

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 750 033**

(51) Int. Cl.:

**H01M 8/124** (2006.01)  
**H01M 8/12** (2006.01)  
**H01M 8/0245** (2006.01)  
**H01M 4/04** (2006.01)  
**H01M 4/88** (2006.01)  
**C23C 4/11** (2006.01)  
**C23C 4/129** (2006.01)  
**H01M 8/0228** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2015 PCT/FI2015/050424**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2016 WO16198730**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2015 E 15733783 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 3308420**

---

(54) Título: **Disposición de protección para placas de estructura de pilas de óxido sólido y procedimiento de formación de dicha disposición de protección**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.03.2020**

(73) Titular/es:

**ELCOGEN OY (100.0%)**  
Niittyvillankuja 4  
01510 Vantaa, FI

(72) Inventor/es:

**PURANEN, JOUNI;**  
**NIKKANEN, JUHA-PEKKA y**  
**KYLMÄLAHTI, MIKKO**

(74) Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 750 033 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

Disposición de protección para placas de estructura de pilas de óxido sólido y procedimiento de formación de dicha disposición de protección

### Campo de la invención

- 5 La mayor parte de la energía del mundo se produce mediante petróleo, carbón, gas natural o energía nuclear. Todos estos procedimientos de producción tienen sus problemas específicos en lo que respecta a, por ejemplo, disponibilidad y respeto por el medio ambiente. Por lo que respecta al medioambiente, especialmente el petróleo y el carbón provocan contaminación cuando se combustionan. El problema con la energía nuclear es, al menos, el almacenamiento del combustible utilizado.
- 10 Especialmente debido a problemas medioambientales, se han desarrollado nuevas fuentes de energía, más respetuosas con el medioambiente y, por ejemplo, que tienen una mejor eficacia que las fuentes de energía anteriormente mencionadas. Las pilas de combustible, mediante las cuales la energía del combustible, por ejemplo, biogás, se convierte directamente en electricidad mediante una reacción química en un procedimiento respetuoso con el medioambiente y los electrolizadores, en los que la electricidad se convierte en un combustible, son dispositivos de conversión energética prometedores en un futuro.
- 15

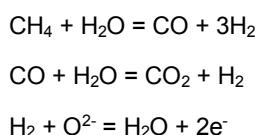
Los procedimientos de producción de energías renovables tales como energía fotovoltaica y eólica se enfrentan a problemas de variaciones en la producción estacional ya que su producción de electricidad se ve limitada por los efectos medioambientales. En el caso de exceso de producción, la producción de hidrógeno a través de la electrólisis del agua se sugiere como una de las opciones de almacenamiento de energía en el futuro. Además, 20 también se puede utilizar una pila de electrólisis para producir gas metano de alta calidad que procede de reservas de biogás renovables.

### Estado de la técnica

25 La pila de combustible, como se presenta en la figura 1, comprende un lado de ánodo 100 y un lado de cátodo 102 y un material 104 electrolítico entre ellos. En pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) se suministra oxígeno 106 al lado de cátodo 102 y se reduce a ion de oxígeno negativo. El ion de oxígeno negativo viaja a través del material 104 electrolítico al lado de ánodo 100 donde reacciona con el combustible 108, produciendo electrones, agua y, normalmente también, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). El ánodo 100 y cátodo 102 están conectados mediante un circuito 111 eléctrico externo que comprende una carga 110 para la pila de combustible que extrae energía eléctrica junto con calor fuera del sistema. Las reacciones de la pila de combustible en el caso de metano, monóxido de carbono y combustible de hidrógeno se muestran a continuación:

30

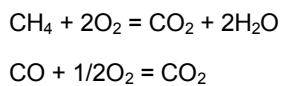
Ánodo:



35 Cátodo:



Reacciones netas:

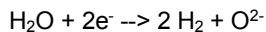


40  $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$

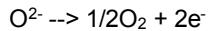
En el modo de funcionamiento de electrólisis (pilas de electrolizador de óxido sólido (SOEC)) la reacción se invierte, es decir, se suministra calor, así como energía eléctrica que procede de una fuente 110 a la pila donde se reduce agua y, a menudo también, dióxido de carbono en el lado de cátodo que forma iones de oxígeno, que se mueven a través del material electrolítico al lado de ánodo donde tiene lugar la reacción de oxidación de oxígeno. Es posible 45 utilizar la misma pila electrolítica sólida en ambos modos SOFC y SOEC.

Las pilas de electrolizador de óxido sólido funcionan a temperaturas que permiten que se produzca la reacción de electrólisis a alta temperatura, siendo dichas temperaturas normalmente entre 500-1.000 °C, pero incluso 50 temperaturas por encima de 1.000 °C pueden ser útiles. Estas temperaturas de funcionamiento son similares a las condiciones de las SOFC. La reacción neta de la pila produce gases de hidrógeno y oxígeno. Se muestran a continuación las reacciones para un mol de agua:

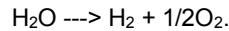
Cátodo:



Ánodo:



5 Reacción neta:



En apilamientos de Pila de Combustible de Óxido Sólido (SOFC) y de Electrolizador de Óxido Sólido (SOE) donde la dirección de flujo del gas de cátodo con respecto al gas de ánodo internamente en cada pila, así como las direcciones de flujo de los gases entre pilas adyacentes, se combinan a través de distintas capas de pila del apilamiento. Además, el gas de cátodo o el gas de ánodo o ambos pueden pasar a través de más de una pila antes de que se agote y se puede dividir o fusionar una pluralidad de corrientes de gas después de pasar una pila principal y antes de pasar una pila secundaria. Estas combinaciones sirven para aumentar la densidad de corriente y minimizar los gradientes térmicos a través de las pilas y del apilamiento completo.

10 Los apilamientos de SOFC y SOEC comprenden elementos de pilas apiladas y separadores de un modo intercalado en el que cada elemento de pila se constituye intercalando un electrolito, el lado de ánodo y el lado de cátodo. Los reactivos se guían mediante placas de campo de flujo a los electrodos porosos.

15 Una SOFC proporciona, en funcionamiento normal, una tensión de aproximadamente 0,8 V. Para aumentar la salida de tensión total, las pilas de combustible se ensamblan generalmente en apilamientos en los que las pilas de combustible están conectadas eléctricamente a través de placas de campo de flujo (también: placas separadoras, placas de interconexión, placas interconectoras, placas bipolares, placas colectoras de corriente). El nivel deseado de tensión determina el número de pilas necesarias.

20 25 Una SOFC proporciona, en funcionamiento normal, una tensión de aproximadamente 0,8 V. Para aumentar la salida de tensión total, las pilas de combustible se ensamblan generalmente en apilamientos en los que las pilas de combustible están conectadas eléctricamente a través de placas de campo de flujo (también: placas separadoras, placas de interconexión, placas interconectoras, placas bipolares, placas colectoras de corriente). El nivel deseado de tensión determina el número de pilas necesarias.

Las placas bipolares separan los lados de ánodo y de cátodo de unidades de pila adyacentes y, al mismo, tiempo permiten la conducción de electrones entre el ánodo y el cátodo. Las placas de interconexión o bipolares están normalmente provistas de una pluralidad de canales para el paso de gas combustible en un lado de la placa de interconexión y de gas oxidante en el otro lado. La dirección de flujo del gas combustible se define como la dirección sustancial desde la parte de entrada de combustible a la parte de salida de combustible de una unidad de pila. De manera similar, la dirección de flujo del gas oxidante, el gas de cátodo, se define como la dirección sustancial desde la parte de entrada de cátodo a la parte de salida de cátodo de una unidad de pila.

30 35 40 Convencionalmente, las pilas se apilan una encima de la otra con una superposición completa que da como resultado un apilamiento, por ejemplo, con un flujo paralelo que tiene todas las entradas de combustible y de oxidante en un lado del apilamiento y todas las salidas de combustible y de oxidante en el lado opuesto. Una característica que afecta a las temperaturas de la estructura en funcionamiento es la nueva formación de vapor del combustible que se suministra a la pila. La nueva formación de vapor es una reacción endotérmica y enfriá el borde de entrada de combustible de la pila. Debido a las propiedades exotérmicas del procedimiento electroquímico, los gases de salida salen a una temperatura más alta que la temperatura de entrada. Cuando las reacciones endotérmica y exotérmica se combinan en un apilamiento de SOFC se genera un gradiente de temperatura significativo a través del apilamiento. Los gradientes térmicos grandes inducen tensiones térmicas en el apilamiento que son muy indeseables e implican diferencia en la densidad de corriente y en la resistencia eléctrica. Por lo tanto, existe un problema de la gestión térmica de un apilamiento de SOFC: para reducir los gradientes térmicos lo bastante para evitar tensiones inaceptables y para maximizar la eficiencia eléctrica a través del perfil de densidad de corriente homogéneo.

45 50 55 Es necesario a menudo, en realizaciones de la técnica anterior, revestir las placas de campo de flujo para ralentizar la corrosión del metal. En general, existen dos mecanismos de corrosión que provocan el envejecimiento de las pilas de combustible de óxido sólido y electrolizadores. Uno es la formación de una capa o capas de óxido, que conduce la electricidad deficientemente, sobre la superficie de metal y otro la sedimentación de compuestos de cromo que se evaporan del metal sobre las superficies activas de la unidad de pila y reaccionan con materiales electroquímicamente activos que debilitan las propiedades electroquímicas, químicas, de conductividad eléctrica y/o permeabilidad al gas del material activo. Las estructuras de óxido se utilizan, en general, como revestimientos protectores que, por un lado, ralentizan la difusión oxidativa sobre la superficie del metal y, por otro lado, la difusión de átomos y compuestos de aleación a través de la estructura de óxido. El precio del revestimiento protector es normalmente significativo dentro de los costes totales del apilamiento de pilas y el coste del revestimiento protector se ve, por un lado, influenciado por el procedimiento de fabricación utilizado del revestimiento protector, el material y la superficie sobre la que se va a revestir para ser protegida. Además, no es preferente extender el revestimiento protector a zonas, que se utilizan para sellar el apilamiento de pilas, puesto que el vidrio, los materiales de cerámica o minerales utilizados, en general, como sellantes, pueden reaccionar con el revestimiento protector provocando efectos de envejecimiento a las estructuras de apilamiento de pilas, por ejemplo, debido a las fugas de gas aumentadas y/o conductividad eléctrica aumentada.

Las estructuras de interconexión del estado de la técnica están fabricadas con procedimientos de formación a partir de placas de láminas de metal. La formabilidad máxima del metal se ve limitada por sus propiedades mecánicas y, normalmente, tanto la zona de canales como las superficies de contacto no son óptimas tal como se ha descrito anteriormente. Debido a la limitación asociada con los procedimientos de formación, las estructuras de placas de

5 interconexión o bien provocan características de grandes pérdidas de presión y/o bien la superficie de contacto limita la transferencia de electrones en la pila de combustible, provocando ambos restricciones al factor de marcha de la pila de combustible o apilamiento de electrolizadores.

El rendimiento de los revestimientos protectores en interconexiones de SOFC está fuertemente vinculado a la 10 composición química y a la microestructura de los revestimientos depositados. Puesto que la degradación del cátodo es una consecuencia de reacciones entre los materiales de cátodo y óxido de Cr volátil y oxihidróxidos, es decir, CrO<sub>3</sub>, CrO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> y CrO<sub>2</sub>(OH), que se transportan a través de la fase de gas en el límite de fase triple (TPB), estos revestimientos deben tener una microestructura densa. Una microestructura densa resulta esencial en entornos 15 hostiles (alta humedad y temperatura operativa) para disminuir el crecimiento de escamas de óxido rico en Cr, lo cual puede llevar a una oxidación galopante incontrolada y/o aumentar la resistencia óhmica de los sistemas de revestimiento de sustratos.

Los revestimientos protectores se forman con técnicas de pulverización térmica. Un problema con los 20 procedimientos de pulverización térmica convencionales tales como pulverización de plasma atmosférico (APS) y pulverización de oxi-combustible a alta velocidad (HVOF) es que el revestimiento protector debe ser grueso, por ejemplo, 30 µm-50 µm para ser lo suficientemente denso y protector. Esto también aumenta los costes de materiales de la pulverización térmica de la técnica anterior. Un grosor de revestimiento relativamente alto además de la síntesis de materiales y fabricación de polvos antes del procedimiento de pulverización aumentan los costes de pulverización totales.

25 En el documento de la técnica anterior WO 96/28855 A1 se presentan realizaciones de pirólisis de pulverización en las que no se utiliza llama térmica en la pulverización y donde la solución se pulveriza sobre el sustrato precalentado. De este modo, en el documento WO 96/28855 A1 el revestimiento de superficie pulverizado requiere un procedimiento térmico por separado, es decir, procedimientos después del tratamiento (calcinación y sinterización), lo cual requiere un tiempo de procesamiento prolongado. Otro inconveniente es que debido al prolongado tiempo de procesamiento tiene tiempo de formarse una capa de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u otro compuesto de Cr perjudicial.

30 En el documento de la técnica anterior de Fauchais P y col.: "Key challenges and opportunities in solution and suspension plasma spraying" se presenta un procedimiento de suspensión de HVOF y pulverización de plasma precursor en solución, no el procedimiento de precursores de HVOF. La principal diferencia es que el procedimiento de suspensión de HVOF requiere muchas fases de procedimiento que requieren mucho tiempo, es decir, múltiples 35 etapas de calcinación, fases de molienda, mezclado y colmatación, así como optimizar las propiedades de estabilidad de las suspensiones para obtener materia prima óptima para utilizarse en los procedimientos de pulverización.

40 En el documento de la técnica anterior WO2005/091408 A1 se presentan procedimientos de deposición que están basados en serigrafía. Cuando se emplea la serigrafía como procedimiento de deposición, el material de revestimiento debe sintetizarse, en primer lugar, utilizando etapas de procedimiento similares a las suspensiones de fabricación y, cuando se deposita, los revestimientos se tratan siempre térmicamente lo cual da como resultado la formación de una capa de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o similar.

45 En el documento de la técnica anterior WO 2012/143118 A1 se presenta el tratamiento previo de sustrato basado en procedimientos de calentamiento y ataque químico, para obtener una rugosidad de sustrato óptima para proporcionar la adhesión adecuada entre el sustrato y el revestimiento depositado. A diferencia de los procedimientos mencionados en el documento WO 2012/143118 A1 tales como serigrafía, pulverización de polvo en húmedo, pulverización por llama y otras técnicas de pulverización térmica convencionales, los procedimientos de tratamiento previo no son necesarios en los procedimientos de pulverización de precursores de HVOF de acuerdo con la presente invención.

#### Breve descripción de la invención

50 El objeto de la invención es conseguir una disposición de protección avanzada y un procedimiento para formar un revestimiento protector con una microestructura densa o revestimiento con partículas compactadas estrechamente a nanoscala, que son capaces de sinterizarse y densificarse cuando se induce energía (calor) sobre las placas de la estructura de la pila de las pilas para evitar la corrosión y mejorar el tiempo de vida útil, así como la eficacia eléctrica 55 de las pilas. Esto se logra mediante un procedimiento de protección de pilas de óxido sólido, comprendiendo cada pila de óxido sólido al menos dos placas de estructura de pila fabricadas con metal, y los flujos de gas se disponen en la pila mediante las placas de estructura. En este sentido, en el procedimiento de protección se lleva a cabo pulverización térmica para formar una llama térmica a alta temperatura a la cual se suministra precursor líquido para formar compuestos de óxido de metal, comprendiendo dicho precursor líquido iones de metal, que forman el revestimiento deseado con oxígeno, formándose dicho precursor líquido a partir de al menos uno de nitratos de

- metal o acetatos de metal, y a partir de disolvente formado a partir de al menos uno de compuestos orgánicos y agua, disolvente en el que se disuelve al menos uno de nitratos de metal y acetatos de metal, y a partir de compuestos orgánicos que estabilizan el precursor líquido a través de la quelación, dando como resultado una mezcla más homogénea de complejo de metal, y a partir de compuestos orgánicos que son exotérmicos por encima del nivel de umbral de energía característica, y a partir de compuestos orgánicos que forman gases como producto de reacción y, por lo tanto, aumentan adicionalmente la atomización del precursor líquido, y en el procedimiento de protección se forma material de óxido de metal sobre la estructura metálica a partir de precursor líquido que contiene al menos iones de metal y al menos uno de compuestos orgánicos e inorgánicos suministrados a la llama térmica que tiene una velocidad de gas promedio sobre 200 m/s, y en el procedimiento de protección se controla el caudal de al menos combustible, oxígeno y precursor líquido para regular las características térmicas de la pulverización térmica y para mejorar la atomización del precursor, y en el procedimiento de protección se forma un revestimiento sobre las placas de la estructura de la pila, teniendo dicho revestimiento al menos una de una microestructura densa de partículas y partículas compactadas estrechamente a nanoescala, siendo el tamaño de las partículas de 10 nm-varios micrómetros.
- 15 El foco de la invención es también un procedimiento de protección de pilas de óxido sólido, procedimiento en el que se disponen flujos de gas en la pila mediante al menos dos placas de estructura de pila fabricadas con metal. En el procedimiento, se forma material de óxido de metal sobre la estructura metálica a partir de un precursor líquido que contiene al menos iones de metal y al menos uno de compuestos orgánicos e inorgánicos suministrados a la llama térmica, que tiene una velocidad de gas promedio por encima de 200 m/s.
- 20 La invención se basa en la formación de material de óxido de metal sobre estructura metálica a partir de precursor líquido, que contiene al menos iones de metal y al menos uno de compuestos orgánicos e inorgánicos suministrados a la llama térmica.

25 El beneficio de la invención es que la degradación del cátodo puede evitarse exitosamente dando como resultado un mejor factor de marcha del funcionamiento de las pilas de óxido sólido o pilas de electrolizadores. Se puede lograr un tiempo de vida útil más prolongado de las pilas de óxido sólido de este modo haciendo que el funcionamiento de energía del sistema de la pila completa sea mejor y más económico en comparación con las realizaciones de la técnica anterior.

#### **Breve descripción de los dibujos**

- 30 La Figura 1 presenta una estructura de una sola pila de combustible.
- La Figura 2 presenta placas de campo de flujo ejemplares.
- La Figura 3 presenta una estructura de pila de óxido sólido ejemplar de acuerdo con la presente invención.
- La Figura 4 presenta una disposición de protección ejemplar de acuerdo con la presente invención.
- La Figura 5 presenta un listado de etapas de procedimiento ejemplar de acuerdo con la presente invención y la comparación de procedimientos de pulverización térmica convencionales.
- 35 La Figura 6 presenta un ejemplo de revestimiento de acuerdo con la presente invención.

#### **Descripción detallada de la invención**

40 La Figura 2 muestra placas 121a, 121b, 121c de campo de flujo ejemplares de una pila de combustible. Un apilamiento de pilas de combustible completo comprende varias placas 121 colocadas sucesivamente unas sobre otras del modo mostrado. Las placas en esta realización son rectangulares y simétricas. Una estructura 104 de elemento de electrolito que comprende una capa de electrolito entre un electrodo de ánodo y un electrodo de cátodo se coloca entre las placas 121, en general, en el medio de la placa. La estructura 104 de elemento de electrolito puede ser cualquier estructura de elemento de electrolito adecuada y no se describe, por lo tanto, en el presente documento con más detalle. Las placas 121 de campo de flujo y la estructura 104 de elemento de electrolito están selladas con medios 3-6 de sellado. El objetivo de los medios 3-6 de sellado es asegurar que el oxidante y el combustible no se mezclan directamente sin las reacciones de pila de combustible en el interior de la zona electroquímicamente activa, que el combustible y el oxidante no se escapen de las pilas electroquímicas y que las pilas electroquímicas adyacentes no estén en contacto electrónico entre sí, así como que el oxidante y el combustible se suministran a los planos 121 de placa de campo de flujo deseados. Dos placas 121a, 121b, 121c de campo de flujo opuestas y la estructura 104 de elemento de electrolito forman entre ellas una única estructura repetitiva. Una placa 121 de campo de flujo es una placa fina plana fabricada con aleación de metal, material cerámico, material de cerámica metálica u otro material que puede soportar tensiones químicas, térmicas y mecánicas que están presentes en una pila de combustible. De acuerdo con la invención, la placa 121 de campo de flujo comprende orificios de entrada y salida de flujo emplazados en los bordes de la placa 121. En este ejemplo, la placa 121 es rectangular y los orificios de flujo están emplazados sobre bordes 19 ligeramente más cortos. Ambos bordes 19 tienen cuatro orificios, un orificio 7, 11 de entrada de flujo para el gas rico en oxígeno (en la siguiente realización ejemplar: aire), un orificio 10, 14 de salida de flujo para el aire, un orificio 8, 12 de entrada de flujo para el

combustible y un orificio 9, 13 de salida de flujo para el combustible. El gas rico en oxígeno puede ser cualquier gas o mezcla de gas, que comprende una cantidad medible de oxígeno. En ambos bordes 19, los orificios se disponen en una secuencia en la que primero entra aire 7, 11, después entra combustible 8, 12, después sale combustible 9, 13 y después sale aire 10, 14. Las superficies de la primera cara 20 (en la para superior de la superficie de la fig.) y

5 la segunda cara 21 (por debajo de la superficie, no mostrada) alrededor de los bordes de la placa de campo de flujo están conformados para permitir un sellado eficaz y limitan unas superficies 15-18 contorneadas en el medio de la placa de campo de flujo que tiene un contorno específico para guiar el gas combustible y el aire a través de las superficies de los elementos 104 de electrolito. Cabe destacar que los números de referencia 15- 18 que ilustran 10 flechas relacionadas con medios 3-6 de sellado que ilustran rutas del flujo de gas en la figura 1 también se utilizan para hacer referencia a una cara y a una superficie 15-18 contorneada de una placa 121a, 121b, 121c de campo de flujo que está orientada hacia los medios 3-6 de sellado que miran hacia el elemento de sellado o estructura en cuestión.

El número de orificios para disponer los flujos de gas en un apilamiento de pilas de combustible puede variar, así 15 como el modo en el que se disponen los flujos de gas. La idea básica es que los orificios 7-14 en placas 121 de campo de flujo superpuestas se dispongan de modo que sus posiciones coinciden y los orificios en la misma línea formen un canal de distribución de gas a través del apilamiento. Los medios 3-6 de sellado se utilizan para evitar el suministro del combustible y el aire a capas erróneas entre elementos de electrolito y las placas de campo de flujo. Los medios de sellado se disponen alrededor de cada orificio 7-14 en la placa 121 de campo de flujo. La placa 121 de campo de flujo y los elementos 3-6 de sellado se utilizan para formar conductos (es decir, canales) que van a través de la totalidad del apilamiento de pilas de combustible. Los orificios en las placas de campo de flujo están 20 superpuestos para formar tal conducto.

Las direcciones de flujo del combustible y del gas rico en oxígeno en el elemento de electrolito comparadas entre sí 25 pueden estar dispuestas en la denominada disposición de flujo paralelo donde ambos flujos de gas tienen esencialmente la misma dirección o en la denominada disposición de flujo a contracorriente donde las direcciones de flujo de gas difieren entre sí esencialmente en 180°.

En la figura 3 se presenta una disposición de contacto preferente de estructura de pila de óxido sólido de acuerdo 30 con la presente invención. La pila de óxido sólido puede ser, por ejemplo, una pila de combustible o una pila de electrolizador. La estructura de la pila de óxido sólido es plana en las realizaciones preferentes de acuerdo con la presente invención, aunque la invención también se puede utilizar en otro tipo de estructura de pilas de óxido sólido.

35 El grosor del ánodo es normalmente de 200 micrómetros o más, el grosor del electrolito es normalmente de 1-10 micrómetros y el grosor del cátodo es normalmente de 30-100 micrómetros en una estructura de pila de óxido sólido soportada por ánodo. El grosor del ánodo es normalmente de 30 micrómetros o más, el grosor del electrolito es normalmente de 30 micrómetro o más y el grosor del cátodo es normalmente de 30-100 micrómetros en estructura de pilas de óxido sólido soportada por electrolito. Cada pila de óxido sólido comprende al menos dos placas 121 de campo de flujo para disponer flujos de gas en la pila y una estructura 130 de electrodo activo, que se presenta en más detalle en la figura 1 que comprende un lado de ánodo 100, un lado de cátodo 102 y un elemento de electrolito 104 entre el lado de ánodo y el lado de cátodo. La disposición de contacto comprende una estructura 128 de junta 40 para realizar funciones de sellado en la pila de óxido sólido y una estructura 132 de contacto que se emplaza entre las placas 121 de campo de flujo y la estructura 130 de electrodo activo. El material de contacto puede estar fabricado con material eléctricamente conductor, tal como metal o cerámica. La estructura de contacto 132 está al menos parcialmente adaptada por una estructura permeable al gas de acuerdo con estructuras de las placas 121 de campo de flujo y de acuerdo con la estructura de la estructura 130 de electrodo activo. En realizaciones preferentes de acuerdo con la presente invención, la estructura 132 de contacto es plana y laminada, aunque también se pueden utilizar otras formas.

45 De acuerdo con la presente invención, el apilamiento de pilas de combustible o de electrolizadores comprende al menos una única estructura repetitiva. Una única estructura repetitiva comprende al menos una estructura de elemento de electrolito electroquímicamente activa que incluye el lado del combustible, el electrolito entre ellos, y el lado rico en oxígeno, colocado entre al menos dos placas de campo de flujo el otro gas rico en oxígeno de distribución en el lado rico en oxígeno de la estructura de elemento de electrolito y el otro gas de combustible de distribución en el lado de combustible del elemento de electrolito y al menos un medio de sellado que sella la atmósfera de gas en su recinto previsto. La placa de campo de flujo tiene al menos una abertura de entrada para el gas de combustible y/o el gas rico en oxígeno y al menos una abertura de salida para gas de combustible y/o gas rico en oxígeno usado.

55 Los procedimientos de fabricación preferentes para la formación de la superficie contorneada (como ejemplo: corrugada) son procedimientos que utilizan deformación plástica tal como estampación, presión y similares, en los que la forma del material se cambia, pero no se añade ni retira material, o procedimientos en los que se añade material tal como soldadura o se retira tal como ataque químico. Se pueden utilizar otros procedimientos de fabricación si el material de campo de flujo es quebradizo tales como extrusión, colada, impresión, moldeado y similares. Los orificios para el combustible y el aire pueden producirse normalmente en una misma etapa de fabricación.

60 Cada placa 121 de campo de flujo se puede hacer similar en la estructura de ensamblaje de apilamiento, de este

modo, solo es necesario un tipo de placa para producir un apilamiento de pilas de combustible que tiene la cantidad deseada de estructuras 104 de elemento de electrolito repetitivas. Esto simplifica la estructura y facilita la fabricación de las pilas de combustible.

5 En los sistemas de pilas de combustible y de electrolizador una de las funciones de diseño más importantes es maximizar la eficacia de la producción de electricidad. Esto se ve afectado considerablemente, por un lado, por la propia eficacia interna de la pila de combustible/electrolizador, pero también considerablemente por la energía necesaria para suministrar los gases. Por otro lado, es un requisito para el sistema de canales de flujo transferir electrones generados y requeridos de un electrodo a otro. De este modo, es necesario fabricar el material del sistema de canales de flujo con material que conduzca bien la electricidad. Además, es necesario disponer la captación de electrodos desde el electrodo hasta la estructura de las placas de interconexión de un modo que la parte de pérdida óhmica se mantenga lo más pequeña posible en la zona del electrodo activo. La parte de pérdida en la captación de corriente de la zona activa se define por la conductividad del material de la zona activa, el grosor del material, así como la distancia que viaja un electrón cuando o bien se transfiere de una placa de canales de flujo sobre la superficie del electrodo activo y desde aquí al lugar de reacción, o bien respectivamente a la inversa. Una 10 zona de captación de corriente dentro de la placa de canales de flujo sobre la parte superior de la zona activa que sea demasiado grande no es, de nuevo, deseable, puesto que de este modo el acceso para los gases a la superficie de reacción se ve obstaculizado. Es posible encontrar un parámetro óptimo para el tamaño de la superficie de contacto entre la placa de canales de flujo y el electrodo activo, cuando se realiza el suministro de gases a la superficie de reacción, así como el desplazamiento de electrones se optimizan y el rendimiento y eficacia de la pila 15 de combustible/electrolizado se pueden optimizar de este modo.

20

Las placas 121 de campo de flujo, es decir, las placas de canales de flujo y la estructura de placas de interconexión se fabrican, en general, con acero, debido a su suficiente conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión, coeficiente de expansión térmica similar al de la unidad de la pila y buenas propiedades de formabilidad. Cuando se 25 conforma la placa de acero, el material se estira y, de este modo, disminuye en los emplazamientos de las zonas conformadas. Cada material tiene su propio máximo característico para las propiedades de conformación y si este se supera, se forman rupturas y cavidades en el material. Además, la conformación excesiva del material puede disminuir el material de base de forma excesiva aumentando la corrosión del material y reduciendo la vida de la pila de combustible/electrolizador. Por lo tanto, en la conformación de material se aspira a formas suaves y 30 redondeadas. Debido a la conformación de conjuntos de límites en el diseño del canal, o bien la superficie de contacto o bien la altura del canal a menudo se mantiene demasiado pequeña aumenta, de este modo, las pérdidas óhmicas internas y/o las pérdidas de presión de flujo del apilamiento de pilas.

En las disposiciones preferentes de acuerdo con la presente invención, la estructura 132 de contacto está emplazada entre las placas 121 de campo de flujo y el lado de cátodo 102 de la estructura 130 de electrodo activo, pero también se pueden utilizar otros emplazamientos en otras realizaciones de la invención.

35 La estructura 132 de contacto de acuerdo con la realización preferente de la presente invención está adaptada por una estructura permeable al gas utilizando al menos una de las siguientes características: forma de los orificios, tamaño de los orificios, distancia entre los orificios, porosidad de la estructura 132 y tortuosidad de la estructura 132. La estructura 132 de contacto puede comprender, por ejemplo, orificios rectangulares, que pueden extenderse a dos canales de gas adyacentes para mejorar las características de distribución de gas, por ejemplo, compensando las 40 diferencias entre los flujos de gas de dichos dos flujos de gas adyacentes. La distribución de gas desde los canales 136 de flujo de gas hasta la estructura 130 de electrodo activo puede mejorarse aumentando el tamaño de los orificios y minimizando la distancia entre dos orificios adyacentes. La conductividad eléctrica, las características de transferencia térmica y soporte mecánico de la estructura puede mejorarse, por otro lado, aumentando la distancia entre los dos orificios adyacentes y minimizando el tamaño de los orificios.

45 El material de la estructura 132 de contacto comprende, por ejemplo, metal revestido de forma protectora o estructura sinterizada de cerámica permeable a gas eléctricamente conductor entre las placas 121 de campo de flujo y la estructura 130 de electrodo activo para evitar la evaporación de especies que contienen cromo. El grosor de la estructura 132 de contacto puede optimizarse de acuerdo con al menos una de las siguientes características: 50 características de transferencia térmica, características eléctricas de la disposición de contacto y características de distribución de gas. El grosor de la estructura 128 de junta puede adaptarse de acuerdo con el grosor de la estructura 132 de contacto permitiendo más variaciones de tolerancia con respecto al grosor de las pilas de óxido sólido. La estructura 132 de contacto puede realizarse y procesarse mediante diversos procedimientos de fabricación tales como, por ejemplo: perforación, troquelado, ataque químico, moldeado, ruleteado de una estructura neta, una estructura sinterizada porosa y/o una malla expandida para formar la estructura 132 de contacto 55 permeable al gas. Perforación se refiere a cortar filas y columnas de pequeños orificios. Troquelado se refiere a un procedimiento de uso de un troquel para cizallar mallas de materiales de baja resistencia, es decir, con punzonadora o sacabocados. Malla expandida se refiere a la producción de metal expandido, una lámina o placa, cortando y estirando simultáneamente. Ruleteado se refiere a conseguir pequeños cortes horizontales y verticales en el material de estructura de contacto.

60 El rendimiento de los revestimientos protectores en interconexiones de SOFC está fuertemente vinculado a la composición química y microestructura de los revestimientos depositados. Puesto que la degradación del cátodo es

una consecuencia de las reacciones entre los materiales del cátodo y el óxido de Cr volátil y oxihidróxidos, es decir, CrO<sub>3</sub>, CrO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> y CrO<sub>2</sub>(OH), que se transportan a través de la fase de gas, o mediante migración, en el límite de fase triple (TPB), estos revestimientos deben tener una microestructura densa. Un revestimiento protector que tenga una microestructura densa resulta esencial, por ejemplo, en entornos hostiles (alta humedad y temperatura operativa) para disminuir el crecimiento de escamas de óxido rico en Cr, lo cual puede llevar a una oxidación galopante incontrolada y/o aumentar la resistencia óhmica de los sistemas de revestimiento de sustratos.

Aunque se pueden fabricar revestimientos protectores de diversos modos, los procedimientos de pulverización térmica de precursor en solución (SPTS) y, especialmente, el procedimiento de pulverización por llama de precursor en solución de alta velocidad (HVSPFS) muestra el mayor potencial en el campo de la tecnología de revestimientos.

La técnica de deposición de pulverización por llama de precursor en solución de alta velocidad (HVSPFS) puede clasificarse bajo los procedimientos de pulverización térmica de precursor en solución (SPTS), representa una técnica de deposición novedosa en el campo de pulverización térmica y obtiene la escalabilidad similar para la producción a escala industrial que las técnicas de pulverización térmica convencionales. Los revestimientos de espinela con propiedades ventajosas para las interconexiones de SOFC se obtienen utilizando el procedimiento de pulverización por llama de precursor en solución de alta velocidad (HVSPFS). La clara ventaja de los procedimientos de pulverización térmica de precursor en solución es la longitud total de la cadena de producción para obtener revestimientos pulverizados de este modo. Puesto que la síntesis de materiales y la formación de partículas tiene lugar durante el procedimiento 152 de pulverización cuando se suministra en la llama térmica, no existe necesidad de síntesis de materiales por separado, fases de procedimiento de preparación de polvo o pasta como en los procedimientos de pulverización térmica convencionales o en los procedimientos de cerámica en húmedo convencionales tales como serigrafía, revestimiento por inmersión, pintura por pasta en suspensión o procedimientos similares como se muestra en la Fig. 5. Estas fases requieren tiempo (costes de trabajo y almacenamiento) y energía (electricidad) lo que lleva, inevitablemente, a un aumento en los costes de producción. Además, se demostró que los revestimientos podrían producirse utilizando materias primas relativamente baratas, por ejemplo, nitratos de metal o acetatos de metal.

En la figura 5 se presenta un esquema ejemplar que muestra que el procedimiento de acuerdo con la presente invención tiene sustancialmente menos fases de procedimiento que los procedimientos de revestimientos convencionales, tales como procedimientos de cerámica en húmedo o procedimientos de pulverización térmica de polvos en seco. La principal diferencia del procedimiento de acuerdo con la presente invención en comparación con procedimientos de pulverización de polvos en seco convencionales es que, la síntesis de materiales por separado, así como las fases de preparación de polvo ya no son necesarias y, por lo tanto, se requieren menos etapas de procedimiento para obtener revestimientos pulverizados de este modo.

Estos revestimientos de pulverización térmica de precursor en solución (SPTS) pulverizados de este modo tienen estructuras de revestimiento a nanoscala lo que significa que los revestimientos están formados de partículas sólidas con un intervalo de tamaño de 10 nm hasta varios micrómetros, o sólidos sobre el sustrato a través de condensación debido al gradiente térmico. En la pulverización por llama del precursor en solución de alta velocidad (HVSPFS), los revestimientos se forman principalmente de partículas con el intervalo de tamaño de 10 a 500 nm, debido a la atomización de gotas eficaz durante el procedimiento de pulverización, cuando se suministra a la llama 152 térmica de alta velocidad y alta temperatura. Sin embargo, algunas partículas micrométricas también se forman con una morfología de partícula similar que en los procedimientos de pulverización térmica convencionales. Las partículas submicrométricas tienen características policristalinas, mientras que las nanopartículas tenían una estructura de cristal más única con granos equiaxiales finos. Una rápida velocidad de enfriamiento de pequeños impactos induce una situación en la que la nucleación homogénea es competitiva o predominante frente a la nucleación heterogénea.

La formación de partículas a nanoscala es una consecuencia de la buena atomización y evaporación del precursor cuando se inyecta en la llama térmica de alta velocidad. Las partículas se forman a través de la ruta de conversión de líquido-a-sólido y gas-a-sólido. Como resultado, los revestimientos pulverizados de este modo tienen una microestructura densa, lo que resulta favorable para evitar el transporte de Cr y para permitir buenas propiedades eléctricas. La microestructura densa es una consecuencia de la elevada energía cinética de la llama térmica, lo que permite una alta velocidad de deposición y una estructura estrechamente compactada de las partículas pequeñas. Puesto que puede esperarse que la masa de las partículas a escala sub- y nanométrica sea insignificante, la velocidad de vuelo de las partículas puede estar cerca de la velocidad de la llama térmica.

En la figura 4 se presenta una disposición de protección ejemplar de pilas de óxido sólido de acuerdo con la presente invención. La pila de óxido sólido puede ser, por ejemplo, una pila de combustible o una pila de electrolizador. Cada pila de óxido sólido comprende al menos dos placas 121 de estructura de pila fabricadas con metal para disponer flujos de gas en la pila y una estructura 130 de electrodo activo, que comprende un lado de ánodo 100, un lado de cátodo 102 y un elemento 104 de electrolito entre el lado de ánodo y el lado de cátodo. La disposición de protección comprende medios 152 para formar material de óxido de metal sobre la estructura 160 metálica a partir de precursor líquido que contiene al menos iones de metal y compuestos orgánicos e inorgánicos o ambos se suministran en la llama térmica de alta velocidad que tiene una velocidad de partícula promedio sobre 200 m/s. Los medios 152 pueden utilizarse para formar revestimiento de óxido de metal, por ejemplo, sobre las placas 121 de estructura de pila. El revestimiento formado sobre las placas 121 de estructura de pila tiene preferentemente

un grosor inferior a 25  $\mu\text{m}$ . Las placas 121 de estructura de pila pueden ser, por ejemplo, placas de campo de flujo de campo, placas separadoras, placas de interconexión, placas interconectoras, placas bipolares, placas colectoras de corriente, etc.

En una realización ejemplar, la disposición de protección comprende medios 152 de pulverización para formar una llama térmica a alta temperatura a la cual se suministra precursor líquido para formar compuestos de óxido de metal. Dicho precursor líquido comprende iones de metal, que forman el revestimiento 160 deseado con oxígeno. El precursor líquido se forma a partir de al menos uno de nitratos de metal (nitratos de manganeso, nitratos de cobalto, nitratos de hierro, etc.) y acetatos de metal (por ejemplo, acetatos de manganeso, acetato de cobalto, acetato de hierro, etc.) y de disolvente formado al menos uno de compuestos orgánicos (etanol, isopropanol), etc.) y agua en la que se disuelve disolvente al menos uno de nitratos de metal y acetatos de metal, y de compuestos orgánicos que estabilizan el precursor líquido a través de la quelación, dando como resultado una mezcla más homogénea de complejo de metal (por ejemplo, ácido cítrico, glicina, carbamida, alcohol polivinílico, etc.). El precursor líquido se forma adicionalmente a partir de compuestos orgánicos que son exotérmicos por encima del nivel de umbral característico (por ejemplo, ácido cítrico, glicina, carbamida, alcohol polivinílico, etanol, isopropanol), y de compuestos orgánicos que forman gases como producto de reacción (por ejemplo, ácido cítrico, glicina, carbamida, alcohol polivinílico, etanol, isopropanol) y, por lo tanto, aumentan adicionalmente la atomización del precursor líquido. En la figura 6 se presenta un revestimiento 160 ejemplar sobre el sustrato 121, 132 metálico.

En una realización de acuerdo con la presente invención, la disposición de protección puede comprender medios 151 para controlar la fracción de un precursor orgánico o inorgánico, por ejemplo, de modo que la concentración catiónica total de precursores que forman el material de óxido de metal sea de entre 1...4,5 mol/l y los compuestos orgánicos regulen las características térmicas y físicas del procedimiento de pulverización térmica y mejoren la atomización del precursor líquido. Los compuestos orgánicos pueden ser, por ejemplo, ácido cítrico, glicina, carbamida, etc. Dichas características térmicas y físicas son, por ejemplo, atomización, evaporación, descomposición térmica, síntesis de materiales y fusión. La disposición de protección puede comprender adicionalmente medios 151 para controlar la fracción de al menos uno de agua, nitratos de metal, acetatos de metal, compuestos orgánicos o inorgánicos y disolvente a base de alcohol (por ejemplo, etanol, isopropanol, etc.) o mezcla de diversos disolventes (de un modo que la concentración de alcohol puede variar entre 0...35 % en vol.) en forma líquida, para regular las características térmicas y físicas del procedimiento de pulverización térmica y mejorar la atomización del precursor líquido. Los medios 150 también pueden utilizarse en una realización preferente para formar material que contiene al menos agua, nitratos de metal, acetatos de metal, aditivos orgánicos o inorgánicos y en forma líquida para mejorar las características exotérmicas del material de revestimiento.

En realizaciones de acuerdo con la presente invención una llama térmica a alta temperatura y alta velocidad se puede lograr, por ejemplo, combustionando hidrocarburos bien propano, propileno, hidrógeno, etileno, acetileno, queroseno o bien una mezcla de hidrocarburos con oxígeno. Además, en alguna realización, dicha llama puede formarse formando un penacho de plasma utilizando uno o dos gases de átomos, por ejemplo, argón, helio, hidrógeno o mezclas de gas ternario. En una disposición de protección preferente de acuerdo con la presente invención, el medio 152 de pulverización térmica para formar llama térmica de alta temperatura y alta velocidad utilizando hidrocarburos como combustible (por ejemplo, propano) y aditivos orgánicos y/o inorgánicos o mezcla de aditivos tales como ácido cítrico, glicina, carbamida, alcohol polivinílico, etc.

La disposición de protección ejemplar presentada de la figura 4 comprende también una unidad 154b de control y de suministro de precursor, que puede ser, por ejemplo, de base neumática (vasija presurizada) y/o de base mecánica (bomba peristáltica o similar) para controlar la tasa de suministro y velocidad de suministro del precursor y la formación de material de acuerdo con la invención. La disposición también comprende válvulas 155 para regular el agua y otros flujos de sustancias al medio 150 para formar material para el procedimiento de pulverización térmica.

En las realizaciones de acuerdo con la presente invención, se pueden utilizar como técnicas de pulverización térmica, por ejemplo, pulverización por plasma atmosférico (APS), pulverización por plasma de atmósfera controlada, pulverización por plasma al vacío (VPS), pulverización por plasma de en suspensión (SPS), pulverización por plasma de precursor en solución (SPPS), pulverización por llama (FS), pulverización por llama líquida (LFS), oxi-combustible de alta velocidad (HVOF), pulverización por llama de alta velocidad (HVFS), pulverización de oxi-combustible de alta velocidad en suspensión (S-HVOF), pulverización por llama de precursor en solución de alta velocidad (HVSPFS), pulverización de aire-combustible de alta velocidad (HVAF) y procedimientos de pulverización térmica de precursor en solución (SPTS).

El mayor potencial para revestimientos protectores son material cerámico con la fórmula genérica de espinela  $(\text{A},\text{B})_3\text{O}_4$ , en la que A y B son cationes metálicos. El reciente interés en el uso de SOFC se centra en espinelas a base de  $\text{Mn}_{2-x}\text{CO}_{1+x}\text{O}_4$  b (en las que  $x=0...1$ ), ya que estos materiales obtienen buenas propiedades de barrera para Cr frente a la migración de especies de Cr y la formación de espinelas más estables químicamente  $(\text{Mn},\text{Co},\text{Cr})_3\text{O}_4$ . Las espinelas de Mn-Co-O tienen estructuras cristalinas cúbicas y tetragonales cuando el factor x estequiométrico es entre 0,3-0,9 en el sistema de  $\text{Mn}_{2-x}\text{CO}_{1+x}\text{O}_4$ . Las espinelas de  $\text{Mn}_{2-x}\text{CO}_{1+x}\text{O}_4$  tienen propiedades eléctricas aceptables con conductividades eléctricas que varían de 15..68 s/cm en un intervalo de temperatura de 700...800 °C, en términos de composición química. El dopado con hierro en pequeña cantidad, obteniendo  $\text{MnCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ , potencia lo más probablemente la conducción electrónica. El dopado provoca la formación de la distribución

de cationes de  $(Co^{2+}\cdot Mn^{2+}\cdot Fe^{3+})(Co^{2+}\cdot Co^{3+}\cdot Mn^{3+}\cdot Mn^{4+}\cdot Fe^{2+}\cdot Fe^{3+})_2O_4$  en el sistema de espinela, ya que los cationes de Co tienen una tendencia más fuerte a ocupar sitios tetraédricos en comparación con los cationes de Mn, y los cationes de Fe tienen una tendencia inferior a ocupar sitios tetraédricos que los cationes de Co y Mn. Debido a la presencia de estados de valencia mezclados en sitios octaédricos en el sistema de espinela de  $(A,B)_3O_4$ , la energía de activación ( $E_a$ ) de  $MnCo_{1,9}Fe_{0,1}O_4$  es de 0,38 eV, es decir, inferior a la  $E_a$  de  $MnCo_2O_4$ , que es de 0,44 eV. Como resultado, se pueden obtener conductividades electrónicas de 38...72 s/cm para  $MnCo_{1,8}Fe_{0,15}O_4$  a 800 °C en aire. Varias otras espinelas, tales como  $CuFe_2O_4$ ,  $CuMn_2O_4$  suscitan también gran interés, obteniendo altas conductividades eléctricas.

5 De este modo, aunque se han mostrado, descrito y señalado características novedosas fundamentales de la invención como aplicadas a una realización preferida de la misma, se entenderá que los expertos en la materia pueden hacer diversas omisiones y sustituciones y cambios en la forma y los detalles de la invención dentro del alcance de la invención tal como se define por las reivindicaciones. Por ejemplo, se ha previsto expresamente que todas las combinaciones de aquellos elementos que realizan sustancialmente los mismos resultados estén dentro del alcance de la invención. Las sustituciones de elementos de una realización descrita a otra también están 10 totalmente previstas y contempladas. También se ha de entender que los dibujos no están necesariamente dibujados a escala, sino que son de naturaleza meramente conceptual. Es la intención, por lo tanto, estar limitada 15 solo como se indica por el alcance de las reivindicaciones adjuntadas al presente documento.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de protección de pilas de óxido sólido, procedimiento en el que se disponen flujos de gas en la pila por al menos dos placas (121, 132) de estructura de pila fabricadas de metal, **caracterizado porque** en el procedimiento se forma una llama térmica a alta temperatura a la que se suministra precursor líquido para formar compuestos de óxido de metal, comprendiendo dicho precursor líquido iones de metal, que forman el revestimiento deseado con oxígeno, dicho precursor líquido se forma a partir de al menos uno de nitratos de metal y acetatos de metal, y a partir de disolvente formado de al menos uno de compuestos orgánicos y agua, disolvente en el que se disuelve al menos uno de nitratos de metal y acetatos de metal, y a partir de compuestos orgánicos que estabilizan el precursor líquido a través de quelación, lo que da como resultado una mezcla más homogénea de complejo de metal, y a partir de compuestos orgánicos que son exotérmicos por encima del nivel de umbral de energía característico, y a partir de compuestos orgánicos que forman gases como producto de reacción y, por lo tanto, aumentan adicionalmente la atomización del precursor líquido, y se forma material (160) de óxido de metal sobre la estructura (121, 132) metálica a partir del precursor líquido que contiene al menos iones de metal y al menos uno de compuestos orgánicos e inorgánicos suministrados a la llama térmica que tiene una velocidad de gas promedio por encima de 200 m/s, y en el procedimiento se controla el caudal de al menos combustible, oxígeno y precursor líquido para regular las características térmicas de la pulverización térmica y para mejorar la atomización del precursor.
- 5
2. Procedimiento de protección de pilas de óxido sólido de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el procedimiento se forma un revestimiento (160) de óxido de metal sobre las placas (121, 132) de estructura de pila.
- 10
3. Procedimiento de protección de pilas de óxido sólido de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** en el procedimiento se forma un revestimiento que tiene un grosor inferior a 25 µm sobre las placas (121, 132) de estructura de pila.
- 15
4. Procedimiento de protección de pilas de óxido sólido de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el procedimiento se forma una llama térmica a alta temperatura utilizando como combustible para la pulverización térmica un compuesto que contiene al menos uno de hidrocarburos y gas formador de plasma.
- 20
5. Procedimiento de protección de pilas de óxido sólido de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el procedimiento se controla una fracción de al menos uno de agua, nitratos de metal, acetatos de metal, compuestos orgánicos y disolvente en forma líquida para regular las características térmicas de la pulverización térmica y para mejorar la atomización de precursor.
- 25

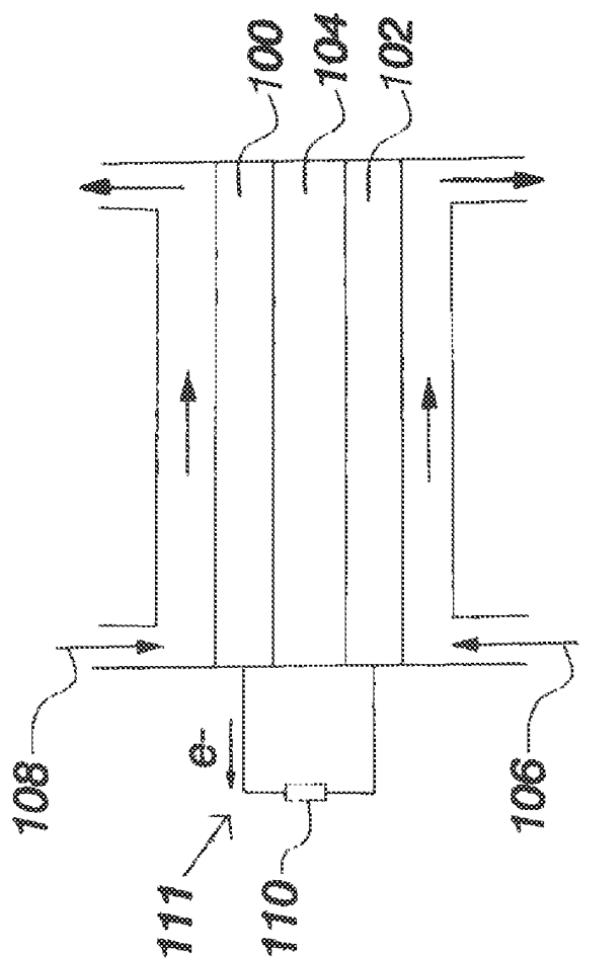
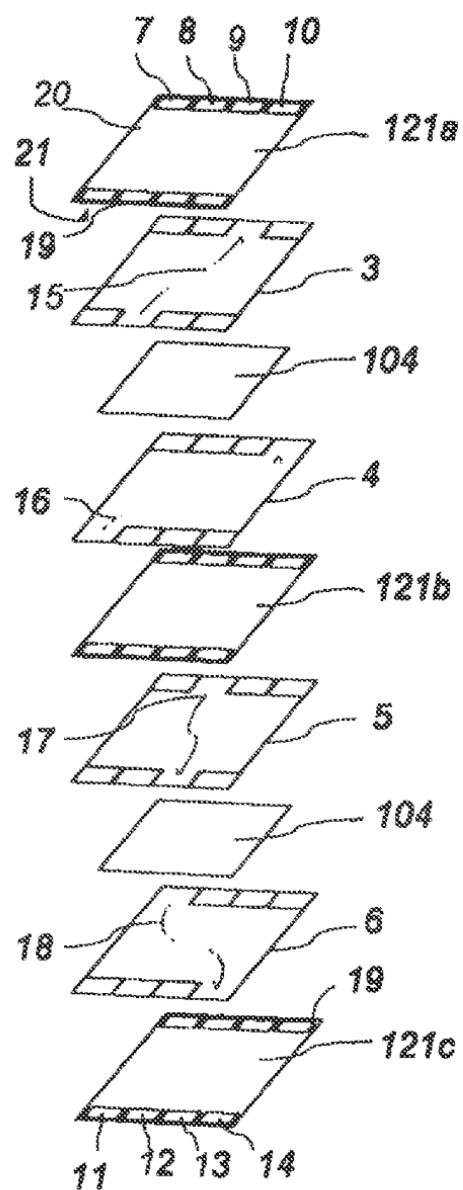


Fig. 1



*Fig. 2*

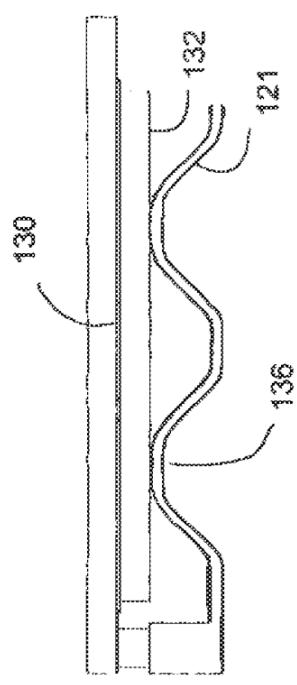


Fig. 3B

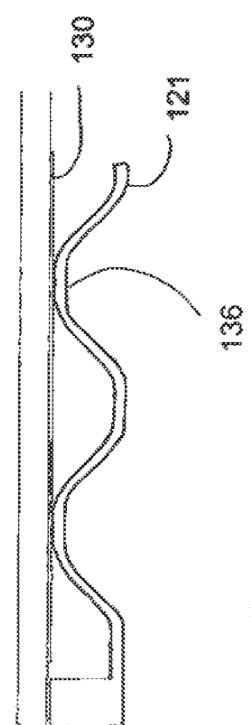


Fig. 3A

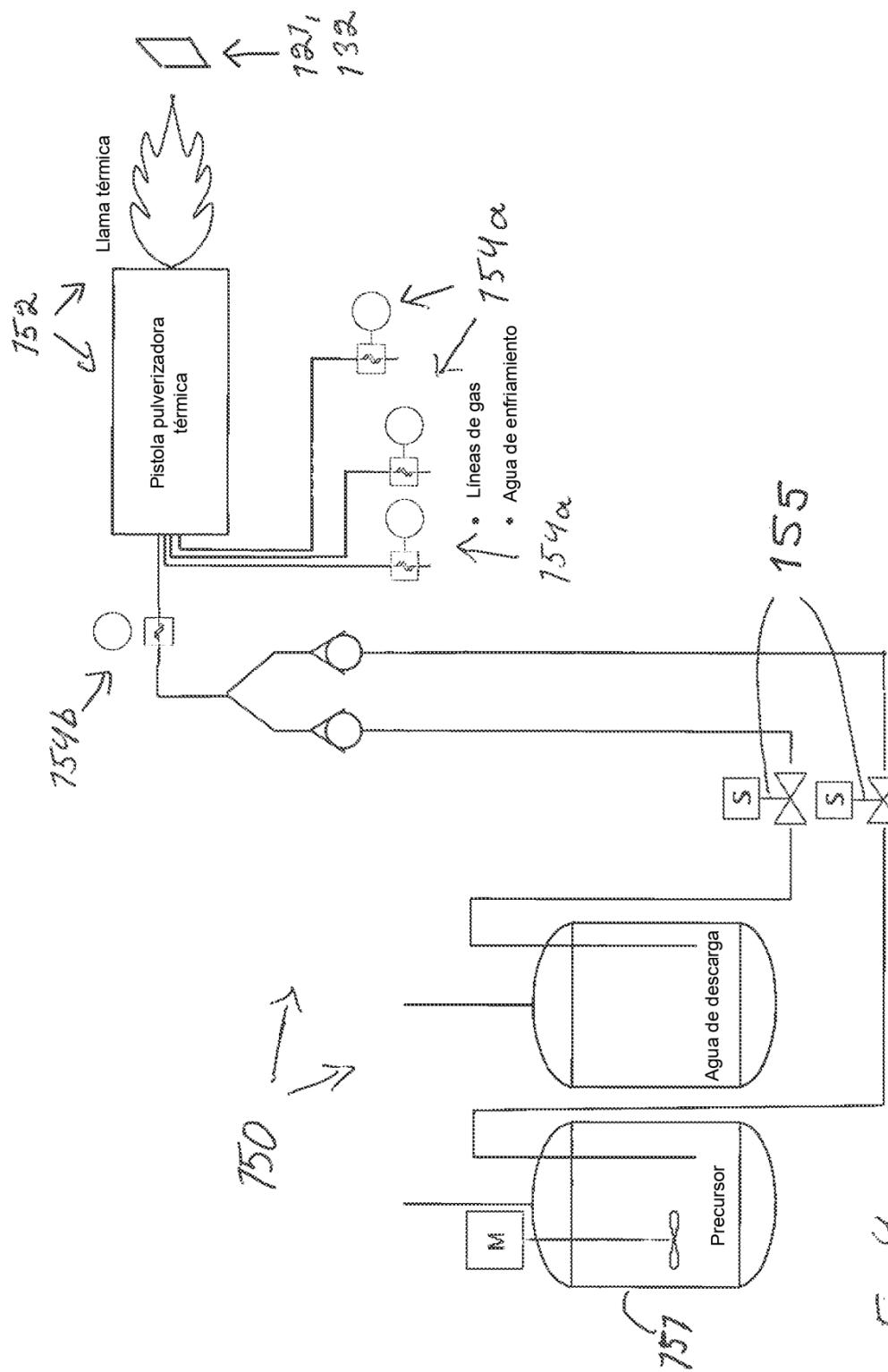


Fig. 4

Descripción del procedimiento	Pulverización térmica convencional (polvo en seco)		Pulverización térmica en suspensión (partículas de disolvente y sólidas)		Pulverización térmica de precursor en solución (solución que contiene sales metálicas)	
	Síntesis en estado sólido	Síntesis en estado líquido	Síntesis en estado sólido	Síntesis en estado líquido	Síntesis en estado líquido	
Precursos de mezclado o dilución	X	X		X	X	
Calcinación		X			X	
Molienda*	X	X		X	X	
Sinterización* (síntesis de material)	X	X		X	X	
Molienda	X	X		X	X	
Colmatación	X	X		X	X	
Secado por pulverización (formación de partículas)	X	X				
Sinterización	X	X				
Pulverización térmica (fusión)	X	X		X		X**

\* Las etapas del procedimiento se repiten hasta que se consigue una composición de polvos homogénea

\*\* Formación de gotas, síntesis de materiales y fusión

Fig. 5

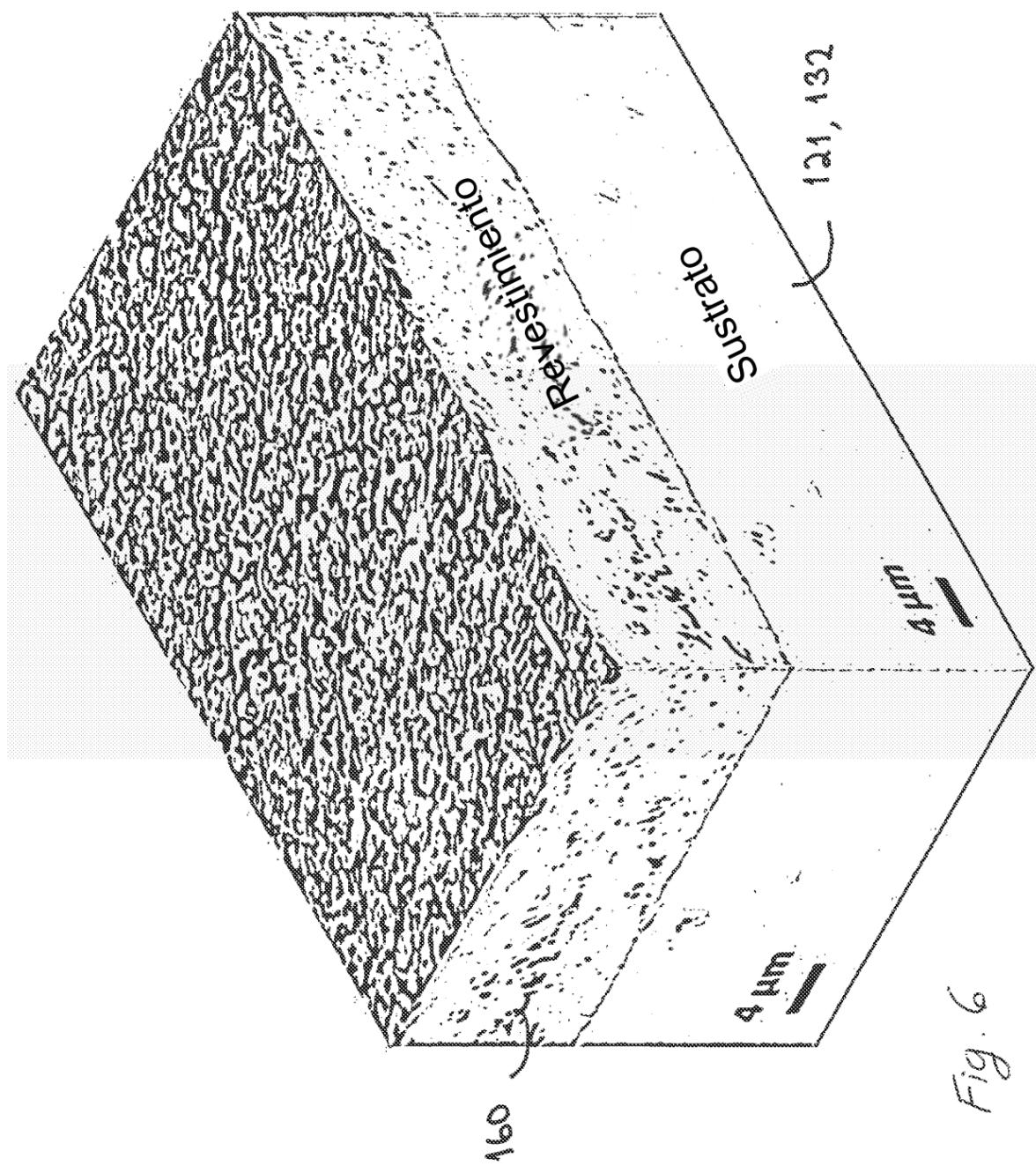


Fig. 6