la presente invención contempla la deposición simple y práctica de capas de cerámica cristalina de óxido metálico, en particular capas submicrónicas, sin requerir altas temperaturas de procesamiento, operaciones de sinterización convencionales o técnicas caras de alto vacío tales como PVD (deposición física en fase vapor).

10 **[0091]** Por tanto, es particularmente muy adecuado para la deposición de capas intermedias de electrolito sobre SOFC de temperatura intermedia con soporte metálico en las que la sinterización convencional se hace más difícil al estar la temperatura de sinterización al aire o en un entorno que contenga aire limitada por el sustrato, y las temperaturas de procesamiento no pueden superar los 1100 °C.

15 **[0092]** Los experimentos han demostrado que el método de la presente invención es ventajoso para la formación de interfaces excelentes entre la capa/película de óxido metálico de cerámica cristalina de óxido metálico y la superficie (o capa de cerámica cristalina de óxido metálico, según convenga) de debajo, ya que el precursor líquido sigue exactamente la topografía superficial de la superficie. Esto resulta difícil de lograr mediante la sinterización convencional de materiales diferentes, en particular si el sustrato ya se ha sinterizado antes de la deposición de la capa de encima, limitando de esta manera la sinterización de la capa superior. En particular, cuando la interfaz en cuestión se encuentra dentro de un electrolito de SOFC, una interfaz pobre provocará una elevada resistencia iónica, así como un punto mecánico débil y dará lugar, por tanto, a un mayor fallo del producto y una vida útil media más corta.

20

[0093] También se da a conocer una superficie de un sustrato habiendo depositado sobre ella al menos una capa de cerámica cristalina de óxido metálico según el método de la presente invención.

25 **[0094]** La invención resultará más evidente a partir de la siguiente descripción con referencia a las figuras adjuntas que muestran a modo de ejemplo únicamente métodos para la deposición de al menos una capa de cerámica cristalina de óxido metálico sobre una superficie de un sustrato. De las figuras:

La figura 1 muestra una sección transversal de una microscopía electrónica de barrido (SEM) a una ampliación de x25000 de parte de un electrolito de SOFC fabricado mediante el método de la presente invención;

30 La figura 2 muestra una sección transversal de SEM a una ampliación de x850 de parte de un electrolito de SOFC fabricado mediante el método de la presente invención cerca del borde del ánodo, y mostrando superposición del electrolito sobre el sustrato de acero;

35 La figura 3 muestra una comparación de rendimiento de celdas de SOFC con soporte metálico con y sin capas barrera de ScSZ funcionando a 570 °C con alta utilización de combustible. El eje X muestra densidad de corriente/mA/cm²; el eje Y más a la izquierda muestra tensión de la celda/V; el eje Y más a la derecha muestra densidad de potencia/mW/cm². Signos de referencia: 100 - Densidad de potencia con barrera; 110 - Densidad de potencia sin barrera; 120 - Tensión de celda con barrera; 130 - Tensión de celda sin barrera;

Las figuras 4-7 muestran varias estructuras de capa de celda de combustible que se pueden conseguir con el método de la presente invención;

40 La figura 8 muestra una vista superior de una capa de ScYSZ de grosor graduado;

La figura 9 muestra una sección transversal de la zona I-I de la figura 8;

La figura 10 muestra una estructura de capa de celda de combustible que presenta una capa de ScYSZ de grosor graduado;

45 La figura 11 muestra un gráfico de la temperatura de electrolito en uso de la estructura de capa de la celda de combustible de la figura 10 entre los puntos A y B. El eje X muestra la temperatura, el lateral izquierdo corresponde al punto A, el lateral derecho corresponde al punto B; el eje Y muestra la temperatura del electrolito;

La figura 12 muestra una vista superior de una capa de ScYSZ de grosor graduado; y

La figura 13 muestra una sección transversal de la zona II-II de la figura 12.

50 **[0095]** En un primer modo de realización, se proporciona un sustrato de hoja de acero inoxidable ferrítico (como se muestra en, p. ej., las figuras 4-7) que define una región perforada rodeada por una región no perforada, sobre el que se ha depositado una capa de ánodo y una capa de electrolito de CGO densa e impermeable a los

gases 10 que presenta un grosor de 10-15 micras sobre la capa de ánodo, como se enseña en GB2434691 (sustrato de hoja 4, capa de ánodo 1a y capa de electrolito 1e) y WO 02/35628. En otros modos de realización (no mostrados) se utilizan sustratos de hojas perforadas sobre los que se deposita una capa de ánodo y una capa de electrolito densa e impermeable a los gases (GB2440038, GB2386126, GB2368450, US7261969, EP1353394 y US7045243). En un modo de realización adicional (no mostrado) se utiliza el sustrato metálico graduado de US20070269701.

[0096] Se forma entonces una capa intermedia 20 cerámica cristalina de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio ($10\text{Sc}1\text{YSZ}; (\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}(\text{ZrO}_2)_{0,89}$) sobre la capa de CGO realizando las etapas (a)-(f) a continuación. Este es un material de capa intermedia particularmente útil puesto que las sales de circonio no son muy solubles y presentan una tendencia a precipitar. Por tanto, los niveles de dopantes en la capa depositada de precursor de sal soluble pueden mostrar una ligera variación y la adición de óxido de itrio al 1 % ayuda a evitar la inestabilidad de fase que puede producirse en ScSZ a >9 %.

[0097] Las etapas son:

(a) pulverizar con aire atomizado una capa de solución de concentración de cationes 0,1M de $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$ en etanol con un volumen de 90 % y metoxipropanol con un volumen de 10 % (precursores de sal soluble que formarán el óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio) a temperatura y presión ambiente sobre la capa de CGO.

(b) secar la capa de precursor de sal soluble a temperatura y presión ambiente al aire durante 60 segundos, periodo durante el cual el precursor de sal soluble se iguala por toda la superficie, seguido de un secado adicional a 100 °C durante 30 segundos.

(c) calentar el precursor de sal soluble a 550 °C durante un periodo total de 60 segundos utilizando una lámpara de calentamiento de rayos infrarrojos (IR) que lo descompone y lo semicristaliza para formar una capa de aproximadamente 125 nm de grosor de una película semicristalina de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio.

(d) repetir las etapas (a)-(c) 4 veces, enfriando el sustrato y la película de óxido metálico a una temperatura de 35-80 °C antes de cada repetición de la etapa (a), para proporcionar una película de óxido metálico semicristalina con un grosor total de aproximadamente 500 nm. Esta película no presenta ninguna grieta y es adecuada para un procesamiento adicional.

(e) cocer a 800 °C durante 60 minutos en aire, la película de óxido metálico de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio forma una capa cerámica totalmente cristalina 20 de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio, con un grosor de aproximadamente 400 nm.

(f) repetir las etapas (a)-(e) una vez más para conseguir un grosor de capa final 20 de aproximadamente 800 nm.

[0098] Las siguientes etapas son:

(g) la repetición de las etapas (a)-(e) una vez más, pero esta vez depositando una capa 30 de CGO encima de la capa cerámica cristalina depositada anteriormente de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio. Las condiciones específicas son: $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$ con concentración de cationes 0,1M y nitrato de gadolinio en etanol con un volumen de 70 % y metoxipropanol con un volumen de 30 % y pulverización, deposición y procesamiento igual que antes, pero utilizando una temperatura de cocción de cristalización final de 980 °C para conseguir una capa de CGO con un grosor final de 250 nm. Esta capa actúa como una capa barrera entre la capa de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio y una capa de cátodo depositada posteriormente.

(h) finalmente, a continuación se deposita una capa de cátodo 40 sobre la capa de CGO depositada anteriormente. Esto se realiza serigrafiando un cátodo de LSCF y procesándolo de conformidad con WO2006/079800. Esta capa presenta un grosor de aproximadamente 50 µm.

[0099] Por tanto, se crea una estructura global que comprende las siguientes capas depositadas sobre el soporte de acero inoxidable ferrítico:

(A) ánodo de NiO-CGO;

(B) CGO (10)

(C) óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio (20)

(D) CGO (30)

(E) cátodo (40)

[0100] En la figura 1 se muestran los resultados del método detallado anteriormente. La capa de CGO principal 10 se ha depositado sobre la capa de ánodo (no se muestra en la figura 1).

5 **[0101]** Cabe destacar que la temperatura de procesamiento máxima empleada en la fabricación de la capa de óxido de circonio y la capa de CGO fue de 980 °C, que es considerablemente inferior a la temperatura a la que el óxido de circonio y el CGO comienzan a reaccionar, que es 1200 °C.

10 **[0102]** En las figuras se muestran los resultados del método anterior. Encima de la capa de CGO principal 10 se encuentra la capa intermedia de ScYSZ 20 que presenta un grosor de 800 nm. Las pruebas muestran que presenta una alta conductividad iónica y una buena estabilidad de fase. La capa intermedia de ScYSZ 20 presenta una densidad comparable con la capa de CGO principal 10 y una interfaz muy buena con la capa de CGO principal 10. Esta capa está presente para aislar electrónicamente el cátodo 40 de la capa de electrolito principal 10 mientras permite el paso de una corriente iónica, y, por consiguiente, elimina el cortocircuito interno inherente al operar un CGO u otro electrolito de óxido de cerio dopado solo.

15 **[0103]** En la parte superior de la capa intermedia 20 se encuentra una capa intermedia de CGO 30 que presenta un grosor de $\approx 0,25 \mu\text{m}$. Esta capa está presente para separar el material de cátodo del óxido de circonio de la capa intermedia 20, mejorando la actividad catalítica del cátodo 40 mediante una interfaz de electrolito-cátodo eficiente de alta conductividad iónica. Esto evita también interacciones químicas potencialmente perjudiciales entre el cátodo 40 y el óxido de circonio de la capa intermedia 20, ya sea durante el procesamiento o
20 posiblemente durante el servicio.

[0104] Un aspecto importante del presente modo de realización es la alta densidad de la capa intermedia 20. Esta alta densidad se requiere para el bloqueo efectivo de cortocircuitos internos, puesto que se ha demostrado que el CGO, en particular en su estado reducido, presenta una actividad catalítica considerable para la reducción del oxígeno. Por consiguiente, si la capa intermedia 20 no es impermeable a los gases (digamos, es $\leq 93\%$ de densidad), el oxígeno se disipará a través la capa intermedia 20 y se reducirá sobre la capa de CGO principal 10, permitiendo una trayectoria para cortocircuitos internos, derivando el cátodo 40 por completo.
25

[0105] Como se puede observar en la figura 2, esta muestra una sección transversal del borde (60) de un ánodo en una celda de combustible. En el lado derecho de la figura se observa una capa de ánodo transparente depositada sobre el sustrato de acero inoxidable ferrítico 50, pero hacia el lado izquierdo de la figura la capa de CGO principal 10 se deposita directamente sobre el sustrato de acero inoxidable ferrítico 50.
30

[0106] La figura 2 muestra también la escala relativa de la capa de CGO principal en comparación con la capa intermedia de ScYSZ 20 y la capa intermedia de CGO 30. Se puede observar que el cátodo 40 comprende una capa activa de cátodo 70 y un colector de corriente de cátodo 80.

[0107] La figura 3 muestra una comparación de curvas de potencia y VI de la primera y la segunda SOFC con soporte metálico con electrolitos principales de CGO, mostrando el beneficio de una capa barrera fina de ScYSZ depositada utilizando el método de la presente invención.
35

[0108] La primera SOFC está construida según el primer modo de realización (arriba). La segunda SOFC está construida de forma idéntica a la primera SOFC, salvo que no incluye la capa de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio 20 y la capa de CGO adicional 30 encima.

40 **[0109]** Como se puede observar en la figura 3, las tensiones de la celda y las densidades de potencia aumentan considerablemente. En particular, hay una tensión en circuito abierto mucho mayor, como resultado del bloqueo de pérdidas electrónicas a través del electrolito de CGO.

[0110] En un segundo modo de realización (no mostrado), la primera capa de CGO es una capa de CGO codopada al 2%. El dopaje se utiliza como una ayuda de sinterización para ayudar a la densificación del electrolito de CGO a una temperatura de sinterización disminuida en comparación con un electrolito de CGO no dopado. La capa intermedia de ScYSZ 20 y la capa de CGO adicional 30 se preparan y se depositan y se procesan de la misma manera que en el primer modo de realización.
45

[0111] En un tercer modo de realización, la deposición de la capa de CGO encima de la capa anteriormente depositada de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio va precedida por una repetición de las etapas (a)-(e) en las que se deposita una capa adicional de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio (es decir, encima de la capa anteriormente depositada de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio).
50

[0112] En un cuarto modo de realización, se proporciona una capa de cerámica cristalina de óxido metálico de grosor graduado sobre una superficie de CGO para un uso posterior en la fabricación de una IT-SOFC. En el uso, la capa de cerámica cristalina de óxido metálico es una capa intermedia de electrolito, estando el grosor de la capa intermedia graduado por toda la trayectoria de flujo de gases en uso de la celda de combustible con el fin de mejorar el rendimiento de la celda a baja temperatura sin permitir una pérdida electrónica excesiva.

[0113] Las figuras 4-7 muestran varias estructuras de capa de celda de combustible que se pueden conseguir con el método de la presente invención.

[0114] Como se puede observar en la figura 4, en un cuarto modo de realización se ha de construir una celda de combustible y se proporcionan un sustrato metálico de acero inoxidable ferrítico 200 con una capa de ánodo 210 encima del mismo y una capa de electrolito 220. La capa de electrolito 220 rodea la capa de ánodo 210 para evitar el flujo del gas a través del ánodo 210 entre el lado del combustible 230 y el lado del oxidante 240. A continuación, la capa cerámica cristalina de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio se deposita encima de la capa de CGO cerámica 220, y después se deposita una capa cerámica cristalina de CGO 260 encima de la capa 250. Las etapas de pulverización utilizadas en la deposición de las capas 250 y 260 da lugar a una estructura de tipo «pastel de capas».

[0115] Después de la deposición de las capas 250 y 260, la celda de combustible se completa con la adición del conjunto de cátodos 270.

[0116] La figura 5 muestra un quinto modo de realización en el que la capa de CGO 260 se superpone y contiene las otras capas 220, 250. En particular, en este modo de realización, la capa de cerámica cristalina de óxido metálico (capa de CGO 260) se deposita tanto sobre la capa cerámica que está debajo (capa de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio 250) como también sobre el sustrato de acero inoxidable ferrítico 200. Las etapas de pulverización utilizadas en este modo de realización dan lugar a una estructura de tipo «capa contenida».

[0117] La figura 6 muestra un sexto modo de realización en el que la capa de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio 250 se superpone a la capa de CGO 220. De nuevo, en este modo de realización, la capa de cerámica cristalina de óxido metálico (en este caso la capa de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio 250) se deposita tanto sobre la capa cerámica que está debajo (capa de CGO 220) como también sobre el sustrato de acero inoxidable ferrítico 200. Las etapas de pulverización utilizadas en este modo de realización dan lugar a una estructura de tipo «superposición».

[0118] La figura 7 muestra un séptimo modo de realización en el que la capa de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio 250 se superpone a la capa de CGO 220 y, a su vez, se ve superpuesta por la capa de CGO 260. En este modo de realización, ambas capas de cerámica cristalina de óxido metálico (la capa de CGO 260 y la capa de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio 250) se depositan tanto sobre la capa cerámica que está debajo (y la capa de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio 250 y la capa de CGO 220 respectivamente) como también sobre el sustrato de acero inoxidable ferrítico 200. Las etapas de pulverización utilizadas en este modo de realización dan lugar a una estructura de tipo «superposición contenida».

[0119] Las figuras 8 y 9 muestran un octavo modo de realización en el que una capa de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio (ScYSZ) 300 presenta un grosor graduado por toda la superficie de la capa de CGO 220. Como se ha detallado anteriormente para el primer modo de realización, se proporciona un sustrato de hoja de acero inoxidable ferrítico 200 que define una región perforada 201 rodeada por una región no perforada 202, sobre el que se ha depositado una capa de ánodo 210 y una capa de electrolito de CGO densa e impermeable a los gases 220 de 10-15 micras de grosor encima de la capa de ánodo 210.

[0120] A continuación, se deposita encima la capa de ScYSZ 300 siendo una primera etapa una operación de pulverización de dos fases utilizando el método básico como se describe anteriormente para el primer modo de realización. La capa 300 es óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio cerámica cristalina ($10\text{Sc}1\text{YSZ}$; $(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}(\text{ZrO}_2)_{0,89}$) y se forma de la siguiente manera: Primero, se llevan a cabo las etapas (a)-(d) (anteriores) para proporcionar una primera zona 320 de película de óxido metálico. A continuación, se coloca una máscara sobre la película de óxido metálico de forma que se deja solo una parte de la misma expuesta y después se repiten las etapas (a)-(d) para definir una segunda zona 330 en la que la capa de película de óxido metálico consta de dos películas de óxido metálico.

[0121] Después se lleva a cabo la etapa (e) para formar una capa de ScYSZ cerámica cristalina 300. La zona 320 presenta un grosor de aproximadamente 400 nm y la zona 330 presenta un grosor de aproximadamente 800 nm.

[0122] Cabe destacar que la capa de ScYSZ cerámica cristalina 300 no se superpone totalmente a la capa de electrolito de CGO 220. Como puede observarse en 310, hay una zona en la que la capa de electrolito de CGO

220 se superpone a la capa de ánodo 210, pero que no se ve superpuesta entonces por la capa de ScYSZ cerámica cristalina 300.

5 **[0123]** La Figura 10 muestra una estructura de electrolito de celdas de combustible 340. Como se ha detallado anteriormente para el primer modo de realización, se proporciona un sustrato de hoja de acero inoxidable ferrítico 200 que define una región perforada 201 rodeada por una región no perforada 202, sobre el que se ha depositado una capa de ánodo 210 y una capa de electrolito de CGO densa e impermeable a los gases 220 de 10-15 micras de grosor encima de la capa de ánodo 210.

10 **[0124]** A continuación, se deposita encima la capa de ScYSZ 350 en una operación de pulverización de múltiples etapas utilizando el método básico como se describe anteriormente para el primer modo de realización. La capa 350 es óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio cerámica cristalina ($10\text{Sc}1\text{YSZ}$; $(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}(\text{ZrO}_2)_{0,89}$) y se forma llevando a cabo las etapas (a)-(d) anteriores, pero efectuando la etapa (a) utilizando impresión por chorro de tinta. Esto da lugar a una primera zona 360 de precursor de sal soluble que se calienta para proporcionar una película de óxido metálico.

15 **[0125]** A continuación se realizan una serie de repeticiones de las etapas (a)-(d), produciéndose cada repetición únicamente sobre una parte de la zona procedente de la etapa de impresión por chorro de tinta anterior, definiendo de esta manera una segunda, tercera, cuarta y quinta zona 370, 380, 390 y 400.

[0126] Después se lleva a cabo la etapa (e) para definir una capa de cerámica cristalina de óxido metálico, presentando las zonas 360, 370, 380, 390 y 400 un grosor de aproximadamente 150, 300, 450, 600 y 750 nm respectivamente.

20 **[0127]** Después se lleva a cabo la etapa (g) para depositar una capa intermedia de CGO 410 encima de la capa de ScYSZ 350 con un grosor de $\approx 0,25\mu\text{m}$.

[0128] Después se lleva a cabo la etapa (h) para depositar la capa de cátodo 420.

25 **[0129]** En la figura 11 se muestran las temperaturas operativas en uso de la capa de CGO (electrolito) 220. Como se puede observar, la graduación en la temperatura operativa se corresponde con la graduación en grosor de la capa de ScYSZ 350.

30 **[0130]** Las figuras 12 y 13 muestran un modo de realización similar al de las figuras 8 y 9 donde una capa cristalina de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio (ScYSZ) 500 presenta un grosor graduado por toda la superficie de la capa de CGO 220 y donde la capa de ScYSZ cerámica cristalina 500 no se superpone por completo a la capa de electrolito de CGO 220 o la capa de ánodo 210. Como se puede observar en 510, hay una zona en la que la capa de electrolito de CGO 220 se superpone a la capa de ánodo 210, pero que no se ve superpuesta entonces por la capa de ScYSZ cerámica cristalina 500, y en 540 hay una zona en la que la capa de electrolito de CGO 220 se superpone a la capa de ánodo 210, pero que ni la capa de electrolito de CGO 220 ni la capa de ánodo 210 se ven superpuestas entonces por la capa de ScYSZ cerámica cristalina 500.

35 **[0131]** Como se ha detallado anteriormente para el primer modo de realización, se proporciona un sustrato de hoja de acero inoxidable ferrítico 200 que define una región perforada 201 rodeada por una región no perforada 202, sobre el que se ha depositado una capa de ánodo 210 y una capa de electrolito de CGO densa e impermeable a los gases 220 de 10-15 micras de grosor encima de la capa de ánodo 210.

40 **[0132]** A continuación, se deposita encima la capa de ScYSZ 500 siendo una primera etapa una operación de pulverización de dos fases utilizando el método básico como se describe anteriormente para el primer modo de realización. La capa 500 es óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio cerámica cristalina ($10\text{Sc}1\text{YSZ}$; $(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}(\text{ZrO}_2)_{0,89}$) y se forma de la siguiente manera: Primero, se llevan a cabo las etapas (a)-(d) (anteriores) para proporcionar una primera zona 520 de película de óxido metálico. A continuación, se coloca una máscara sobre la película de óxido metálico de forma que se deja solo una parte de la misma expuesta y después se repiten las etapas (a)-(d) para definir una segunda zona 530 en la que la capa de película de óxido metálico consta de dos películas de óxido metálico.

[0133] Después se lleva a cabo la etapa (e) para formar una capa de ScYSZ cerámica cristalina 500. La zona 520 presenta un grosor de aproximadamente 400 nm y la zona 530 presenta un grosor de aproximadamente 800 nm.

50 **[0134]** Cabe destacar también que la capa de ScYSZ cerámica cristalina 500 no se superpone totalmente a la capa de electrolito de CGO 220 o a la capa de ánodo 210. Como puede observarse en 540, hay una zona en la que la capa de electrolito de CGO 220 se superpone a la capa de ánodo 210, pero que ni la capa de electrolito de CGO 220 ni la capa de ánodo 210 se ven superpuestas entonces por la capa de ScYSZ cerámica cristalina 500.

[0135] Se entenderá que la presente invención no está limitada únicamente a los ejemplos anteriores, resultando evidentes para un experto en la materia otros modos de realización comprendidos dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Signos de referencia:

5 **[0136]**

- 10 - capa de CGO principal
- 20 - capa intermedia de ScSZ
- 30 - capa intermedia de CGO
- 40 - cátodo
- 10 50 - sustrato de acero inoxidable ferrítico
- 60 - borde del ánodo
- 70 - capa activa de cátodo
- 80 - colector de corriente del cátodo
- 100 - Densidad de potencia con barrera
- 15 110 - Densidad de potencia sin barrera
- 120 - Tensión de la celda con barrera
- 130 - Tensión de la celda sin barrera
- 200 - sustrato de acero inoxidable ferrítico
- 201 - región perforada
- 20 202 - región no perforada
- 210 - capa de ánodo
- 220 - capa de CGO
- 230 - lado del combustible
- 240 - lado del oxidante
- 25 250 - capa de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio
- 260 - capa de CGO
- 270 - conjunto de cátodos
- 300 - capa de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio (ScYSZ)
- 310 - zona de capa de electrolito de CGO 220 no superpuesta por la capa de ScYSZ cerámica 300
- 30 320 - primera zona de la capa de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio (ScYSZ) 300
- 330 - segunda zona de la capa de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio (ScYSZ) 300
- 340 - estructura de electrolito de la celda de combustible
- 35 350 - capa de ScYSZ
- 360 - primera zona
- 370 - segunda zona
- 380 - tercera zona
- 390 - cuarta zona
- 40 400 - quinta zona
- 410 - capa intermedia de CGO
- 420 - capa de cátodo
- 500 - capa cristalina de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio (ScYSZ)
- 510 - zona de capa de electrolito de CGO 220 no superpuesta por la capa de ScYSZ cerámica 500
- 45 520 - primera zona de la capa de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio (ScYSZ) 500
- 530 - segunda zona de la capa de óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio (ScYSZ) 500
- 540 - zona de capa de ánodo 210 y capa de electrolito de CGO 220 no superpuesta por la capa de ScYSZ cerámica 500
- 50

REIVINDICACIONES

5 **1.** Método para la deposición de al menos dos capas de un electrolito de celda de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC) con soporte metálico, que comprende la deposición de al menos dos capas de cerámica cristalina de óxido metálico sobre una superficie de un sustrato, comprendiendo el método las etapas de:

(i) depositar una solución de un precursor de sal soluble de una cerámica cristalina de óxido metálico sobre dicha superficie de dicho sustrato para definir una capa de dicha solución de dicho precursor de sal soluble sobre dicha superficie;

10 (ii) secar dicha solución de dicho precursor de sal soluble para definir una capa de dicho precursor de sal soluble sobre dicha superficie;

(iii) calentar dicho precursor de sal soluble sobre dicha superficie a una temperatura de entre 150 °C y 600 °C para descomponerlo y formar una capa de película de óxido metálico sobre dicha superficie;

15 (iv) repetir las etapas (i)-(iii) al menos una vez más, depositándose dicha solución de dicho precursor de sal soluble sobre dicha película de óxido metálico, de manera que dicha película de óxido metálico sobre dicha superficie comprende una pluralidad de capas de óxido metálico;

(v) cocer dicho sustrato con dicha película de óxido metálico sobre dicha superficie a una temperatura de 500 °C-1100 °C para cristalizar dicha película de óxido metálico en una capa de cerámica cristalina de óxido metálico unida a dicha superficie de dicho sustrato; y

20 (vi) repetir al menos una vez las etapas (i)-(v), donde la superficie es la capa de cerámica cristalina de óxido metálico producida anteriormente en la etapa (v),

donde cada una de las etapas (ii), (iii) y (v) se lleva a cabo en una atmósfera de aire,

donde:

25 en dicho primer conjunto de etapas (i)-(v) dicha superficie de dicho sustrato es generalmente impermeable a dicho precursor de sal soluble y es un material de cerámica de electrolito de conducción mixta iónica electrónica y dicha cerámica cristalina de óxido metálico es permeable a los iones, eléctricamente aislante e impermeable a los gases; y

en un conjunto final de etapas (i)-(v) dicho sustrato es la capa de cerámica cristalina de óxido metálico producida anteriormente, y dicha cerámica cristalina de óxido metálico que se produce es un material de electrolito de conducción mixta iónica electrónica.

30 **2.** Método según la reivindicación 1, donde dicho sustrato en dicho primer conjunto de etapas (i)-(v) es una capa de electrolito de óxido de cerio y gadolinio (CGO).

3. Método según la reivindicación 1 o 2, donde:

en dicho primer conjunto de etapas (i)-(v) dicho precursor de sal soluble se selecciona de entre al menos uno del grupo consistente en: acetilacetato de circonio, nitrato de escandio y nitrato de itrio; y

35 en dicho conjunto final de etapas (i)-(v) dicho precursor de sal soluble se selecciona de entre al menos uno del grupo consistente en: acetilacetato de cerio y nitrato de gadolinio.

4. Método para la deposición de al menos dos capas de un electrolito de celda de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia con soporte metálico, que comprende la deposición de al menos dos capas de cerámica cristalina de óxido metálico sobre una superficie de un sustrato, comprendiendo el método las etapas de:

40 (i) depositar una solución de un precursor de sal soluble de una cerámica cristalina de óxido metálico sobre dicha superficie de dicho sustrato para definir una capa de dicha solución de dicho precursor de sal soluble sobre dicha superficie;

(ii) secar dicha solución de dicho precursor de sal soluble para definir una capa de dicho precursor de sal soluble sobre dicha superficie;

45 (iii) calentar dicho precursor de sal soluble sobre dicha superficie a una temperatura de entre 150 °C y 600 °C para descomponerlo y formar una capa de película de óxido metálico sobre dicha superficie;

(iv) repetir las etapas (i)-(iii) al menos una vez más, depositándose dicha solución de dicho precursor de sal soluble sobre dicha película de óxido metálico, de manera que dicha película de óxido metálico sobre dicha superficie comprende una pluralidad de capas de óxido metálico; y

- 5 (v) cocer dicho sustrato con dicha película de óxido metálico sobre dicha superficie a una temperatura de 500 °C-1100 °C para cristalizar dicha película de óxido metálico en una capa de cerámica cristalina de óxido metálico unida a dicha superficie de dicho sustrato

donde cada una de las etapas (ii), (iii) y (v) se lleva a cabo en una atmósfera de aire,

donde:

- 10 dicha superficie de dicho sustrato es generalmente impermeable a dicho precursor de sal soluble y es un material de cerámica de electrolito de conducción mixta iónica electrónica;

en dicho primer conjunto de etapas (i)-(iii) dicho precursor de sal soluble es de una cerámica cristalina de óxido metálico que es permeable a los iones, eléctricamente aislante e impermeable a los gases; y

en un conjunto final de etapas (i)-(iii) dicho precursor de sal soluble es de una cerámica cristalina de óxido metálico que es un material de electrolito de conducción mixta iónica electrónica.

- 15 **5.** Método según la reivindicación 4, donde dicho sustrato es una capa de electrolito de óxido de cerio y gadolinio (CGO).

6. Método según la reivindicación 4 o 5, donde:

en dicho primer conjunto de etapas (i)-(iii) dicho precursor de sal soluble se selecciona de entre al menos uno del grupo consistente en: acetilacetato de circonio, nitrato de escandio y nitrato de itrio; y

- 20 en dicho conjunto final de etapas (i)-(iii) dicho precursor de sal soluble se selecciona de entre al menos uno del grupo consistente en: acetilacetato de cerio y nitrato de gadolinio.

7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde cada etapa de deposición (i) se lleva a cabo con la superficie del sustrato o película de óxido metálico a una temperatura de 10 °C-100 °C.

- 25 **8.** Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha cerámica cristalina de óxido metálico se selecciona de entre el grupo consistente en:

óxido de circonio estabilizado dopado, y óxido de cerio dopado con óxido de tierras raras; y/o

- 30 óxido de circonio estabilizado con óxido de escandio (ScSZ), óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio (YSZ), óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de cerio (ScCeSZ), óxido de circonio coestabilizado con óxido de escandio y óxido de itrio (ScYSZ), óxido de cerio dopado con samario (SDC), óxido de cerio dopado con gadolinio (GDC), óxido de cerio dopado con praseodimio (PDC) y óxido de cerio dopado con óxido de samario y óxido de gadolinio (SGDC).

9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho precursor de sal soluble se selecciona de entre al menos uno del grupo consistente en: acetilacetato de circonio, nitrato de escandio, nitrato de itrio, acetilacetato de cerio y nitrato de gadolinio.

- 35 **10.** Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el solvente para dicho precursor de sal soluble se selecciona de entre al menos uno del grupo consistente en: metanol, etanol, propanol, metoxipropanol, acetona y butilcarbitol.

- 40 **11.** Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, presentando dicha película de óxido metálico definida sobre dicha superficie después de la finalización de las etapas (i)-(iv) un grosor seleccionado de entre el grupo consistente en: menos de 100 nm, menos de 400 nm, menos de 800 nm y menos de 1 micra.

12. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha capa depositada de cerámica cristalina de óxido metálico presenta un grosor seleccionado de entre el grupo consistente en: 100-999 nm, 200-800 nm, 250-700 nm y 400-600 nm.

- 45 **13.** Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha capa de cerámica cristalina de óxido metálico presenta al menos un 90 % de densidad.

14. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-3 o cualquiera de las reivindicaciones 7-13 cuando son dependientes de la reivindicación 1, donde en dicho primer conjunto de etapas (i)-(v) dicho sustrato es óxido de

cerio y gadolinio (CGO) y dicha cerámica cristalina de óxido metálico es ScYSZ o ScSZ, y en dicho conjunto final de etapas (i)-(v) dicha cerámica cristalina de óxido metálico es óxido de cerio y gadolinio (CGO).

Figura 1

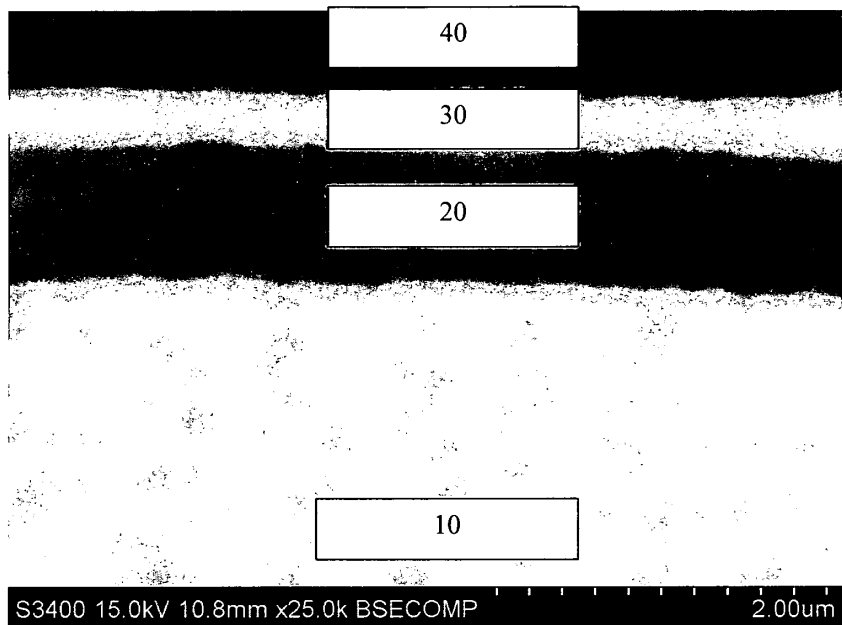


Figura 2

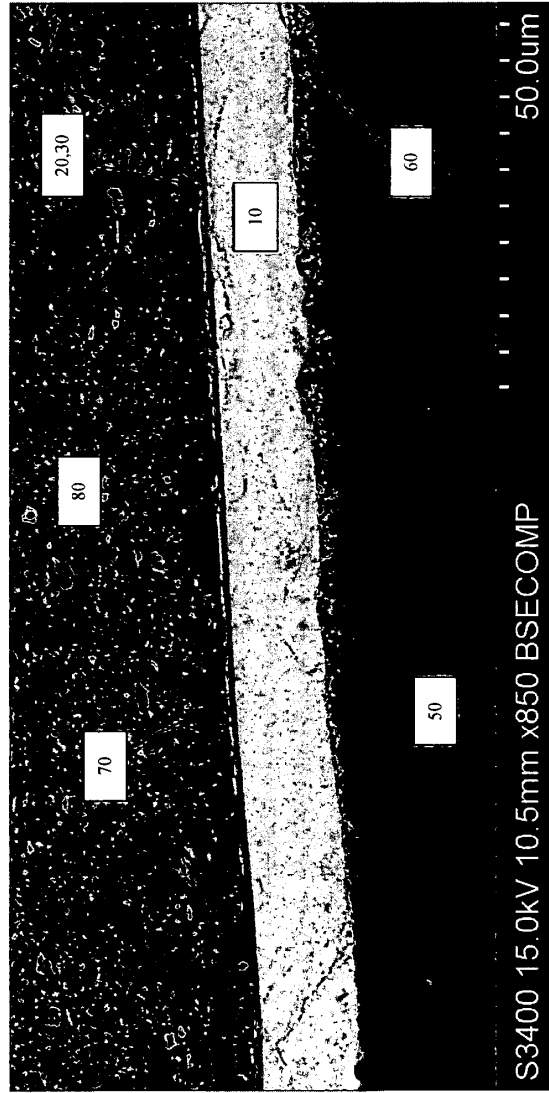


Figura 3

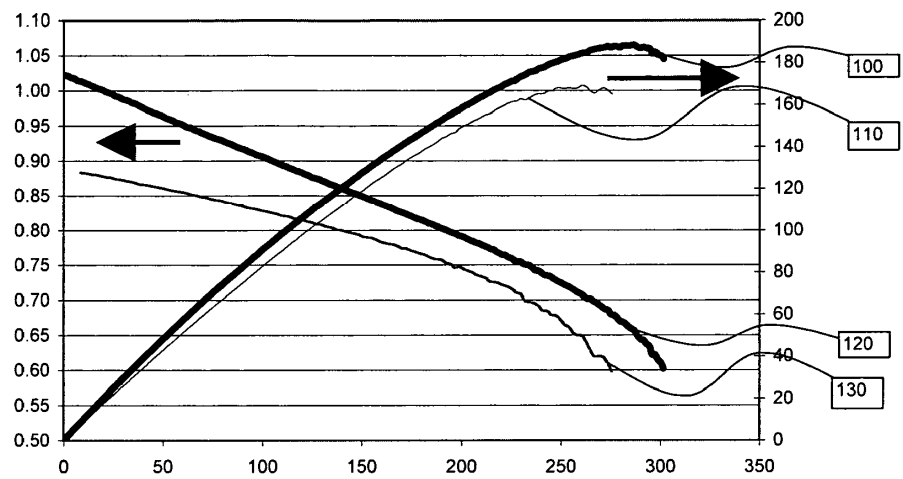


Figura 4

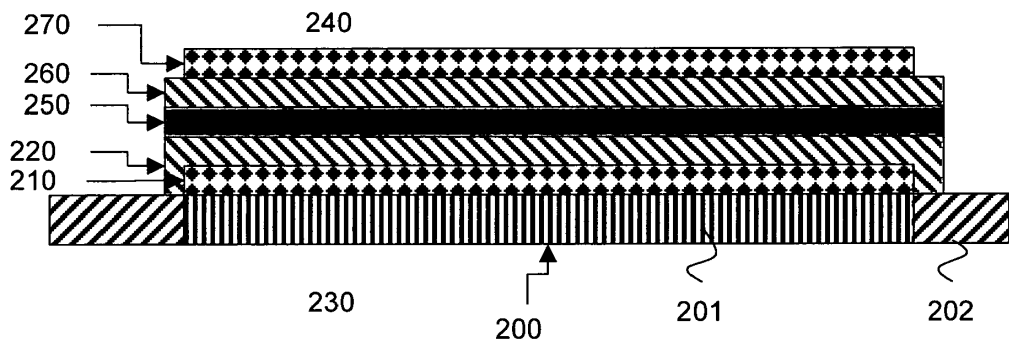


Figura 5

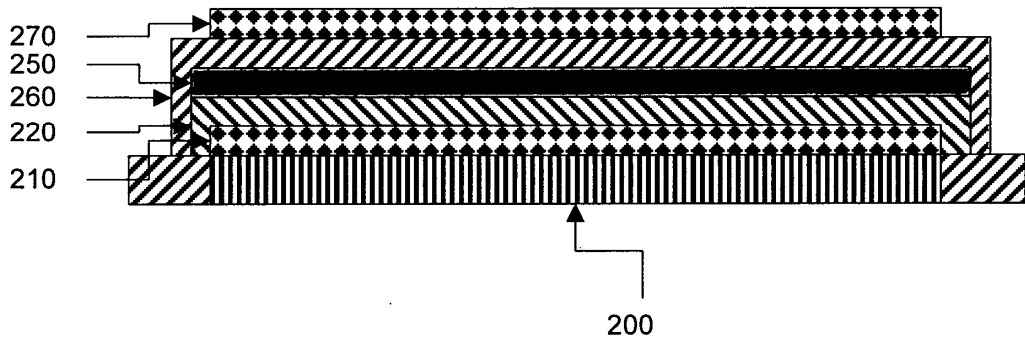


Figura 6

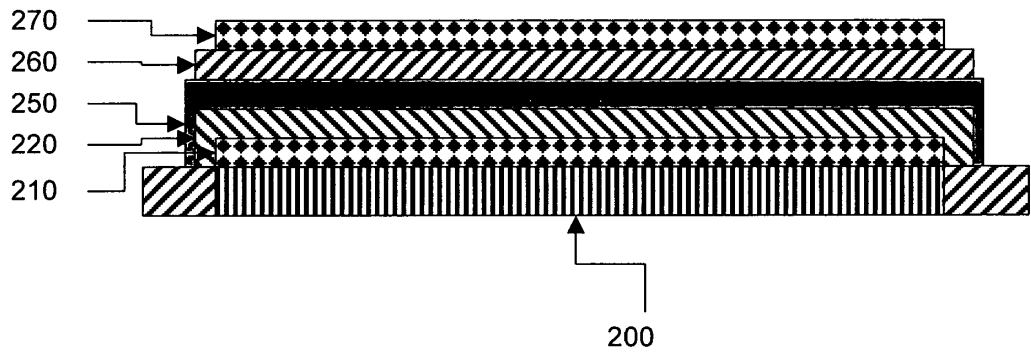
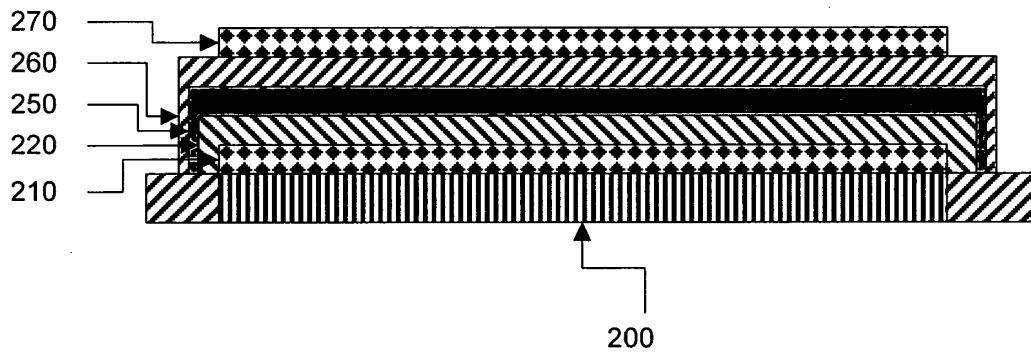


Figura 7



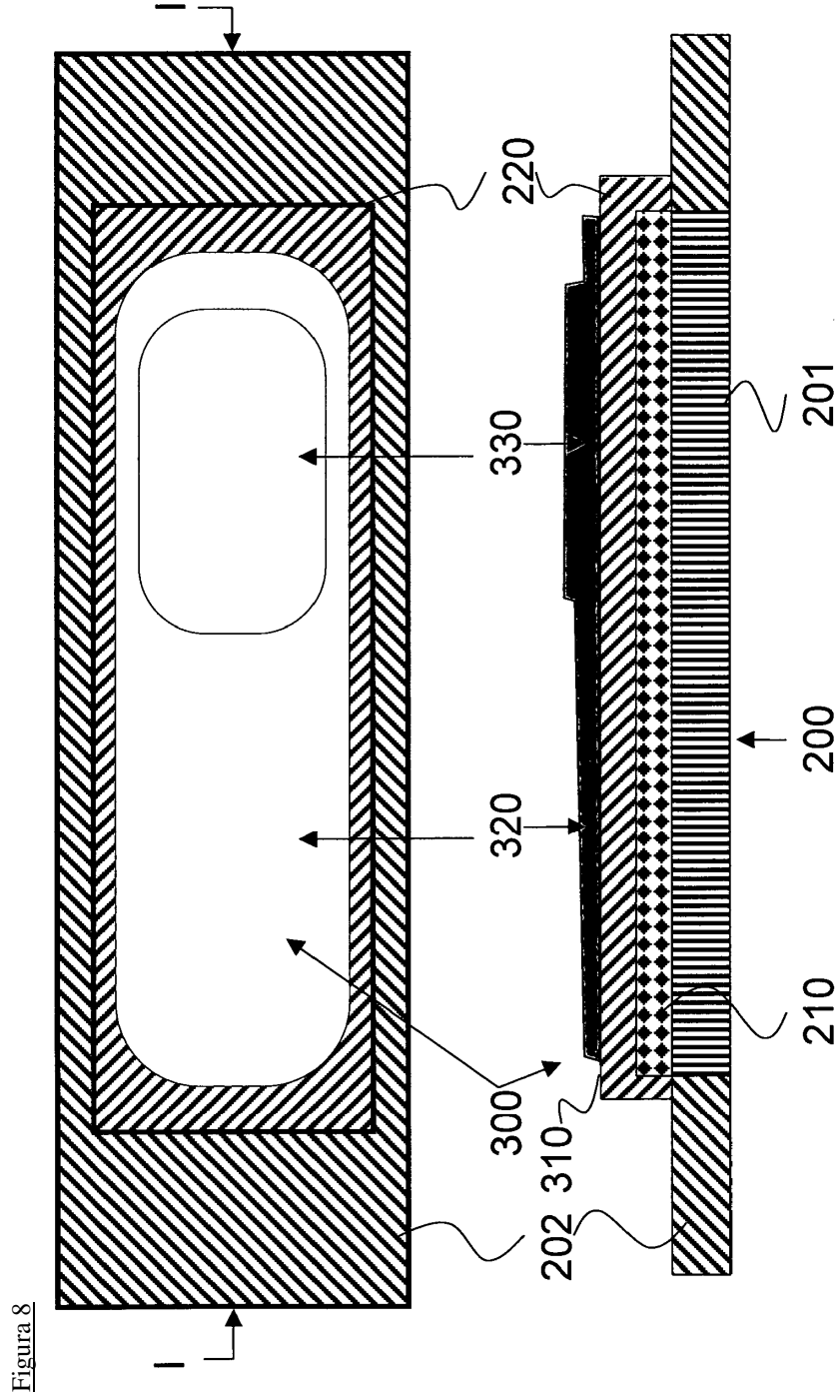


Figura 8

Figura 9

Figura 11

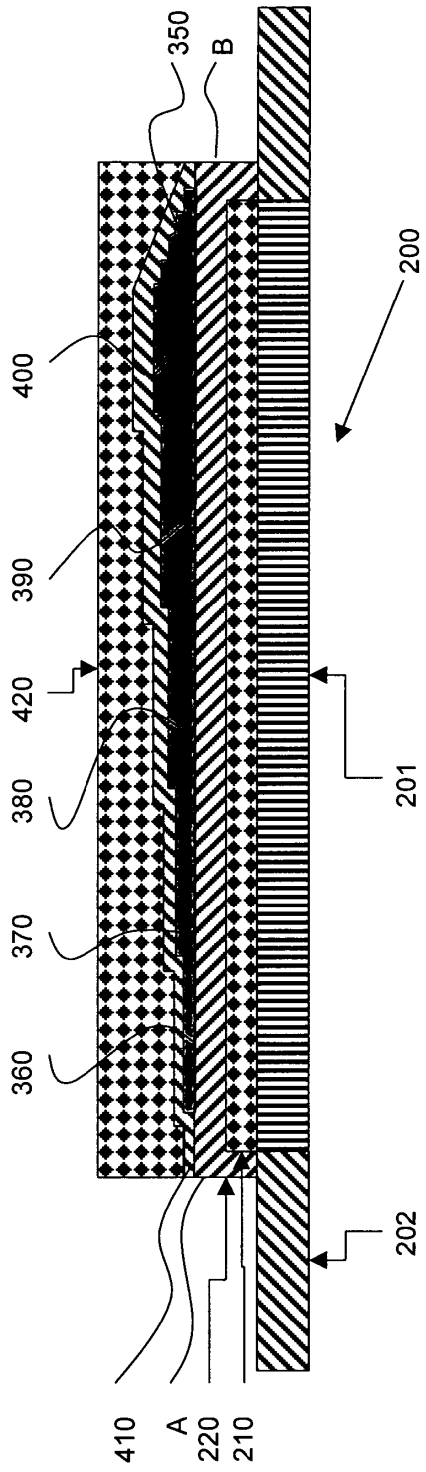
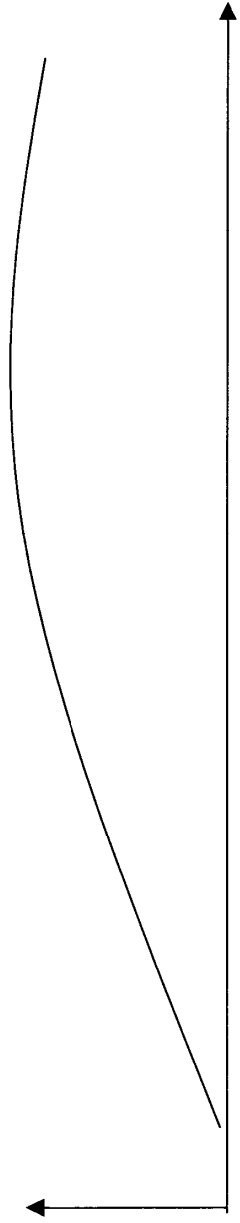


Figura 10

Figura 12

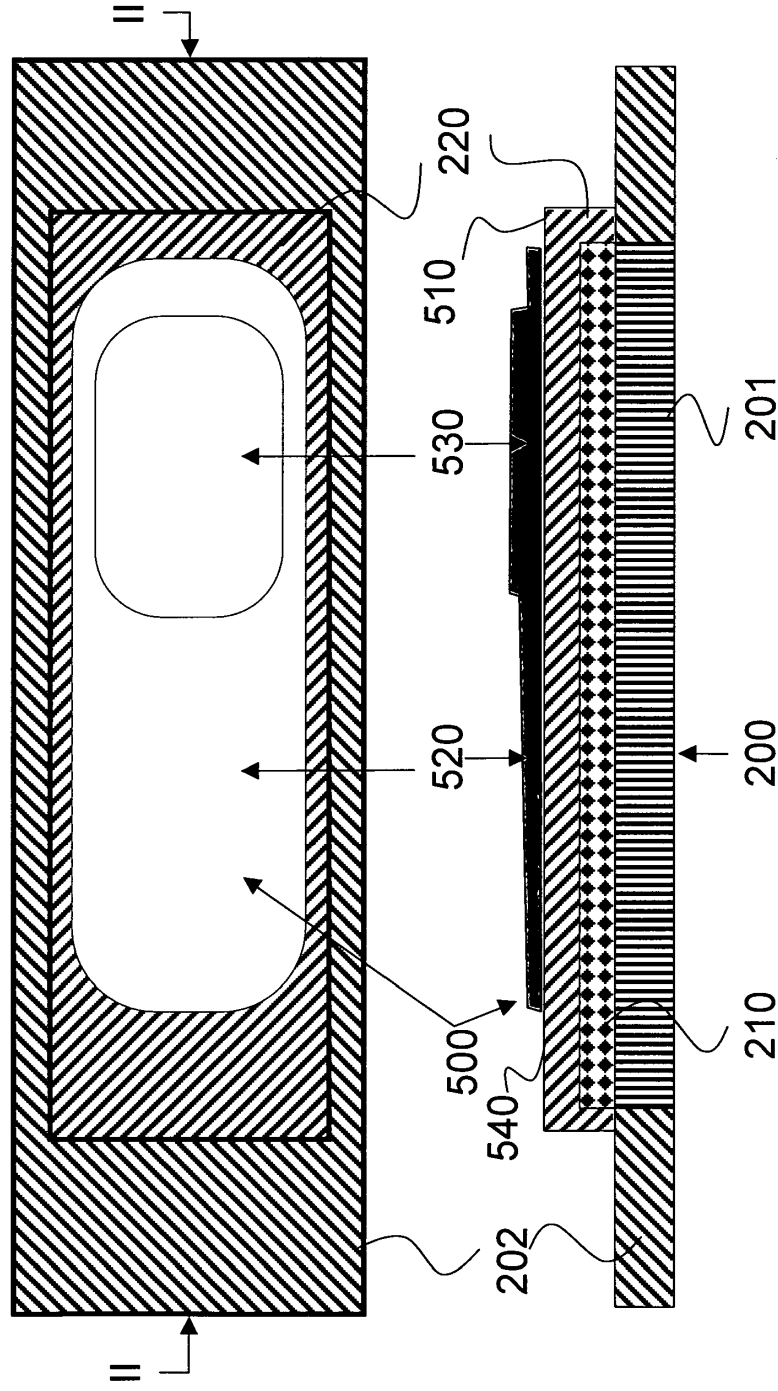


Figura 13