

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 399**

51 Int. Cl.:

<b>C04B 35/447</b>	(2006.01)	<b>C04B 111/00</b>	(2006.01)
<b>C04B 35/486</b>	(2006.01)		
<b>C04B 35/50</b>	(2006.01)		
<b>C04B 35/624</b>	(2006.01)		
<b>C04B 35/626</b>	(2006.01)		
<b>C04B 41/00</b>	(2006.01)		
<b>C04B 41/52</b>	(2006.01)		
<b>C04B 41/89</b>	(2006.01)		
<b>B82Y 30/00</b>	(2011.01)		
<b>H01M 8/1246</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.10.2012 PCT/EP2012/069765**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.04.2013 WO13050557**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2012 E 12772759 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 2764569**

54 Título: **Procedimiento de preparación de un material sobre un sustrato mediante un sol-gel**

30 Prioridad:

**07.10.2011 FR 1159080**

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

**21.05.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BOY, PHILIPPE;  
COURTIN, EMILIE;  
PIQUERO, THIERRY y  
BILLER, AGNÈS**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 713 399 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de un material sobre un sustrato mediante un sol-gel

5 **Campo técnico**

La presente invención tiene por objeto un proceso de preparación de un material basado en óxido(s) de elemento(s) metálico(s) sobre un sustrato mediante sol-gel, tales como materiales a base de uno o varios óxidos de metales de transición y/o de lantánido(s) como los materiales a base de óxido(s) seleccionado(s) entre óxido de cerio y gadolinio, óxido de cerio, circonia dopada con itrio (denominada YSZ), circonia dopada con escandio (denominada ScSZ), óxidos de apatitas.

El campo técnico de la invención se puede definir, de manera general, como el de la preparación de materiales cerámicos, especialmente el de la preparación de materiales que se presenten en forma de películas de óxido(s) de elemento(s) metálico(s) sobre sustratos, especialmente sustratos cerámicos opcionalmente porosos.

La invención se aplica especialmente a la preparación de materiales de electrolitos densos, de bajo espesor, de tipo óxido mixto, tales como materiales de circonia dopados con itrio (denominados en lo sucesivo YSZ), que se pueden utilizar especialmente por su elevada conductividad iónica y su elevada estabilidad química y mecánica en las pilas de combustible de óxido sólido ("*Solid Oxide Fuel Cells*" o SOFC según la terminología en lengua inglesa) o incluso los electrolitos que funcionan a elevada temperatura (especialmente, a temperaturas superiores a 800 °C).

**Estado de la técnica anterior**

La preparación de materiales a base de óxido(s) de elemento(s) metálico(s) se puede realizar según procedimientos que se pueden agrupar en dos categorías: por una parte, los procedimientos por vía seca, y por otra, los procedimientos por vía húmeda.

La categoría de los procedimientos por vía seca puede escindir en varias subcategorías: los procedimientos en fase de vapor, en fase de plasma y en fase sólida.

Para los procedimientos que aplican una fase de vapor, el procedimiento más utilizado es la evaporación, en el que los óxidos del uno o varios elementos metálicos a depositar se introducen en un crisol que se lleva a una temperatura suficiente para que los vapores se formen y se condensen en forma de un revestimiento, o capa, sobre un sustrato enfriado.

Para los procedimientos que se desarrollan en fase de plasma, se puede citar la pulverización catódica. Esta técnica utiliza un bombardeo de o de los óxidos del uno o varios elementos metálicos a depositar, mediante iones generados por un plasma. La transferencia de la energía cinética desde estos iones a los átomos de los óxidos a depositar conlleva la proyección a elevada velocidad de estos átomos sobre el sustrato a revestir, lo que permite un depósito en forma de un revestimiento o capa.

En lo que respecta a los procedimientos que aplican una fase sólida, los inventores citan la descomposición de compuestos organometálicos, que consiste en la descomposición térmica de estos compuestos a una temperatura suficiente para producir una eliminación de los productos orgánicos formados durante esta descomposición, y una ceramización.

Estos procedimientos en fase de vapor, fase de plasma y fase sólida, necesitan en cualquier caso la aplicación de temperaturas muy elevadas (generalmente superiores a 1000 °C) y el uso de equipos refractarios.

Los procedimientos de fabricación de materiales del tipo anteriormente mencionado por vía líquida, especialmente, el procedimiento de colada en banda ("*tape casting*" en lengua inglesa), el procedimiento de serigrafiado y el procedimiento sol-gel, que permiten sortear estos inconvenientes.

El procedimiento de colada en banda utiliza la puesta en suspensión de materiales cerámicos pulverulentos en un medio generalmente no acuoso y que puede comprender numerosos aditivos, tales como aglutinantes orgánicos o agentes dispersantes, garantizando respectivamente la cohesión y estabilidad de la suspensión. El conjunto formado por la suspensión y aditivos, también denominado "barbotina" de colada en banda, se deposita a continuación sobre una superficie y se nivela mediante un raspador.

Sin embargo, este procedimiento sigue presentando varias dificultades relacionadas con el espesor de las capas cerámicas obtenidas. Efectivamente, esta técnica de revestimiento de sustratos no permite obtener capas de espesor inferior a la decena de  $\mu\text{m}$ , algo necesario, por ejemplo, para el diseño de electrolitos de SOFC que puedan utilizarse a temperaturas de funcionamiento más suave (700-800 °C). Por otra parte, este procedimiento se adapta poco a sustratos de geometría compleja.

El procedimiento de serigrafía, en lo que respecta al mismo, consiste en preparar una tinta y depositar esta última sobre un soporte, presentando este procedimiento los siguientes inconvenientes:

- 5 - la tinta puede presentar una viscosidad demasiado elevada para poderse depositar según las técnicas de depósito, tales como la inmersión-retirada;
- está poco adaptado a la fabricación de capa(s) sobre superficies complejas.

10 El procedimiento sol-gel consiste, tradicionalmente, en lo que respecta al mismo, en la preparación previa de una solución que contiene los precursores de óxidos cerámicos en estado molecular (compuestos organometálicos, sales metálicas), formando así un sol (también denominado solución sol-gel). En un segundo paso, este sol se deposita, en forma de una película, sobre un sustrato. En contacto con la humedad ambiental, los precursores se hidrolizan y se condensan, formando así una red de óxido que encierra el disolvente y produciendo un gel. La capa de gel que forma la película se somete a continuación a una etapa de tratamiento térmico, para formar una película de cerámica.

15 El procedimiento sol-gel presenta ventajas apreciables con respecto a los procedimientos anteriormente citados explicitados:

- 20 - permite la realización de revestimientos sobre superficies de superficie complejas;
- permite la obtención de depósitos homogéneos en espesor y composición;
- realizándose la mezcla de las especies a escala molecular, este procedimiento permite preparar los óxidos complejos que incluyen, por ejemplo, tres elementos o más.

25 Una técnica de depósito especialmente ventajosa para los soles es la técnica que se denomina inmersión-retirada ("*dip coating*" en lengua inglesa), técnica que se puede descomponer en cuatro etapas: la inmersión del sustrato en el sol, la retirada del sustrato del suelo con una velocidad controlada manteniendo sobre el sustrato una capa de sol, el escurrido del sol desde el sustrato, y finalmente, la evaporación del disolvente.

30 No obstante, el depósito de capas mediante el procedimiento sol gel aplicado especialmente por la técnica de revestimiento mediante inmersión-retirada permite difícilmente alcanzar espesores superiores al micrómetro. Este procedimiento produce generalmente espesores máximos de 250 nm en monocapa, lo que imposibilita la obtención de capas de óxido con espesor superior sin proceder a varios depósitos sucesivos.

35 Otro inconveniente de los procedimientos sol-gel es la dificultad de depositar capas delgadas densas, homogéneas, y de espesor suficiente sobre un sustrato poroso, como NiO-YSZ, que es el material para el ánodo de los SOFC actualmente comercializados. En el caso donde los sustratos tengan una porosidad abierta, se observa de forma general una infiltración del sol por capilaridad en los poros del sustrato durante el depósito.

40 Con el fin de resolver los inconvenientes anteriormente mencionados, es decir, realizar el depósito de capas de óxido(s) de espesor superior al micrómetro, evitando al mismo tiempo una penetración de la solución sol-gel en el interior del sustrato poroso, algunos autores han propuesto la utilización, como solución de depósito, de una dispersión que comprende como medio continuo de dispersión una solución sol-gel precursora de un óxido cerámico, y como fase dispersa, la asociación de un polvo de dicho óxido cerámico y de una matriz polimérica que actúe como agente de cohesión de dicha solución sol-gel.

45 De este modo, Gaudon et al. en el documento FR 2 856 397 [1], describen un procedimiento de preparación de un revestimiento a base de circonia dopada con itrio (YSZ) que presenta un espesor superior o igual a 40 µm. Este procedimiento comprende sucesivamente:

- 50 - la preparación, en una primera etapa, de una solución sol-gel que comprende un óxido de elemento metálico (de forma típica, el óxido YSZ) y un dispersante (de forma típica, un compuesto orgánico de tipo fosfato-éster) en un medio líquido (de forma típica, una mezcla de disolventes de etanol/metiletilcetona en las proporciones 60/40 en volumen);
- 55 - la adición de dicha solución sol-gel, en una segunda etapa, de una solución de al menos un agente de cohesión orgánico (de forma típica, el agente obtenido mediante la reacción de polimerización entre la hexametilentetraamina (denominada HMTA) y la acetilacetona (denominada acac)) en un disolvente (de forma típica, ácido acético), que produce una dispersión (que se puede calificar con el término "material compuesto");
- el depósito de una capa de dicha dispersión sobre un sustrato de tipo Ni-YSZ mediante la técnica de inmersión-retirada, seguido por una etapa de secado y de un tratamiento térmico adecuado.

60 El uso de estas dispersiones de naturaleza compuesta se ilustra adicionalmente en la bibliografía para el depósito de capas espesas (de espesor muy superior al micrómetro, de forma típica, superior a 20 µm) mediante la técnica de inmersión-retirada. Se puede citar, por ejemplo, a los autores Lenormand et al. en "Journal of the European Ceramic Society", 25 (2005), páginas 2643-2646 [2], que describen la realización de depósitos de capas cerámicas YSZ de un espesor comprendido entre 10 y 25 µm. Más recientemente aún, los autores Viazzi et al. en "Journal of Power Sources", 196 (2011), páginas 2987-2993 [3], realizan depósitos de capas de espesor comprendido entre 25 y 45 µm

aplicando esta misma técnica de inmersión-retirada.

El artículo "Application of sol gel spin coated yttria-stabilized zirconia layers for the improvement of solide oxide fuel cell electrolytes produced by atmospheric plasma spraying" de los autores Rose et al. en "Journal of Power Source", 167 (2007), páginas 340-348, se interesa por la utilización de soluciones sol-gel precursoras de 'YSZ aplicadas mediante revestimiento giratorio para rellenar los poros presentes en las capas de YSZ aplicadas mediante plasma.

El artículo "Influence of powder préparation process on piezoelectric properties of PZT sol-gel composite thick films" de los autores Bardaine et al. en J. Sol-Gel Sci. Technol., 48 (2008), páginas 135-142, divulga la aplicación de películas PZT espesas sobre sustratos de silicio y alúmina con ayuda de una preparación sol-gel de material compuesto.

El artículo "Patterned crack-free PZT thick films for micro-electromechanical System applications" de los autores Dauchy et al. en Int. J. Adv. Manuf. Technol., 33 (2007), páginas 86-94, se refiere a la fabricación de estructuras piezoeléctricas multicapa mediante una técnica sol-gel de material compuesto.

De los procedimientos de preparación de la técnica anterior se desprenden los siguientes inconvenientes:

- la obtención de materiales a base de óxido(s), que pueden no adherirse suficientemente al sustrato, sobre el que se han depositado;
- la obtención de materiales a base de óxido(s), que muestran propiedades no homogéneas, cuando se depositan sobre un sustrato inadecuado (lo que es el caso de los sustratos de porosidad abierta);
- la obtención de materiales, que presentan una densidad insuficiente, especialmente, si se destinan a su uso como electrolitos;
- una aplicación compleja: por ejemplo, la adición de un agente de cohesión orgánica, o también el uso de disolventes diferentes para la solubilización de dicho agente de cohesión y para la realización de la dispersión.

Los inventores se han fijado, por tanto, como objetivo el proporcionar un procedimiento de preparación de un material a base de óxido(s) de elemento(s) metálico(s) sobre un sustrato que no presente los inconvenientes de los procedimientos de la técnica anterior y, especialmente, los inconvenientes anteriormente mencionados.

### Exposición de la invención

Los inventores han conseguido el objetivo que se habían fijado mediante la presente invención, que tiene por objeto un procedimiento de preparación de un material a base de óxido(s) elemento(s) metálico(s) sobre un sustrato de acuerdo con la reivindicación 1.

El procedimiento de la invención permite resolver un determinado número de inconvenientes de los procedimientos de técnica anterior, y especialmente los que se desprenden de los documentos [1], [2] y [3] anteriormente mencionados. Efectivamente, la capa depositada en a) (denominada, análogamente, capa de imprimación) permite obtener un rebaje previo del sustrato antes de la puesta en práctica de la etapa b), permitiendo de este modo la utilización de los sustratos de superficie no homogénea, por ejemplo, los que presentan una porosidad abierta. Dicho sustrato presenta por tanto una superficie homogénea, y la adherencia de dicha dispersión al sustrato mejora notablemente mediante aplicación de esta capa de imprimación.

De acuerdo con la invención, este procedimiento comprende, como se ha mencionado anteriormente, una primera etapa a) de depósito, en medio líquido, sobre al menos una cara de este sustrato, de una capa de una solución sol-gel precursora del uno o más óxido(s) de elemento(s) metálico(s) constitutivo(s) de dicho material.

El sustrato utilizado en el marco del proceso de la invención es un sustrato a base de óxido(s) de elemento(s) metálico(s), más especialmente, de óxido(s) de metales de transición y/o de lantánido(s).

Un sustrato particular que responde a estas especificidades es un sustrato que comprende circonia dopada con itrio (YSZ), opcionalmente en una mezcla con óxido de níquel NiO.

En particular, el sustrato puede ser uno o varios óxidos de elemento(s) metálico(s) de composición idéntica al material preparado de acuerdo con la invención.

El sustrato consiste en un sustrato compuesto de polvo(s) de óxido(s) de elemento(s) metálico(s) no sinterizado(s), es decir, un sustrato que no se ha sometido a una etapa de sinterización con anterioridad, es decir, en otras palabras, en el sentido de la presente invención, que no se ha sometido a una etapa de tratamiento térmico a una temperatura superior a 200 °C. Se puede tratar especialmente de un sustrato, que se ha obtenido a partir de una tinta (lo que es el caso de los sustratos obtenidos mediante serigrafía) o a partir de una barbotina (lo que es el caso de los sustratos obtenidos mediante un procedimiento de colada en banda).

Cuando, al finalizar este procedimiento, el conjunto compuesto por el sustrato y el material está destinado a constituir un conjunto electrodo-electrolito, el sustrato puede comprender, sobre una de esas caras (más

especialmente, la destinada a servir de base para la aplicación de las etapas a) y b) del procedimiento), una capa de un óxido de elemento(s) metálico(s), adecuada para garantizar el papel de catalizador de la reacción electroquímica deseada, realizando esta capa por tanto la función de capa activa. En particular, cuando el conjunto está destinado a formar parte de la constitución de una celdilla de una pila SOFC, la capa activa puede ser de un óxido de elemento metálico adecuado para realizar la función de catalizador de la oxidación o de reducción del hidrógeno. Un óxido de elemento metálico especialmente adecuado, para cumplir esa función, es el óxido de níquel(II) mezclado con una circonia dopada con itrio (denominada YSZ).

Independientemente que sea para la aplicación de las etapas a) o b), se puede prever, entre las técnicas de deposición en medio líquido:

- la inmersión-retirada ("*dip coating*" en lengua inglesa);
- el recubrimiento centrífugo ("*spin coating*" en lengua inglesa);
- el recubrimiento laminar ("*laminar flow coating*" o "*meniscus coating*" en lengua inglesa);
- la proyección neumática ("*spray coating*" en lengua inglesa);
- el recubrimiento mediante raspador ("*doctor-blade coating*" en lengua inglesa).

La técnica más ventajosa, entre las técnicas de deposición en medio líquido anteriormente citadas, es la técnica de inmersión-retirada, que permite obtener excelentes resultados, y que permite especialmente realizar depósitos sobre sustratos que tengan una geometría compleja y no necesariamente plana.

Dicha solución sol-gel, que se deposita en la forma de una capa de imprimación sobre el sustrato durante la etapa a), es ventajosamente precursora de óxido(s) de elemento(s) metálico(s), especialmente, de óxido(s) de metales de transición y/o de lantánido(s), tales como los óxidos seleccionados entre el óxido de cerio y gadolinio (denominado CGO), óxido de cerio (CeO<sub>2</sub>), circonia dopada con itrio (denominada YSZ), circonia dopada con escandio (denominada ScSZ), óxidos de apatitas. De manera aún más ventajosa, dicha solución sol-gel es precursora del material cerámico YSZ.

Dicha solución sol-gel utilizada en el marco de la etapa a) puede ser una solución sol-gel de tipo coloidal, es decir, una solución que comprende especies hidrolizadas, precursores de óxido(s) de elemento(s) metálico(s), que están parcial o completamente condensadas. En el caso en el que estas especies estén parcialmente condensadas, se hablará de clústeres o de oligómeros y, en el caso en que estas especies estén totalmente condensadas, se hablará de nanopartículas cristalizadas. Por el contrario, la solución sol-gel utilizada en el marco de la etapa a) no es una solución de material compuesto, es decir, una solución sol-gel a la que se ha añadido un polvo.

La solución sol-gel se puede preparar previamente a la etapa de depósito a), y en particular, se puede preparar a partir de precursores moleculares metálicos añadidos a un medio que comprenda un disolvente orgánico o acuoso y opcionalmente otros aditivos, tales como agentes de estabilización como acetilacetona. Estos precursores moleculares metálicos comprenden los elementos metálicos cuyo destino es entrar en la composición del óxido cerámico que constituye el material. Estos precursores pueden ser alcóxidos metálicos o sales metálicas. El medio que comprende un disolvente orgánico es por lo general un medio alcohólico (por ejemplo, un medio que comprende etanol y/o propanol), siendo la función de este medio solubilizar los precursores moleculares. El medio también puede ser un medio acuoso.

Cuando se trata de preparar una solución sol-gel precursora de un óxido de elemento(s) metálico(s) del tipo YSZ, se puede prever diferentes realizaciones.

De acuerdo con una primera realización particular, se puede preparar una solución sol-gel, mediante la puesta en contacto de los precursores moleculares que contienen itrio y circonio con al menos un disolvente alcohólico. Preferentemente, dicho disolvente alcohólico es un alcohol alifático, que comprende de 2 a 3 átomos de carbono. Como ejemplo, los autores pueden citar etanol y n-propanol.

Los precursores moleculares que contienen itrio y circonio se pueden seleccionar entre los compuestos organometálicos de circonio tales como los alcoholatos que tienen un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 4. Por ejemplo, el precursor molecular que contiene circonio utilizado puede ser el *iso*-propóxido de circonio (denotado Zr(O*i*-Pr)<sub>4</sub>). El precursor molecular que contiene itrio se puede seleccionar entre las sales minerales de itrio. Por ejemplo, un precursor de este tipo puede ser nitrato de itrio hexahidratado.

Como ejemplo, cuando los precursores metálicos seleccionados son *iso*-propóxido de circonio y nitrato de itrio hexahidratado, la solución sol-gel se puede preparar según un protocolo que comprende la sucesión de las siguientes etapas:

- la puesta en contacto del *iso*-propóxido de circonio, opcionalmente en solución, con un disolvente orgánico tal como se ha explicitado anteriormente, a una concentración fija;
- la adición de un compuesto orgánico que permite en última instancia limitar la reacción de hidrólisis del precursor de circonio, siendo este compuesto, preferentemente, un agente de estabilización tal como acetilacetona

(simbolizado a continuación como "acac");

- la adición de nitrato de itrio hexahidratado, opcionalmente en solución en un disolvente orgánico, cuya cantidad se ajusta a la composición de la solución sol-gel de circonio e itrio; la composición de la solución sol-gel obtenida es, por ejemplo,  $ZrO_2 \cdot 8 \text{ mol } \% Y_2O_3$ ;
- 5 - la adición de una mezcla de agua y un ácido mineral, tal como el ácido clorhídrico, para cebar las reacciones de hidrólisis y condensación de dichos precursores.

Como ejemplo, los siguientes parámetros experimentales: tasa de hidrólisis  $h = [H_2O]/[Zr(Oi-Pr)_4]$ , de complejación  $x = [acac]/[Zr(Oi-Pr)_4]$  y la relación de acidez  $h^+ = [H^+]/[Zr(Oi-Pr)_4]$  se predeterminaron. En particular, h puede tener un valor menor de 10, especialmente para obtener una solución sol-gel que comprende especies moleculares con un tamaño de 1 a 4 nm.

La solución sol-gel obtenida durante estas etapas puede verse obligada a someterse a una etapa denominada de maduración. Esta etapa consisten poner en agitación, como se ha explicitado anteriormente, dicha solución sol-gel, durante un tiempo suficiente hasta obtener una solución sol-gel que tenga una viscosidad constante en función del tiempo, pudiendo esta duración ser de una semana. Al finalizar esta etapa de maduración, la solución sol-gel se puede conservar sin degradación durante varios meses.

Una vez que se ha observado la estabilización de la viscosidad de la solución sol-gel, dicha solución sol-gel se puede llevar a una etapa de dilución que permita conseguir concentraciones más bajas de la solución sol-gel anteriormente preparada, lo que facilita especialmente la utilización posterior de esta solución sol-gel. Esta dilución, a una tasa determinada, permite por una parte ajustar la viscosidad a un valor dado y, por otra parte, de utilizar esta solución sol-gel para llevar a cabo, especialmente, depósitos de dicha solución sol-gel en forma de capas.

El disolvente de dilución debe ser, preferentemente, compatible con el disolvente de preparación de la solución sol-gel concentrada. Preferentemente, puede ser idéntico al disolvente de preparación de dicha solución sol-gel.

De acuerdo con una segunda realización particular, un solución sol-gel que contiene itrio y circonio se prepara en un disolvente acuoso, mediante la puesta en contacto de los precursores moleculares que contienen itrio y circonio en dicho disolvente acuoso. Preferentemente, este disolvente acuoso es agua.

Los precursores moleculares que contiene itrio y circonio aplicados en la preparación de la solución sol-gel en medio acuoso, se pueden seleccionar de la siguiente forma. Los precursores moleculares que contienen circonio se pueden seleccionar entre las sales minerales de circonio. Por ejemplo, un precursor molecular que contiene circonio utilizado es una sal mineral de circonio tal como el oxocloruro de circonio octahidratado (denotado como  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ). Los precursores moleculares que contienen itrio se pueden seleccionar entre las sales minerales de itrio. Por ejemplo, un precursor molecular que contiene itrio utilizado es una sal mineral de itrio tal como cloruro de itrio hexahidratado (denotado como  $YCl_3 \cdot 6H_2O$ ).

Como ejemplo, cuando los precursores metálicos seleccionados son oxocloruro de circonio octahidratado y el cloruro de itrio hexahidratado, la solución sol-gel se puede preparar según un protocolo que comprende la sucesión de las siguientes etapas:

- la puesta en contacto de dichos precursores en agua, precursores cuyas las cantidades se han fijado para obtener una relación  $[YCl_3 \cdot 6H_2O]/[ZrOCl_2 \cdot 8H_2O]$  de valor predeterminado;
- la adición de un compuesto orgánico que permite favorecer la precipitación de las partículas de YSZ, preferentemente un compuesto tal como urea, en una cantidad tal que permite obtener una relación  $[urea]/[ZrOCl_2 \cdot 8H_2O]$  de valor predeterminado;
- un tratamiento térmico de temperatura y presión fijas, durante un período establecido;
- 50 - un tratamiento fisicoquímico del plasma precipitado obtenido, que puede incluir etapas tales como centrifugación, diálisis; y
- la puesta en dispersión del precipitado así tratado en agua, seguido opcionalmente por un tratamiento de peptidización (por ejemplo, mediante adición de un ácido) y/o de un tratamiento de sonicación.

Se obtiene al cabo de estas etapas una solución que comprende nanopartículas cristalizadas que tienen un diámetro medio comprendido de 5 a 10 nm (medido por granulometría láser) y que pueden incluir concentraciones muy elevadas de nanopartículas (por ejemplo, de aproximadamente 50 %) sin formar un gel.

Una vez realizada la etapa a), el procedimiento de la invención comprende una etapa b) de depósito, en medio líquido, sobre dicha capa depositada en a), de una capa que comprende una dispersión que comprende un polvo de óxido(s) de elemento(s) metálico(s) y una solución sol-gel idéntica o diferente de la utilizada en la etapa a), siendo dicha solución precursora de uno o varios de los óxido(s) de elemento(s) metálico(s) constitutivo(s) de dicho material y estando el polvo constituido de óxido(s) de elemento(s) metálico(s) constitutivo(s) de dicho material.

Este depósito se realiza en medio líquido, tales como recubrimiento centrífugo, recubrimiento laminar, inmersión-retirada, proyección neumática, recubrimiento mediante raspador, preferentemente por inmersión-retirada. Esta

operación de depósito se puede repetir una o varias veces para obtener un apilamiento de capas que tengan el espesor deseado.

Con el mismo título que para la etapa de depósito a), la etapa de depósito b) se aplica, ventajosamente, por inmersión-retirada.

5 La solución sol-gel, que constituye la base de la dispersión aplicada sobre el sustrato en la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención, puede tener una composición idéntica a la aplicada como capa de imprimación sobre el sustrato en la etapa a) de dicho procedimiento.

10 Al utilizar una misma solución sol-gel durante la totalidad del procedimiento de la invención, esto permite reducir el número de compuestos necesarios en la preparación de las soluciones aplicadas en dichas etapas a) y b) para el recubrimiento de dicho sustrato, y especialmente permitiendo la introducción de una matriz polimérica que tiene la función de capa de imprimación que tiene por objeto, como sugieren los documentos [1], [2] y [3] de la técnica anterior anteriormente citados, garantizar una mejor adherencia de la dispersión que contiene el uno o varios óxidos metálicos.

15 El polvo utilizado en el marco de esta etapa puede tener, ventajosamente, un diámetro medio de partículas comprendido de 1 a 150 nm.

20 El polvo utilizado en el marco de esta etapa pueden ser de composición idéntica a la de el uno o más óxidos de elemento(s) metálico(s) que serán el resultado del tratamiento térmico de la solución sol-gel en la que se ha dispersado el polvo.

25 El polvo se puede incorporar a la solución sol-gel con un contenido que puede seleccionar fácilmente el experto en la materia en función del espesor de la capa de dispersión deseada.

La dispersión anteriormente mencionada se puede preparar previamente a la etapa de depósito b).

30 Dicha dispersión depositada en forma de una capa sobre el sustrato se obtiene de forma clásica dispersando un polvo de óxido(s) de elemento(s) metálico(s) en una solución sol-gel precursora de los óxido(s) de elemento(s) metálico(s), constituyendo el polvo de esta forma la fase de dispersión, mientras que la solución sol-gel constituye el medio continuo de la dispersión.

35 A esta dispersión se pueden añadir agentes químicos de ajuste de la viscosidad de dicha dispersión, así como de agentes químico que permitan evitar una aglomeración de dicho polvo en esta dispersión. En este caso, estos agentes se introducen directamente en la dispersión, sin disolución previa en un disolvente de dispersión de estos agentes, como sugiere el documento [1] de la técnica anterior anteriormente citado, lo que permite reducir el número de componentes químicos necesarios para preparar dicha dispersión.

40 El polvo es un polvo que puede estar comercialmente disponible o incluso que se puede preparar de forma previa.

De este modo, el polvo de óxido(s) de elemento(s) metálico(s) se puede preparar por las rutas clásicas de preparación de polvo, entre las que se puede citar la preparación por pulvimetalurgia, en medio líquido, tal como la técnica sol-gel anteriormente explicada.

45 Como ejemplo, dicho polvo se prepara a partir de la solución sol-gel en la que el polvo se ha dispersado finalmente para constituir la dispersión, tras secado, calcinación y trituración de dicha solución sol-gel de acuerdo con un protocolo clásico que puede determinar fácilmente el experto en la materia.

50 La solución precursora de óxido(s) de elemento(s) metálico(s) en la que se ha dispersado el polvo, y que también puede servir de base para la preparación del polvo, se obtiene, como su nombre indica, mediante la técnica sol-gel, más concretamente por solubilización o disolución en un medio, orgánico u acuoso, de uno o varios precursores moleculares, por ejemplo, como ya se ha definido para la etapa a) para la primera y segunda realización (especialmente cuando hay identidad de composición entre la solución sol-gel de la etapa a) y la solución sol-gel de la etapa b)).

55 Dicha solución sol-gel se puede preparar en un medio orgánico o acuoso, por ejemplo, tal como se ha analizado más arriba para la preparación de la solución sol-gel de la etapa a) de acuerdo con la primera y la segunda realización.

60 Cuando la solución sol-gel está preparada, en medio orgánico, normalmente, en un disolvente orgánico alcohólico seleccionado preferentemente entre etanol y *n*-propanol, la solución sol-gel se puede presentar, en la dispersión realizada en la etapa b), a una concentración 0,1 a 0,3 moles por litro de dicho solvente orgánico. De acuerdo con esta misma realización, el polvo se puede incorporar a la solución sol-gel con un contenido del 50 al 60 % en masa de la masa total de la dispersión.

65 Cuando la solución sol-gel está preparada, en medio acuoso, normalmente, en un disolvente acuoso, el polvo se

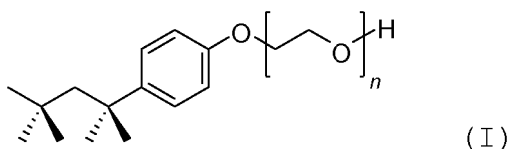
puede incorporar a la solución sol-gel con un contenido tal que se obtiene una relación volumétrica entre el polvo y las nanopartículas (contenidas en la solución sol-gel) comprendido entre 85/15 y 95/5.

El polvo, especialmente cuando se trata de un polvo del tipo YSZ, y cuando no es comercial, se puede preparar a partir de una solución sol-gel cuya preparación se ha explicado anteriormente. Para conseguir un polvo a partir de dicha solución sol-gel, las etapas son análogas a las que se han explicitado anteriormente, es decir:

- una etapa de gelificación por hidrólisis de la solución sol-gel;
- una etapa de secado, al final de la cual se obtiene un xerogel;
- una etapa de tratamiento térmico, para obtener una cristalización de dicho xerogel.

Independientemente de la naturaleza del medio (orgánica o acuosa) en el que se ha realizado la solución sol-gel, la preparación de la dispersión utilizada en la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención, cuando se trata de preparar un material de tipo YSZ, se puede llevar a cabo en dicha solución sol-gel de acuerdo con un protocolo que incluye sucesivamente las siguientes etapas:

- la adición de dicha solución sol-gel, de forma directa y sin dispersión previa en otro disolvente, de un polvo disponible de forma comercial; por ejemplo, un polvo de YSZ que tenga una composición  $ZrO_2$ -8 mol%  $Y_2O_3$ ;
- la adición de un agente químico, preferentemente etilenglicol, que permite ajustar la viscosidad de dicha dispersión, en cantidad predeterminada;
- la adición de un agente químico, preferentemente el derivado de poliéter de fórmula (I) cuya fórmula semidesarrollada se representa a continuación ( $n = 9-10$ ),



como agente antiaglomerante del polvo de YSZ en solución;

- una etapa de maduración, durante la cual la dispersión se pone en agitación, como se ha explicitado anteriormente, durante un tiempo predeterminado, hasta obtener una dispersión que tenga un viscosidad constante en función del tiempo; preferentemente, dicha viscosidad puede estar comprendida entre 1 y 40 cP. La dispersión obtenida se deja, preferentemente, en agitación durante un período de 3 semanas.

El conjunto compuesto del sustrato y las capas previamente depositadas se trata térmicamente a continuación, (etapa c) para transformar la solución sol-gel precursora depositada en a) y la dispersión depositada en b) en dicho material que contiene óxido(s) de elemento(s) metálico(s) deseada.

Este tratamiento térmico puede comprender:

- una etapa de secado de las capas a una temperatura adecuada para obtener una gelificación de estas, siendo esta temperatura generalmente menor de 100 °C;
- una etapa de calcinación a una temperatura adecuada para obtener una cristalización de las capas depositadas sobre el material que contiene óxido(s) de elemento(s) metálico(s), siendo esta temperatura general superior a 150 °C;
- una etapa de sinterización a una temperatura adecuada para obtener una densificación del material, siendo esta temperatura generalmente mayor de 1200 °C.

El fin de la etapa de secado es garantizar una gelificación de dichas capas depositadas. Más concretamente, el fin de esta etapa es garantizar la evaporación de una parte del disolvente utilizado en la preparación de la solución sol-gel que sirve como medio de dispersión continuo, pudiendo este disolvente ser de tipo acuoso (preferentemente, agua) u orgánico (preferentemente, etanol o *n*-propanol) dependiendo de la ruta de preparación prevista. El experto en la materia puede determinar fácilmente la temperatura y la duración eficaces para garantizar el secado mediante, por ejemplo, la espectrofotometría IR. De acuerdo con esta realización especialmente ventajoso de la invención, la etapa de secado se puede realizar a temperatura ambiente, durante un tiempo que puede estar comprendido de 30 segundo a aproximadamente 30 minutos.

Una vez gelificadas, las capas se someten a un tratamiento de calcinación realizado a una temperatura y una duración adecuadas para eliminar los productos orgánicos resultantes de las reacciones de condensación durante la formación del gel. La temperatura de calcinación se selecciona para permitir la eliminación de los compuestos orgánicos de la capa depositada y, en particular, el disolvente de preparación y de dilución de la solución sol-gel y los compuestos orgánicos generados por la reacción de los precursores moleculares entre sí. Una temperatura adecuada es una temperatura para la que se obtienen capas que tengan un espectro infrarrojo que no tenga ya bandas de absorción de especies carbonáceas. De acuerdo con esta realización especialmente ventajoso de la



invención, la etapa de calcinación se puede realizar a cabo según un ciclo de temperatura que comprende una temperatura que puede llegar hasta 700 °C durante un periodo de 1 minuto a 2 horas.

5 Finalmente, las capas una vez calcinadas se llevan a una etapa de sinterización. Esta etapa tiene por objetivo permitir la obtención de un material cristalino denso. La temperatura y la duración de la sinterización se seleccionan para obtener esta cristalización, que se puede comprobar fácilmente mediante análisis estructural, tal como el análisis por difracción de rayos X.

10 Cuando se trata de preparar un material de tipo YSZ, especialmente, a partir de soluciones sol-gel y de las dispersiones de las realizaciones anteriormente definidas, la sinterización se puede realizar, bajo carga de espumas de circonia itriada 8YSZ, según un protocolo que incluye sucesivamente las siguientes etapas:

- desde una temperatura de 150 °C, un gradiente de temperatura de 120 °C/h hasta alcanzar la temperatura de 700 °C;
- 15 - un tratamiento a 700 °C durante 2 horas;
- un gradiente de temperatura de 120 °C/h hasta alcanzar la temperatura de 1400 °C;
- un tratamiento a 1400 °C durante 10 horas; - y un gradiente de temperatura de -120 °C/h hasta alcanzar la temperatura ambiente.

20 De este modo, gracias al procedimiento de la invención aplicado al YSZ, que conlleva un número de etapas reducido con respecto a la técnica anterior, y que aplica una solución sol-gel estable y una dispersión que utiliza como base de preparación dicha solución sol-gel, se ha podido lograr la preparación de un material que contiene óxido(s) de elemento(s) metálico(s) sobre un sustrato, teniendo a la vez dicho material propiedades de densidad y de homogeneidad y que se puede presentar en forma de una película de espesor de 1 a 20 µm, preferentemente de 5  
25 nm a 20 µm.

El conjunto obtenido de acuerdo con la invención puede constituir un conjunto de electrolito-electrodo, en el que:

- el electrolito está constituido por las capas depositadas de acuerdo con el procedimiento de la invención y  
30 tratadas térmicamente, pudiendo tener este electrolito un espesor comprendido entre 5 y 20 µm;
- el electrodo está constituido por el sustrato, por ejemplo, un sustrato de NiO-YSZ.

Se puede prever una capa colectora de corriente sobre este electrodo, que se depositará sobre la cara opuesta a la que sirvió de base de depósito por las capas del procedimiento de la invención, pudiendo ser esta capa colectora de  
35 corriente una capa de óxido de níquel NiO depositada por serigrafía.

Este conjunto, Utilizado especialmente en las pilas de tipo SOFC o incluso en los electrolizadores de alta temperatura, puede presentar los comportamientos siguientes:

- 40 - una excelente estanqueidad sobre las superficies superiores a 10 cm<sup>2</sup>, es decir, una tensión en circuito abierto de aproximadamente 1,2 V;
- una potencia eléctrica superior a 200 mW/cm<sup>2</sup> a 850 °C.

45 La invención se va a describir ahora con respecto a dos ejemplos concretos de aplicación de la invención, proporcionados como ejemplo ilustrativo y no limitativo.

### Exposición detallada de realizaciones particulares

#### Ejemplo 1.

50 Este ejemplo ilustra la preparación de un material que contiene óxido(s) de elemento(s) metálico(s) sobre un sustrato de NiO-YSZ de acuerdo con el procedimiento de la invención.

Para ello, se procede a:

- 55 - la preparación, en medio orgánico (n-propanol) de una solución sol-gel precursora de un material cerámico de composición ZrO<sub>2</sub>-8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (subapartado 1.1);
- la preparación e una dispersión que comprende un polvo cerámico comercial de composición ZrO<sub>2</sub>-8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y una solución sol-gel tal como se ha definido anteriormente (subapartado 1.2);
- 60 - los depósitos sucesivos de dicha solución sol-gel y de dicha dispersión sobre el sustrato seguido de un tratamiento térmico (subapartado 1.3).

#### 1.1. Preparación de una solución sol-gel precursora de un óxido cerámico YSZ de composición ZrO<sub>2</sub>-8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

65 En esta parte, se ilustra la preparación de una solución precursora de material cerámico YSZ de composición ZrO<sub>2</sub>-

8 mol%  $Y_2O_3$  en n-propanol, a partir de un precursor de circonio, introducido en la forma de un alcóxido, y a partir de un precursor de itrio, introducido en la forma de un nitrato.

5 El alcóxido de circonio utilizado es *iso*-propóxido de circonio comercial de concentración 70 % en masa en n-propanol (suministrado por Aldrich). El nitrato de itrio está en la forma de hexahidrato (99,8 %, suministrado por Aldrich).

10 El *iso*-propóxido de circonio (simbolizado en lo sucesivo como  $Zr(Oi-Pr)_4$ ) al 70 % en solución en n-propanol (18,9 ml) se disuelve en n-propanol (125 ml), para obtener una concentración de *iso*-propóxido de circonio en solución de 0,2 M.

15 La acetilacetona (simbolizada en lo sucesivo como acac) (98 %, suministrada por Fluka) (3,4 g) se añadió antes de la hidrólisis para limitar la fuerte reactividad entre el precursor de *iso*-propóxido y el agua. Se observó una reacción ligeramente exotérmica que aporta una coloración amarilla a la solución, después de la reacción entre acetilacetona e *iso*-propóxido de circonio.

20 Se añadió nitrato de itrio (simbolizado en lo sucesivo  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) (2,8 g) en n-propanol (50 ml), para obtener una solución de composición  $ZrO_2$ -8 mol%  $Y_2O_3$ , seguido de la introducción de una mezcla de agua desionizada (1,4 ml) y ácido clorhídrico a 37 % en solución acuosa (0,1 ml) para cebar la hidrólisis y la condensación.

En este ejemplo de realización, la solución sol-gel obtenida, de composición  $ZrO_2$ -8 mol%  $Y_2O_3$ , se mantuvo en agitación durante una jornada a temperatura ambiente.

25 De acuerdo con esta realización particular, los parámetros de la tasa de hidrólisis  $h = [H_2O]/[Zr(Oi-Pr)_4]$ , de complejación  $x = [acac]/[Zr(Oi-Pr)_4]$  y de relación de acidez  $h^* = [H^+]/[Zr(Oi-Pr)_4]$  toman respectivamente los valores siguientes:  $h = 2,8$ ;  $x = 0,8$ ;  $h^* = 0,8$ .

### 1.2. Preparación de la dispersión en n-propanol.

30 En esta parte, se ilustra la preparación, en medio orgánico, de la dispersión anteriormente mencionada.

35 A la solución sol-gel preparada según 1.1 (140 g) se añade un material cerámico pulverulento comercial de composición  $ZrO_2$ -8 mol%  $Y_2O_3$  (suministrado por Tosoh con la denominación TS-8YS) (180 g), mediante el cual, la dispersión obtenida incluye un 56 % en masa de polvo comercial y un 44 % en masa de solución sol-gel.

40 Se añadió etilenglicol (etano-1,2-diol) (suministrado por Sigma-Aldrich) (5 % en masa de la dispersión) (14,4 ml) a la dispersión para ajustar la viscosidad de la mezcla. Un derivado de poliéter de la fórmula (I) anteriormente indicada (Triton® X-100, 0,5 % en masa de la dispersión) (suministrado por Sigma-Aldrich) (1,6 g), se añadió a continuación a la mezcla para evitar la aglomeración de los diferentes componentes de la mezcla.

La dispersión obtenida se puso seguidamente en agitación a temperatura ambiente.

45 En paralelo, se procedió a la preparación de una dispersión que incluye un 51 % en masa de polvo comercial y un 49 % en masa de solución sol-gel.

### 1.3. Depósitos sucesivos de la solución sol-gel y la dispersión preparadas en n-propanol y tratamiento térmico.

50 En esta parte se ilustran las etapas de depósito sobre un soporte YSZ-NiO (suministrado por HC-Starck) de la solución sol-gel y de la dispersión preparada en n-propanol, de acuerdo con los protocolos de los subapartados 1.1. y 1.2.

Se realizaron etapas previas de preparación de este soporte.

55 Para este propósito, en primer lugar, se aplicó una capa de NiO-YSZ de espesor de 10  $\mu m$ , a partir de una tinta, mediante serigrafía, sobre una primera cara de dicho soporte, teniendo esta capa la función de comportarse como la capa activa del electrodo.

60 Las tintas de serigrafía se prepararon, en un medio que contiene terpineol (30% en masa), a partir de una mezcla de polvo comercial (70 % en masa) de YSZ y NiO (respectivamente 65 % NiO-35 % YSZ) (para la tinta destinada al depósito de la capa activa).

Los depósitos se realizaron mediante la técnica de inmersión-retirada.

65 El depósito de una capa de la solución sol-gel obtenida en el subapartado 1.1, solución concentrada 0,2 M en n-propanol, se realizó por inmersión-retirada del sustrato a razón de una velocidad de 1  $cm \cdot min^{-1}$  durante 1 minuto.

El sustrato así revestido se envió a continuación, nuevamente, a una inmersión-retirada en la dispersión preparada en el subapartado 1.2. a razón de una velocidad de  $1 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  durante 1 minuto (un ensayo con la dispersión al 56 % y un ensayo con la dispersión al 51 %).

5 El sustrato así obtenido se secó a continuación a temperatura ambiente durante 5 minutos y posteriormente se calcinó en el horno ( $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) durante 10 minutos.

10 A continuación, el sustrato se sometió a un tratamiento térmico de densificación bajo carga (espumas de circonia itriada 8YSZ), en un horno, que comprende sucesivamente las siguientes etapas:

- desde la temperatura ambiente, un gradiente de temperatura de  $120 \text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$  hasta alcanzar la temperatura de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- un tratamiento a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas;
- 15 - un gradiente de temperatura de  $120 \text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$  hasta alcanzar la temperatura de  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- un tratamiento a  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 horas; y
- un gradiente de temperatura de  $-120 \text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$  hasta alcanzar la temperatura ambiente.

20 Al finalizar este tratamiento térmico, el conjunto obtenido incluye:

- el sustrato anteriormente mencionado;
- un material denso que reviste la primera cara del sustrato, presentándose en forma de una película procedente del tratamiento térmico de la primera capa depositada y de la segunda capa depositada.

25 Al finalizar el tratamiento térmico, se deposita una capa colectora de corriente que contiene óxido de níquel(II) (NiO) ( $18 \text{ }\mu\text{m}$ ) por serigrafía, a partir de una tinta, sobre una segunda capa de dicho soporte opuesto a dicha primera cara, realizándose dicha tinta a partir de un polvo comercial de NiO (para la tinta destinada al depósito de la capa captadora de corriente) y un dispersante de tipo éster de fosfato (por ejemplo, CP213<sup>®</sup>) (de acuerdo con una proporción del 1,5 % en masa con respecto a la masa de polvo).

30 **1.4. Medida del espesor de las capas depositadas.**

El espesor de la película obtenido en función de la dispersión utilizada se midió mediante microscopía de barrido. Los resultados se incluyen en la Tabla 1 siguiente.

35

Tabla 1.

Porcentaje en masa de material cerámico pulverulento comercial de composición $\text{ZrO}_2\text{-}8 \text{ mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ en la dispersión (%)	Espesor de las capas depositadas ( $\mu\text{m}$ )
51	8
56	20

40 Se puede establecer un vínculo de dependencia entre el espesor de la película y el porcentaje en masa de material cerámico pulverulento comercial de composición  $\text{ZrO}_2\text{-}8 \text{ mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ , en la dispersión. Este espesor aumenta con un porcentaje de masa más elevado.

De estas medidas se deduce que la variación de este porcentaje permite controlar la viscosidad de la dispersión y, por tanto, el espesor de las capas depositadas sobre el sustrato.

#### 45 **Ejemplo 2.**

Este ejemplo ilustra la preparación de un material que contiene óxido(s) de elemento(s) metálico(s) sobre un sustrato de NiO-YSZ de acuerdo con el procedimiento de la invención.

50 Para ello, se procede a:

- la preparación, en medio acuoso de una solución sol-gel precursora de un material cerámico de composición  $\text{ZrO}_2\text{-}8 \text{ mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$  (subapartado 2.1);
- la preparación e una dispersión que comprende un polvo cerámico comercial de composición  $\text{ZrO}_2\text{-}8 \text{ mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ , y una solución sol-gel tal como se ha definido anteriormente (subapartado 2.2);
- 55 - los depósitos sucesivos de dicha solución sol-gel y de dicha dispersión sobre el sustrato seguido de un tratamiento térmico (subapartado 2.3).

#### 60 **2.1. Preparación de una solución sol-gel precursora estable de un óxido cerámico YSZ de composición $\text{ZrO}_2\text{-}8 \text{ mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ en agua.**

En esta parte, se ilustra la preparación de una solución precursora de material cerámico YSZ de composición  $ZrO_2$ -8 mol%  $Y_2O_3$  en agua, a partir de un precursor de circonio, introducido en la forma de un oxiclورو, y a partir de un precursor de itrio, introducido en la forma de un cloruro.

- 5 El oxiclورو de circonio utilizado es  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (99,5 % suministrado por Merck) (denominado también oxiclورو de circonio octahidratado) y el cloruro de itrio utilizado es  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  (99,99 % suministrado por Aldrich) (también denominado cloruro de itrio hexahidratado).

- 10 El oxiclورو de circonio octahidratado (75 g) y el cloruro de itrio hexahidratado (11,2 g) se disolvieron en agua (140 ml), respetando una relación  $[YCl_3 \cdot 6H_2O]/[ZrOCl_2 \cdot 8H_2O] = 8/92$ , para formar  $ZrO_2$ -8 mol%  $Y_2O_3$ . Se añadió urea (20 g) a la solución para favorecer la precipitación de partículas de YSZ, en las proporciones siguientes en relación a la sal de circonio:  $[urea]/[ZrOCl_2 \cdot 8H_2O] = 1,4$ .

- 15 La mezcla se introdujo en un recipiente de vidrio y después en un autoclave calentado a presión, a una temperatura de 180 °C (presión correspondiente: 18 bares (1800 kPa) durante 4 horas. Seguidamente, se formó un precipitado blanco de YSZ en el autoclave, que se separa del sobrenadante por centrifugación, se limpió con una sucesión de diálisis en agua destilada, para eliminar las sales aún presentes, antes de diluirse en agua para obtener la concentración deseada.

- 20 A continuación se aplicó una etapa de estabilización de la solución sol-gel mediante peptidización hasta un pH igual a 2 en presencia de ácido clorhídrico al 37 % en solución acuosa. Una etapa final de sonicación, realizada durante varias horas mediante sonotrodos, permite obtener una solución sol-gel de composición  $ZrO_2$ -8 mol%  $Y_2O_3$ . En este ejemplo, las fotografías realizadas por microscopía electrónica de transmisión (MET, "TEM" en lengua inglesa) revelan la obtención de nanopartículas cristalizadas de YSZ con un tamaño comprendido entre 5 y 10 nm.

25

## **2.2. Preparación de la dispersión en agua.**

En esta parte, se ilustra la preparación, en medio acuoso, de la dispersión anteriormente mencionada.

- 30 A la solución sol-gel preparada según 2.1 (271 ml) se añade un material cerámico pulverulento comercial de composición  $ZrO_2$ -8 mol%  $Y_2O_3$  (suministrado por Tosoh con la denominación TS-8YS) (500 g), mediante la que se obtiene una dispersión que comprende el 21 % en masa de solución sol-gel.

- 35 Se añadió etilenglicol (etano-1,2-diol) (suministrado por Sigma-Aldrich) (5 % en masa de la dispersión) (37 ml) a la dispersión para ajustar la viscosidad de la mezcla. Un derivado de poliéter de la fórmula (I) anteriormente indicada (Triton® X-100, 0,5 % en masa de la dispersión) (suministrado por Sigma-Aldrich) (4,1 g), se añadió a continuación a la mezcla para evitar la aglomeración de los diferentes componentes de la mezcla.

La dispersión obtenida se puso seguidamente en agitación a temperatura ambiente.

40

La relación másica entre polvo comercial y nanopartículas se fijó a 90/10.

## **2.3. Depósito de la solución sol-gel y de la dispersión preparadas en agua.**

- 45 En esta parte se ilustran las etapas de depósito sobre el soporte de la solución sol-gel y de la dispersión preparadas en agua, de acuerdo con los protocolos de los subapartados 2.1. y 2.2, seguido de un tratamiento térmico.

Se llevó a cabo una etapa previa de preparación de soportes, cuyo protocolo es idéntico al expuesto en el subapartado 1.3.

50

Los depósitos se realizaron mediante la técnica de inmersión-retirada. El depósito de una capa de la solución sol-gel obtenida en el subapartado 2.1., cuyos efectos sobre la concentración se estudiarán en el subapartado 2.4., se realizó por inmersión-retirada del sustrato a razón de una velocidad de  $1 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  durante 1 minuto.

- 55 Los protocolos de inmersión-retirada del sustrato en la dispersión preparada en medio acuoso siguen el subapartado 2.2., así como los de tratamiento térmico son idénticos a los aplicados en el subapartado 1.3.

Al finalizar este tratamiento térmico, el conjunto obtenido incluye:

- 60 - el sustrato anteriormente mencionado;  
- un material denso que reviste la primera cara del sustrato, presentándose en forma de una película procedente del tratamiento térmico de la primera capa depositada y de la segunda capa depositada.

## **2.4. Medida del espesor de las capas depositadas.**

65

El espesor de la película obtenido en función de la dispersión utilizada se midió mediante microscopía de barrido.

Los resultados se incluyen en la Tabla 2 siguiente.

Tabla 2.

Porcentaje en volumen de agua en la dispersión (%)	Espesor de las capas depositadas ( $\mu\text{m}$ )
65	10
35	32

- 5 Se puede establecer un vínculo de dependencia entre el espesor de las capas depositadas y el porcentaje en volumen de agua en la dispersión. Este espesor aumenta con un porcentaje volumétrico más bajo.
- 10 De estas medidas se deduce que la variación de este porcentaje, por dilución de la dispersión con agua, o al contrario, por concentración de la misma, permite controlar la viscosidad de esta dispersión y, de esta forma, el espesor de las capas depositadas sobre el sustrato. Las capas preparadas son densas, de espesor homogéneo, y no presentan fisuras.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un material a base de óxido(s) de elemento(s) metálico(s) sobre un sustrato, estando compuesto dicho sustrato por polvo(s) de óxido(s) de elemento(s) metálico(s) no sinterizado(s), consistiendo este procedimiento en las etapas sucesivas siguientes:
- 5 a) depositar, en medio líquido, sobre una cara de este sustrato, una capa de una solución sol-gel precursora del uno o más óxido(s) de elemento(s) metálico(s) constitutivo(s) de dicho material, sin que dicha solución sol-gel sea una solución de material compuesto;
- 10 b) depositar, en medio líquido, sobre dicha capa depositada en a), una capa que comprende una dispersión que comprende un polvo de óxido(s) de elemento(s) metálico(s) y una solución sol-gel idéntica o diferente de la utilizada en la etapa a), siendo dicha solución precursora de uno o varios de los óxido(s) de elemento(s) metálico(s) constitutivo(s) de dicho material y estando el polvo constituido por óxido(s) de elemento(s) metálico(s) constitutivo(s) de dicho material; y
- 15 c) tratar térmicamente dichas capas depositadas en a) y b) para transformarlas en dicho material.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material a base de óxido(s) de elemento(s) metálico(s) es un material a base de óxido(s) de metales de transición y/o lantánido(s).
- 20 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el material a base de óxido(s) de elemento(s) metálico(s) es a base de óxido(s) seleccionado(s) entre óxido de cerio y gadolinio, óxido de cerio, circonia dopada con itrio (denominada YSZ), circonia dopada con escandio y óxidos de apatita.
- 25 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato es un sustrato a base de óxido(s) de metales de transición y/o lantánido(s).
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato son uno o varios óxido(s) de elemento(s) metálico(s) de composición idéntica al material preparado según el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 30 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato es de circonia dopada con itrio (YSZ), eventualmente en una mezcla con óxido de níquel NiO.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato se obtiene por serigrafía a partir de una tinta, o mediante un procedimiento de colada en banda a partir de una barbotina.
- 35 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha solución sol-gel de la etapa a) es una solución sol-gel de tipo coloidal.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa a) y/o la etapa b) se realiza(n) mediante inmersión-retirada.
- 40 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución sol-gel se prepara a partir de precursores moleculares metálicos añadidos a un medio que comprende un disolvente orgánico o acuoso.
- 45 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que, cuando la solución sol-gel es precursora de circonia dopada con itrio (YSZ), esta se prepara mediante la puesta en contacto de un precursor molecular a base de itrio, como el nitrato de itrio hexahidratado, y de un precursor molecular a base de circonio, como el *iso*-propóxido de circonio, con al menos un disolvente alcohólico.
- 50 12. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que, cuando la solución sol-gel es precursora de circonia dopada con itrio (YSZ), esta se prepara mediante la puesta en contacto de un precursor molecular a base de itrio, como el cloruro de itrio hexahidratado, y un precursor molecular a base de circonio, como el oxiclورو de circonio octahidratado, en un disolvente acuoso.
- 55 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución sol-gel incluida en la dispersión de la etapa b) es idéntica a la solución sol-gel de la etapa a).
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la dispersión utilizada en la etapa b) se prepara por puesta en suspensión de polvo de óxido(s) de elemento(s) metálico(s) en la solución sol-gel.
- 60 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material se presenta en forma de una película que tiene un espesor comprendido entre 1 y 20  $\mu\text{m}$ .
- 65 16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material formado sobre el sustrato es un conjunto electrodo-electrolito para pilas SOFC.