

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 109**

51 Int. Cl.:

H01M 8/12	(2006.01)
H01M 8/0228	(2006.01)
H01M 8/0245	(2006.01)
H01M 8/1246	(2006.01)
C23C 4/11	(2006.01)
C23C 4/129	(2006.01)
C23C 4/134	(2006.01)
C23C 4/10	(2006.01)
H01M 8/124	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.09.2015 PCT/FI2015/050608**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.03.2017 WO17046441**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2015 E 15774645 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 3350862**

54 Título: **Disposición de protección para placas de estructura de células 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:
16.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PURANEN, JOUNI y
NOPONEN, MATTI**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 767 109 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 células 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 cuanto a, por ejemplo, la disponibilidad y la bondad con el medio ambiente. En lo que respecta al medio ambiente, especialmente el petróleo y el carbón causan contaminación cuando se queman. El problema con la energía nuclear es, al menos, el almacenamiento de combustible usado.
- 10 Especialmente debido a los problemas medioambientales, se han desarrollado nuevas fuentes de energía, más respetuosas con el medio ambiente y, por ejemplo, que tienen una mejor eficiencia que las fuentes de energía mencionadas anteriormente. Las pilas de combustible, por medio de las cuales la energía del combustible, por ejemplo, el biogás, se convierte directamente en electricidad a través de una reacción química en un procedimiento ecológico y los electrolizadores, en los que la electricidad se convierte en combustible, son prometedores
- 15 dispositivos de conversión de energía en el futuro.

Los procedimientos de producción de energía renovable tales como la energía fotovoltaica y eólica se enfrentan a problemas en las variaciones de producción estacionales ya que su producción de electricidad está limitada por los efectos ambientales. En el caso de sobreproducción, se sugiere que la producción de hidrógeno a través de la electrólisis del agua sea una de las opciones futuras de almacenamiento de energía. Además, una célula de electrólisis también se puede utilizar para producir gas metano de alta calidad a partir de almacenes de biogás renovables.

20

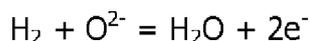
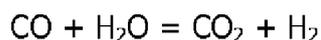
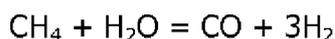
Estado de la técnica

La pila de combustible, como se presenta en la Fig. 1, comprende un lado 100 de ánodo y un lado 102 cátodo y un material 104 de electrolito entre ellos. En las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC), el oxígeno 106 se alimenta al lado 102 de cátodo y se reduce a iones de oxígeno negativos. El ion negativo de oxígeno pasa a través del material 104 de electrolito al lado 100 de ánodo donde reacciona con el combustible 108 produciendo electrones, agua y también típicamente dióxido de carbono (CO₂). El ánodo 100 y el cátodo 102 están conectados a través de un circuito 111 eléctrico externo que comprende una carga 110 para que la pila de combustible extraiga energía eléctrica junto con el calor fuera del sistema. Las reacciones de las pilas de combustible en el caso del metano, el monóxido de carbono y el combustible de hidrógeno se muestran a continuación:

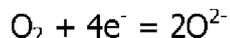
25

30

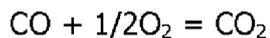
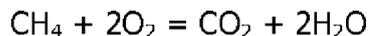
Ánodo:



35 Cátodo:



Reacciones netas:



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

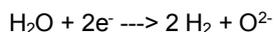
En el modo operativo de electrólisis (células de electrolizadores de óxido sólido (SOEC)) la reacción se invierte, es decir, el calor, así como la energía eléctrica de una fuente 110, se suministran a la célula donde el agua y, a menudo, también el dióxido de carbono se reduce en el lado del cátodo que forma iones de oxígeno, que se mueven a través del material electrolítico hacia el lado del ánodo donde tiene lugar la reacción de oxidación de oxígeno. Es posible usar la misma célula de electrolito sólido en los modos SOFC y SOEC.

45

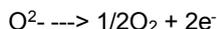
Las células de electrolizadores de óxido sólido operan a temperaturas que permiten que tenga lugar una reacción de electrólisis a alta temperatura, siendo dichas temperaturas típicamente entre 500-1.000 °C, pero incluso temperaturas superiores a 1.000 °C pueden ser útiles. Estas temperaturas de funcionamiento son similares a las condiciones de los SOFC. La reacción de célula neta produce gases de hidrógeno y oxígeno. Las reacciones para un mol de agua se muestran a continuación:

50

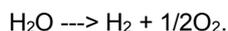
Cátodo:



Ánodo:



5 Reacción neta:



10 En las pilas de combustible de Óxido Sólido (SOFC) y de Electrolizador de Óxido Sólido (SOE) las pilas donde la dirección del flujo del gas del cátodo con respecto al gas del ánodo internamente en cada célula, así como las direcciones del flujo de los gases entre las células adyacentes, son combinados a través de diferentes capas de células de la pila. Además, el gas catódico o el gas anódico o ambos pueden pasar a través de más de una célula antes de que se agote y una pluralidad de corrientes de gas pueden dividirse o fusionarse después de pasar una célula primaria y antes de pasar una célula secundaria. Estas combinaciones sirven para aumentar la densidad de corriente y minimizar los gradientes térmicos a través de las células y toda la pila.

15 Las pilas de SOFC y SOEC comprenden elementos de células apiladas y separadores de manera intercalada, en los que cada elemento de célula está constituido intercalando un electrolito, el lado del ánodo y el lado del cátodo. Los reactivos son guiados por placas de campo de flujo a los electrodos porosos.

20 Una SOFC suministra en funcionamiento normal una tensión de aproximadamente 0.8V. Para aumentar la salida de tensión total, las pilas de combustible generalmente se ensamblan en pilas en los que las pilas de combustible están conectados eléctricamente a través de placas de campo de flujo (también: placas de separación, placas de interconexión, placas interconectoras, placas bipolares, placas de colector de corriente). El nivel de tensión deseado determina la cantidad de células necesarias.

25 Las placas bipolares separan los lados del ánodo y el cátodo de las unidades de células adyacentes y al mismo tiempo permiten la conducción de electrones entre el ánodo y el cátodo. Las interconexiones o placas bipolares normalmente están provistas con una pluralidad de canales para el paso de gas combustible en un lado de una placa de interconexión y gas oxidante en el otro lado. La dirección de flujo del gas combustible se define como la dirección sustancial desde la porción de entrada de combustible a la porción de salida de combustible de una unidad de célula. Del mismo modo, la dirección de flujo del gas oxidante, el gas catódico, se define como la dirección sustancial desde la porción de entrada del cátodo a la porción de salida del cátodo de una unidad de célula.

30 Convencionalmente, las células se apilan una encima de la otra con una superposición completa que da como resultado una pila con, por ejemplo, coflujo que tiene todas las entradas de combustible y oxidante en un lado de la pila y todas las salidas de combustible y oxidante en el lado opuesto. Una característica que afecta las temperaturas de la estructura en funcionamiento es la reforma de vapor del combustible que se alimenta a la célula. La reforma del vapor es una reacción endotérmica y enfría el borde de entrada de combustible de la célula. Debido a la exotermicidad del procedimiento electroquímico, los gases de salida salen a una temperatura más alta que la temperatura de entrada. Cuando las reacciones endotérmicas y exotérmicas se combinan en una pila de SOFC, se genera un gradiente de temperatura significativo a través de la pila. Grandes gradientes térmicos inducen tensiones térmicas en la pila que son altamente indeseables y conllevan una diferencia en la densidad de corriente y la resistencia eléctrica. Por lo tanto, existe el problema de la gestión térmica de una pila SOFC: reducir los gradientes térmicos lo suficiente como para evitar tensiones inaceptables y maximizar la eficiencia eléctrica a través de un perfil de densidad de corriente homogéneo.

45 En las realizaciones de la técnica anterior, a menudo es necesario recubrir protectoramente las placas de campo de flujo para ralentizar la corrosión del metal. En general, existen tres mecanismos principales de corrosión que causan el envejecimiento de las pilas de combustible de óxido sólido y los electrolizadores. El primero es la formación de una capa o capas de óxido que tienen baja conductividad eléctrica sobre la superficie del metal, otro es la sedimentación de compuestos de cromo que se evaporan del metal sobre las superficies activas de la célula unitaria y la reacción con materiales electroquímicamente activos debilitando las propiedades electroquímicas, químicas, de conductividad eléctrica y/o permeabilidad a los gases del material activo, y el último que es el cambio de la composición de metal a granel, ya sea por agotamiento de al menos un compuesto de metal a granel tal como cromo o transferencia hacia adentro de un compuesto que originalmente no estaba presente en el metal a granel tal como níquel del electrodo de combustible o compuestos de la solución de sellado. Las estructuras de óxido se usan generalmente como revestimientos protectores que, por un lado, ralentizan la difusión de oxidantes 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 típicamente significativo dentro de los costes totales de la pila de células y el coste del revestimiento protector está influenciado por un lado por el procedimiento de fabricación utilizado para el revestimiento protector, el material y la superficie por recubrir de manera protectora. Además, no es preferible extender el revestimiento protector conductor de electricidad a las áreas que se utilizan para sellar las pilas de células, ya que el vidrio, los materiales cerámicos o los minerales generalmente utilizados como selladores

5 pueden reaccionar con el revestimiento protector causando efectos de envejecimiento en las estructuras de la pila de células, por ejemplo, debido al aumento de las fugas de gas y/o al aumento de la conductividad eléctrica. Por otro lado, los revestimientos protectores que tienen valores de conductividad eléctrica típicamente bajos, tal como los compuestos de óxido de aluminio, pueden usarse para evitar reacciones químicas entre la estructura de acero y los materiales de sellado, así como para evitar la evaporación de cromo de estas áreas.

10 Las estructuras de interconexión del estado de la técnica se realizan con procedimientos de formación a partir de placas de metal en chapa. La capacidad de formación máxima del metal está limitada por sus propiedades mecánicas y, típicamente, tanto el área del canal como las superficies de contacto no son óptimas como se describió anteriormente. Debido a la limitación asociada a los procedimientos de formación, las estructuras de placas interconectadas causan importantes características de pérdida de presión y/o la superficie de contacto limita la transferencia de electrones en la pila de combustible, causando restricciones a la relación de trabajo de la pila de combustible o la pila de electrolizadores.

15 El rendimiento de los revestimientos protectores en las interconexiones de SOFC está fuertemente relacionado con la composición química y la microestructura de los revestimientos depositados. Dado que la degradación del cátodo es una consecuencia de las reacciones entre los materiales del cátodo y el óxido de Cr y los oxihidróxidos volátiles, es decir, CrO_3 , $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ y $\text{CrO}_2(\text{OH})$, que se transportan a través de la fase gaseosa en el electrodo activo, estos revestimientos deben tener una microestructura densa. Una microestructura densa es esencial en ambientes hostiles (alta humedad y temperatura de operación) con el fin de disminuir el crecimiento de la incrustación de óxido rico en Cr, lo que puede conducir a una oxidación de ruptura descontrolada y/o aumentar la resistencia óhmica de los sistemas de revestimiento de sustrato. La alta presión parcial de H_2O en el lado del ánodo de un SOFC también inhibe el crecimiento de incrustaciones de óxido ricas en Cr con baja conductividad eléctrica. Además, el electrodo anódico puede estar en contacto directo con la estructura de interconexión, lo que en las condiciones de operación típicas de SOFC conduce a la transferencia de níquel a la estructura de acero. Esto eventualmente cambia la estructura de acero ferrítico en una estructura austenítica que tiene por ejemplo mayor coeficiente de expansión térmica, propiedades eléctricas y mecánicas en comparación con la estructura ferrítica.

20 Los revestimientos protectores pueden fabricarse usando diversas técnicas de pulverización térmica. Antes del procedimiento de pulverización, se requieren varias fases de síntesis de material y fabricación de polvo con el fin de formar una materia prima adecuada para el procedimiento de pulverización, que siempre se requiere cuando se emplean técnicas convencionales de pulverización térmica (pulverización de polvo seco). Algunas técnicas de pulverización térmica convencionales comúnmente utilizadas son la pulverización con plasma atmosférico (APS) y la pulverización con oxicomcombustible a alta velocidad (HVOF). En general, las fases de síntesis de material y fabricación de polvo se adaptan específicamente de acuerdo con la materia prima y el equipo de pulverización. Como resultado, se necesitan prácticas de investigación y desarrollo que requieren mucho tiempo con el fin de encontrar las rutas óptimas de procedimiento de material. En segundo lugar, el procedimiento de pulverización necesita ser optimizado para poder fabricar los revestimientos con microestructura favorable.

30 Como los revestimientos utilizados en SOFC y SOEC son relativamente delgados ($<50 \mu\text{m}$), los pasos del procedimiento, descritos anteriormente, deben ser lo más robustos posible con el fin de poder que se pueda minimizar cualquier tipo de variación en el espesor del revestimiento y en la microestructura. El control del procedimiento general se vuelve más desafiante cuando se utilizan procedimientos de pulverización térmica convencionales. Esto se debe a la razón de que el procedimiento de revestimiento total, incluyendo la síntesis de material y de polvo, contienen los múltiples pasos del procedimiento que tienen un gran impacto en la calidad del revestimiento pulverizado. Esto resulta aún más problemático cuando se depositan estructuras de revestimiento de varias capas, por ejemplo, revestimiento protector y capa de contacto, ya que los pasos del procedimiento se multiplican por el número de capas de revestimiento depositadas.

45 Sin embargo, mediante el uso de una nueva técnica de pulverización térmica, es decir, la pulverización térmica precursora de solución (SPTS), donde la materia prima está en forma líquida y no en polvo seco, el número de pasos del procedimiento puede reducirse notablemente. Esto se debe a que el material convencional y la síntesis en polvo por fases ya no son necesarios. Como resultado, cuando el número de pasos del procedimiento disminuye, el procedimiento general se vuelve más robusto y controlable. Además, la deposición del revestimiento se vuelve más rentable, lo que es más favorable cuando se producen revestimientos para pilas de SOFC y SOEC.

50 En el documento de la técnica anterior WO 96/288255 A1 se presentan realizaciones de pirólisis por pulverización, en las que no se utiliza llama térmica en el procedimiento de pulverización. Por lo tanto, en el documento WO 96/288255, el revestimiento de la superficie pulverizada requiere la serie de fases de procesamiento térmico separadas llamadas paso de calcinación y sinterización a $100\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$. Estos pasos del procedimiento requieren un largo tiempo de procesamiento. Otro inconveniente es que, debido al largo tiempo de procesamiento, una capa de CrO_2 tiene suficiente tiempo para formarse. Como la solución se pulveriza sobre un sustrato precalentado, no se puede evitar la formación de grietas debido a la evaporación de compuestos volátiles (disolventes). Como resultado, no se puede lograr la protección adecuada contra la migración de Cr.

Breve descripción de la invención

El objeto de la invención es lograr una disposición y un procedimiento de protección avanzados para formar estructuras de revestimiento multicapa con propiedades de conductividad protectora y altamente eléctrica sobre las placas de estructura de célula de las células en procedimientos de revestimiento al menos parcialmente simultáneos para evitar la corrosión y para mejorar la vida útil y la eficiencia eléctrica de las células. Esto se puede lograr mediante una disposición de protección de células de óxido sólido, donde cada célula de óxido sólido comprende al menos dos placas de estructura de pila de combustible realizadas de metal para disponer los flujos de gas en la célula, y una estructura de electrodo activo, que comprende un lado de ánodo, un lado de cátodo, y un elemento electrolítico entre el lado del ánodo y el lado del cátodo. La disposición de protección comprende medios de pulverización térmica para formar en un primer procedimiento de revestimiento un primer revestimiento de material sobre una estructura metálica a partir del precursor líquido que se forma a partir de al menos una de las sustancias en base a nitratos y acetatos alimentados a la llama térmica y para formar al menos en otro procedimiento de revestimiento al menos en parte simultáneamente con dicho primer procedimiento de revestimiento, al menos otro revestimiento de material sobre revestimiento previamente depositado a partir del precursor líquido que se forma a partir de al menos una de las sustancias en base a nitratos y acetatos alimentados a dicha llama térmica, el precursor de la solución pulverizada térmicamente entra en contacto con capas unidas con revestimiento depositados previamente que están realizados de material con alta conductividad eléctrica, y donde los revestimientos están formados principalmente por partículas con un intervalo de tamaño de 10 a 500 nm, debido a la atomización efectiva de las gotas durante el procedimiento de pulverización.

El foco de la invención es también un procedimiento de protección de células de óxido sólido, en el cual el procedimiento está dispuesto para que el gas fluya en la célula. En el procedimiento se forma en un primer procedimiento de revestimiento, un primer revestimiento de material sobre la estructura metálica del precursor líquido, que se forma a partir de al menos una de las sustancias en base a nitratos y acetatos alimentados a la llama térmica, y en el procedimiento se forma al menos en otro procedimiento de revestimiento al menos en parte simultáneamente con dicho primer procedimiento de revestimiento, al menos otro revestimiento de material sobre revestimiento previamente depositado a partir de precursor líquido, que se forma a partir de al menos una de las sustancias en base a nitratos y acetatos alimentados a dicha llama térmica, y el precursor de la solución pulverizada térmicamente entra en contacto con las capas unidas con revestimiento previamente depositado que están realizadas de material con alta conductividad eléctrica ($> 100 \text{ S cm}^{-1}$), y donde los revestimientos están formados principalmente por partículas con un intervalo de tamaño de 10 a 500 nm, debido a la atomización efectiva de las gotas durante el procedimiento de pulverización.

La invención se basa en formar en un primer procedimiento de revestimiento, un primer revestimiento de material sobre una estructura metálica a partir de un precursor líquido y formar al menos en otro procedimiento de revestimiento, al menos en parte simultáneamente con dicho primer procedimiento de revestimiento, al menos otro revestimiento de material sobre dicha estructura metálica a partir de precursor líquido.

El beneficio de la invención es que se pueden realizar procedimientos de revestimientos simultáneos para formar revestimientos protectores de múltiples capas superpuestas y capas de contacto, mientras que la síntesis del material de los revestimientos tiene lugar en llama térmica. Esto hace que los procedimientos de revestimiento sean más rápidos y más económicos, además de que las propiedades eléctricas pueden mejorarse en comparación con las realizaciones de la técnica anterior.

Breve descripción de los dibujos

Figura 1 presenta una sola estructura de pila de combustible.

Figura 2 presenta placas de campo de flujo ejemplares.

Figura 3 presenta una estructura de célula de óxido sólido ejemplar de acuerdo con la presente invención.

Figura 4 presenta una disposición de protección ejemplar de acuerdo con la presente invención.

Figura 5 presenta un ejemplo de revestimientos superpuestos de acuerdo con la presente invención.

Figura 6 presenta una lista de pasos de procedimiento ejemplar y una comparación para procedimientos convencionales de pulverización térmica.

Descripción detallada de la invención

La Figura 2 muestra placas 121a, 121b, 121c de campo de flujo ejemplares de una pila de combustible. Una pila completa de pilas de combustible comprende varias placas 121 colocadas sucesivamente entre sí de una manera mostrada. 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 anódico y un electrodo catódico se coloca entre las placas 121 generalmente en el medio de la placa. La estructura 104 de elemento de electrolito puede ser cualquier estructura de elemento electrolítico adecuada y, por lo tanto, no se describe en la presente memoria 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 sellamiento. El propósito de los medios 3-6 de sellamiento es asegurar que el oxidante y el

combustible no se mezclen directamente sin las reacciones de la pila de combustible dentro del área electroquímicamente activa, que el combustible y el oxidante no se filtren de las células electroquímicas, que las células electroquímicas adyacentes no están en contacto electrónico entre sí, y que ese oxidante y combustible se suministren 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 sola estructura repetitiva. Una placa 121 de campo de flujo es una placa delgada plana que está realizada de aleación de metal, material cerámico, material cermet u otro material que puede resistir 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 colocados en los bordes de la placa 121. En este ejemplo, la placa 121 es rectangular y los orificios de flujo se colocan en bordes 19 ligeramente más cortos. Ambos bordes 19 tiene cuatro orificios, un orificio 7, 11 de entrada para gas rico en oxígeno (en la siguiente realización ejemplar: aire), un orificio 10, 14 de salida para aire, un orificio 8, 12 de entrada para combustible y un orificio 9, 13 de salida para combustible. El gas rico en oxígeno puede ser cualquier gas o mezcla de gases, que comprende una cantidad medible de oxígeno. En ambos bordes 19, los orificios están dispuestos en una secuencia que tiene primero aire en 7, 11, luego combustible en 8, 12, luego combustible 9, 13 fuera y luego aire 10, 14 fuera. Las superficies de la primera cara 20 (en la superficie superior de la fig.) y la segunda cara 21 (debajo de la superficie, no mostrada) alrededor de los bordes de la placa de campo de flujo están conformadas para permitir un sellado eficiente y limitan las superficies 15-18 contorneadas en el medio de la placa de flujo de campo que tiene un contorno específico para guiar el gas combustible y el aire sobre las superficies de los elementos 104 electrolíticos. Cabe señalar que los números 15-18 de referencia que representan flechas relacionadas con los medios 3-6 de sellado que ilustran las rutas de flujo de gas en la figura 1 también se usan para referirse a una cara y una superficie 15-18 contorneada de una placa 121a, 121b, 121c de campo de flujo que está orientada hacia los medios 3-6 de sellamiento que enfrentan el elemento o estructura de sellado en cuestión.

El número de orificios para organizar los flujos de gas en una pila de pilas de combustible puede variar, así como la forma en que se organizan los flujos de gas. La idea básica es que los orificios 7-14 en las placas 121 de campo de flujo superpuestas están dispuestos de modo que sus posiciones coincidan y los orificios en la misma línea formen un canal de colector de gas a través de la pila. Los medios 3-6 de sellamiento se utilizan para evitar la alimentación del combustible y el aire a las capas incorrectas entre los elementos electrolíticos y las placas de campo de flujo. Los medios de sellado están dispuestos para rodear 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 atraviesan toda la pila de pilas de combustible. Los orificios en las placas de campo de flujo están súper posicionados con el fin de formar dicho conducto.

Las direcciones de flujo de gas rico en combustible y oxígeno en el elemento electrolítico comparadas entre sí se pueden disponer en la denominada disposición de flujo conjunto donde ambos flujos de gas tienen esencialmente la misma dirección o en la llamada disposición de flujo contrario donde las direcciones de flujo de gas difieren unas de otras esencialmente por 180°.

En la figura 3 se presenta una disposición de contacto preferida de estructura de célula de óxido sólido de acuerdo con la presente invención. La célula de óxido sólido puede ser por ejemplo una pila de combustible o una célula de electrolizador. La estructura de la célula de óxido sólido es plana en las realizaciones preferidas de acuerdo con la presente invención, pero la invención también se puede utilizar en otro tipo de estructuras de células de óxido sólido. El espesor del ánodo es típicamente 200 micrómetros o más, el espesor del electrolito es típicamente 1 a 10 micrómetros y el espesor del cátodo es típicamente de 30-100 micrómetros en la estructura de la célula de óxido sólido soportada por el ánodo. El espesor del ánodo es típicamente de 30 micrómetros o más, el espesor del electrolito es típicamente 30 micrómetros o más y el espesor del cátodo es típicamente de 30-100 micrómetros en una estructura de célula de óxido sólido soportada por electrolito. Cada célula de óxido sólido comprende al menos dos placas 121 de campo de flujo para disponer los flujos de gas en la célula, y una estructura 130 de electrodo activo, que se presenta con más detalle en la figura 1 que comprende un lado 100 de ánodo, un lado 102 de cátodo, y un elemento 104 electrolítico entre el lado del ánodo y el lado del cátodo. La disposición de contacto comprende una estructura 128 de junta para realizar funciones de sellado en la célula de óxido sólido y una estructura 132 de contacto que se ubica entre las placas 121 de campo de flujo y la estructura 130 de electrodo activo. El material de contacto puede estar realizado de material conductor de electricidad, tal como metal o cerámica. La estructura 132 de contacto está adaptada al menos en parte por una estructura permeable al gas de acuerdo con las estructuras de las placas 121 de campo de flujo y de acuerdo con la estructura de la estructura 130 de electrodo activo. En realizaciones preferidas de acuerdo con la presente invención, la estructura 132 de contacto es plana y laminar, pero también se pueden utilizar otras formas.

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

Los procedimientos de fabricación preferidos para formar la superficie contorneada (como por ejemplo: corrugada) son procedimientos que usan deformación plástica tal como estampado, prensado y similares, en los que se cambia la forma del material pero no se agrega o elimina material, o procedimientos en los que se agrega material como soldadura o se elimina como grabado. Se pueden utilizar otros procedimientos de fabricación si el material de campo de flujo es frágil, como extrusión, colada, impresión, moldeo y similares. Los orificios para combustible y aire generalmente se pueden realizar en un mismo paso de fabricación.

Cada placa 121 de campo de flujo puede hacerse similar en la estructura de ensamblaje de la pila, por lo tanto, solo se necesita un tipo de placa para producir una pila de pila de combustible que tenga la cantidad deseada de estructuras 104 de elementos electrolíticos repetitivos. Esto simplifica la estructura y facilita fabricación de las pilas de combustible.

En los sistemas de pilas de combustible y electrolizadores, una de las funciones de diseño más críticas es maximizar la eficiencia de la producción de electricidad y la producción de hidrógeno, respectivamente. Esto se ve afectado considerablemente por un lado por la eficiencia interna de la pila de combustible/electrolizador, pero también considerablemente por la energía necesaria para alimentar 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. Por lo tanto, el material del sistema de canal de flujo debe fabricarse con material que conduzca bien la electricidad. Además, la recolección de electrones del electrodo para interconectar la estructura de la placa debe disponerse de manera que la porción de pérdida óhmica permanezca lo más pequeña posible en el área del electrodo activo. La porción de pérdida en la recolección actual del área activa se define por la conductividad del material del área activa, el espesor del material, así como la distancia que recorre un electrón cuando se transfiere desde la placa de canal de flujo a la superficie del electrodo activo y de allí al lugar de reacción o viceversa, respectivamente. No es deseable un área de recolección actual dentro de la placa de canal de flujo en la parte superior del área activa que es demasiado grande nuevamente, porque entonces se dificulta el acceso de gases a la superficie de reacción. Es posible encontrar un óptimo para el tamaño de la superficie de contacto entre la placa del canal de flujo y el electrodo activo, cuando se optimiza el suministro de gases a la superficie de reacción, a medida que los electrones se desplazan, y el rendimiento y la eficiencia de la pila de combustible/electrolizador pueden por lo tanto ser optimizados.

Las placas 121 de campo de flujo, es decir, las placas de canal de flujo y la estructura de placa de interconexión, generalmente están fabricadas de acero, debido a su conductividad eléctrica suficiente, resistencia a la corrosión, un coeficiente de expansión térmica similar a la célula unitaria y buenas propiedades de capacidad de formación. Cuando se forma una placa de acero, el material se estira y, por lo tanto, se adelgaza en las ubicaciones de las áreas formadas. Cada material tiene su propio máximo característico para las propiedades de formación y, si se supera, se forman rupturas y cavidades en el material. Además, la formación excesiva del material puede adelgazar el material base aumentando excesivamente la corrosión del material y acortando la vida útil de la pila de combustible/electrolizador. Por lo tanto, se aspira a que el material tenga formas suaves y redondeadas. Debido a que la formación establece límites en el diseño del canal, la superficie de contacto o la altura del canal a menudo se mantienen demasiado pequeñas, lo que aumenta las pérdidas óhmicas internas y/o las pérdidas de presión de flujo de la pila de células.

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

La estructura 132 de contacto de acuerdo con la realización preferida de la presente invención está adaptada por una estructura permeable al gas utilizando al menos una de las siguientes características: forma de los agujeros, tamaño de los agujeros, distancia entre los agujeros, porosidad de la estructura 132 y la tortuosidad de la estructura 132. La estructura 132 de contacto puede comprender, por ejemplo, agujeros rectangulares, que se pueden extender a dos canales de gas adyacentes para mejorar las características de distribución de gas, por ejemplo igualando las 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 a la estructura 130 de electrodo activo puede mejorarse aumentando el tamaño de los agujeros y minimizando la distancia entre dos agujeros adyacentes. Por otro lado, la conductividad eléctrica, las características de transferencia de calor y el soporte mecánico de la estructura se pueden mejorar aumentando la distancia entre los dos orificios adyacentes y minimizando el tamaño de los orificios.

El material de la estructura 132 de contacto se compone preferiblemente por ejemplo del metal recubierto de manera protectora o la estructura sinterizada de cerámica permeable a los gases eléctricamente conductores 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 espesor de la estructura 132 de contacto se puede optimizar de acuerdo con al menos una de las siguientes características: características de transferencia de calor, características eléctricas de la disposición de contacto y características de distribución de gas. El espesor de la estructura 128 de junta puede adaptarse de acuerdo con el espesor de la estructura 132 de contacto, lo que permite más variaciones de tolerancia al espesor de las células de óxido sólido. La estructura 132 de contacto se puede fabricar y procesar mediante diversos procedimientos de fabricación, como por ejemplo: perforación, troquelado, grabado, moldeo, ruleta de una estructura de red, una estructura de sinterización porosa y/o una malla expandida para formar la estructura 132 de contacto permeable al gas. Perforación indica cortar filas y columnas de pequeños agujeros. Troquelado indica un

procedimiento de uso de un troquel para cortar bandas de materiales de baja resistencia, es decir, recortar o seccionar. Malla expandida indica producir metal expandido, una chapa o placa, al cortar en tiras y estirar simultáneamente. Ruletear significa realizar pequeños cortes horizontales y verticales al material de la estructura de contacto.

5 El rendimiento de los revestimientos protectores en las interconexiones de SOFC está fuertemente relacionado con la composición química y la microestructura de los revestimientos depositados. Dado que la degradación del cátodo es una consecuencia de las reacciones entre los materiales del cátodo y el óxido de Cr y los oxihidróxidos volátiles, es decir, CrO_3 , $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ y $\text{CrO}_2(\text{OH})$, que se transportan a través de la fase gaseosa, o a través de la migración, en el límite de fase triple (TPB), estos revestimientos deben tener una microestructura densa. Un revestimiento protector que tiene microestructura densa es esencial, por ejemplo en ambientes hostiles (alta humedad y temperatura de operación) con el fin de disminuir el crecimiento de la incrustación de óxido rico en Cr, lo que puede conducir a una oxidación de ruptura descontrolada y/o aumentar la resistencia óhmica de los sistemas de revestimiento de sustrato.

15 Aunque los revestimientos protectores se pueden fabricar de diversas maneras, los procedimientos de pulverización térmica precursora de solución (SPTS) y especialmente el procedimiento de pulverización a la llama precursora de solución de alta velocidad (HVSPFS) muestran el mayor potencial en el campo de la tecnología de revestimiento. La técnica de deposición de pulverización a la llama del precursor de solución de alta velocidad (HVSPFS) se puede clasificar bajo los procedimientos de pulverización térmica precursora de solución (SPTS) que representa una técnica de deposición novedosa en el campo de pulverización térmica y obtiene la escalabilidad similar para producción a escala industrial como las técnicas de pulverización térmica convencionales. Los revestimientos de espinela con propiedades ventajosas para las interconexiones SOFC se obtienen utilizando el procedimiento de pulverización a la llama precursora de solución de alta velocidad (HVSPFS). La clara ventaja de los procedimientos de pulverización térmica precursora de la solución es la longitud total de la cadena de producción para obtener revestimientos pulverizados. Ya que la síntesis de materiales y la formación de partículas tienen lugar durante el procedimiento 152 de pulverización cuando se alimentan en la llama térmica, no hay necesidad de fases separadas del procedimiento de síntesis de materiales, preparación de polvo o pasta como en los procedimientos de pulverización térmica convencionales o en los procedimientos convencionales de cerámica húmeda tales como la serigrafía, el revestimiento por inmersión, la pintura con pasta o procedimientos similares como se muestra en la Fig. 6. Estas fases requieren tiempo (mano de obra y costes de almacenamiento) y energía (electricidad), lo que inevitablemente conduce a un aumento en los costes de producción. Además, se mostró que los revestimientos se podían producir utilizando materias primas relativamente baratas, por ejemplo nitratos metálicos o acetatos metálicos.

35 En la Figura 6 se presenta un ejemplo esquemático que muestra un procedimiento de revestimiento que tiene sustancialmente menos fases del procedimiento que los procedimientos de revestimiento convencionales, tales como procedimientos de cerámica húmeda o procedimientos convencionales de pulverización térmica en polvo seco. La principal diferencia del procedimiento de acuerdo con la presente invención en comparación con los procedimientos convencionales de pulverización en polvo seco es que ya no se necesitan fases separadas de síntesis de material y preparación de polvo y, por lo tanto, se requieren menos pasos del procedimiento para obtener revestimientos pulverizados.

40 Estos revestimientos pulverizados térmicamente precursores de solución pulverizados (SPTS) tienen estructuras de revestimiento nanoescaladas, lo que significa que los revestimientos están formados por partículas sólidas con un intervalo de tamaño de 10 nm hasta varios micrómetros, o sólidos en el sustrato a través de la condensación debido a gradiente térmico. En la pulverización a la llama precursora de solución de alta velocidad (HVSPFS), los revestimientos están formados principalmente por partículas con el intervalo de tamaño de 10 a 500 nm, debido a la atomización efectiva de las gotas durante el procedimiento de pulverización, cuando se alimenta a alta velocidad y a la llama 152 térmica de alta temperatura. Sin embargo, algunas partículas del tamaño de micrómetros también se forman con una morfología de partículas similar a la de los procedimientos convencionales de pulverización térmica. Las partículas submicrométricas tienen características policristalinas, mientras que las nanopartículas tenían una estructura cristalina más simple con granos finos equiaxiales. La tasa de enfriamiento rápida de las salpicaduras pequeñas induce una situación donde la nucleación homogénea es competitiva o predominante contra la nucleación heterogénea.

55 La formación de partículas a nanoescala es consecuencia de una buena atomización y evaporación de los precursores 151a y 151b cuando se inyectan en la llama térmica de alta velocidad. Las partículas se forman a través de la ruta de conversión de líquido a sólido y de gas a sólido. Como resultado, los revestimientos pulverizados tienen una microestructura densa, lo que es favorable para prevenir el transporte de Cr y permitir buenas propiedades eléctricas. La microestructura densa es una consecuencia de la alta energía cinética de la llama 152 térmica que permite una alta velocidad de deposición y una estructura muy compacta de las partículas pequeñas para formar revestimientos 160 protectores densos y la capa 162 de contacto. Dado que se puede esperar que la masa de las partículas submicrométricas y nanoescaladas se insignificante, la velocidad de vuelo de las partículas puede estar cerca de la velocidad de la llama térmica.

60 En la Figura 4 se presenta una disposición de protección ejemplar de células de óxido sólido de acuerdo con la

presente invención. La célula de óxido sólido puede ser por ejemplo una pila de combustible o una célula de electrolizador. Cada célula de óxido sólido comprende al menos dos placas 121 de estructura de célula realizadas de metal para disponer los flujos de gas en la célula, y una estructura 130 de electrodo activo, que comprende un lado 100 de ánodo, un lado 102 de cátodo y un elemento 104 de electrolito entre lado anódico y lado catódico. La disposición de protección comprende medios 152 para formar al menos uno de dichos revestimientos 160, 162 a partir del precursor 151 líquido que se forma a partir de nitratos o acetatos o ambas sustancias basadas alimentadas en la llama térmica que tienen una velocidad promedio de gas superior a 200 m/s. Los medios 152 pueden usarse para formar un revestimiento de óxido de metal, por ejemplo en las placas 121 de estructura de célula. El revestimiento formado en las placas 121 de estructura de célula tiene preferiblemente un espesor menor que 25 μm . Las placas 121 de estructura de célula pueden ser, por ejemplo, placas de campo de flujo, placas de separación, placas de interconexión, placas interconectoras, placas bipolares, placas de colector de corriente, etc. El revestimiento se puede aplicar sobre un lado de las placas 121 de estructura de célula, es decir, dicho lado de aire o combustible, o sobre ambos lados de las placas 121 de estructura de célula. La composición de revestimiento y la microestructura se pueden variar en los diferentes lados de las placas 121 de estructura de célula. La composición de revestimiento y la microestructura pueden tener un gradiente lateral sobre las placas 121 de estructura de célula, por ejemplo que el área que está en contacto con las superficies 100, 102 de electrodo activo puede estar realizada de un sistema de material conductor de electricidad, ya que el área que está en contacto con el área de sellado puede estar realizada de material bien aislante.

La disposición de protección ejemplar de acuerdo con la presente invención presentada en la figura 4 comprende medios 152 para formar en un primer procedimiento de revestimiento un primer revestimiento 160 de material sobre la estructura 121, 132 metálica a partir del compuesto 151a líquido que se forma a partir de nitratos o acetatos o ambas sustancias basadas. Al menos en parte simultáneamente con dicho primer procedimiento de revestimiento se forma en otro procedimiento de revestimiento otro revestimiento 162 de material sobre dicha estructura 121, 132 metálica a partir del compuesto líquido 151b que se forma a partir de nitratos o acetatos o ambas sustancias basadas. Dicho primer revestimiento de material y dichos otros revestimientos de material se superponen y tienen una adhesión entre ellos, que se forma por anclaje mecánico de partículas depositadas por mezcla parcial de material sintetizado o fundido o preferiblemente por ambos. En las realizaciones de acuerdo con la presente invención, también se pueden formar dos o más revestimientos superpuestos, es decir, los denominados revestimientos multicapa, a partir de precursores líquidos, es decir, compuestos 151a, 151b, 151c, ..., en un procedimiento similar al descrito en relación con el primer revestimiento de material y el otro revestimiento de material.

Como la eficiencia de las células de óxido sólido o las células electrolizadoras está fuertemente vinculada al cambio de electrones entre la estructura 132 de contacto ubicada entre las placas 121 de campo de flujo y el lado 102 de cátodo de la estructura 130 de electrodo activo, es crucial obtener una interfaz con bajas pérdidas óhmicas. Las bajas pérdidas óhmicas se pueden obtener utilizando una estructura de revestimiento de varias capas, lo que significa producir la capa 162 de contacto entre los revestimientos 160 protectores depositados y la estructura 130 de electrodo activo. Es favorable usar la misma composición de material que se usa en el electrodo 130 activo. Las propiedades de sinterización entre la capa 162 de contacto y la estructura 130 de electrodo activo pueden mejorarse alterando la microestructura de la capa 162 de contacto depositada.

Como material cerámico, es decir, óxidos metálicos, la capa 162 de contacto puede producirse usando los procedimientos de pulverización térmica precursora de solución (SPTS). No solo el precursor de la solución produce revestimientos con estructura nanoescalada, la pulverización a la llama precursora de solución de alta velocidad (HVSPFS) forma las partículas con un intervalo de tamaño de 10 a 500 nm, debido a la atomización efectiva de las gotas durante el procedimiento de pulverización, cuando se alimenta a alta velocidad y a la llama 152 térmica de alta temperatura. Las partículas con este intervalo de tamaño obtienen un fuerte comportamiento de sinterización ya que la mayoría de la energía libre (ΔG_T) está asociada en las superficies de las partículas en micrómetros, submicrómetros y especialmente de tamaño nanométrico (ΔG_S). Esta energía libre se ve reforzada por la energía unida al pequeño tamaño de cristalito y el número de límites de grano (ΔG_B). Además, la sinterización probablemente se ve reforzada por las tensiones residuales y la estructura cristalina desordenada y metaestable. Cuando se presiona la capa 162 de contacto con las propiedades mencionadas contra la estructura 130 de electrodo activo a temperatura elevada, el transporte de material, a través de la difusión y el crecimiento del grano (sinterización en estado sólido) producirá la interfaz con baja resistencia óhmica entre la estructura 130 de electrodo activo y la capa 162 de contacto y mejoran aún más el contacto entre la capa 162 de contacto y el revestimiento 160 protector. Para revestimientos pulverizados térmicamente precursores de solución (SPTS), cf. La temperatura de sinterización de los revestimientos HVSPFS es muy probable en el intervalo de $0.2-0.3T_m$ (donde T_m es la temperatura de fusión del material en grados Kelvin), que es considerablemente menor en comparación con los sistemas de materiales formados por partículas de tamaño de micrómetro que es $0.5-0.8T_m$.

El contacto entre el revestimiento 160 protector y la capa 162 de contacto se mejora mediante el anclaje mecánico y la sinterización parcial de los materiales utilizados en la capa protectora y la capa de contacto. Para obtener un buen anclaje mecánico y capas de revestimiento bien adheridas, la rugosidad del sustrato debe ser del mismo orden de magnitud que el espesor de las láminas depositadas o el diámetro de las partículas, especialmente cuando se depositan partículas nanoescaladas. Por lo tanto, se puede afirmar que HVSPFS produce una interfaz con una morfología de superficie favorable para estructuras de revestimiento de múltiples capas con buena adhesión cuando

se deposita, lo que favorece la producción de estructuras de revestimiento de múltiples capas.

En una realización preferida de acuerdo con la presente invención, la disposición de protección comprende medios 152 de pulverización térmica para formar una llama a alta velocidad y alta temperatura usando hidrocarburos de combustión, por ejemplo propano, propileno, hidrógeno, etileno, acetileno o queroseno como un combustible.

5 En una realización ejemplar, la disposición de protección comprende medios 152 de pulverización térmica para formar una llama térmica a alta temperatura a la que se alimenta el precursor líquido para formar compuestos de óxido metálico. Dicho precursor líquido comprende iones metálicos, que forman el revestimiento 160 deseado y la capa 162 de contacto con oxígeno. El precursor líquido está formado por al menos uno de nitratos metálicos (nitratos de manganeso, nitratos de cobalto, nitratos de hierro, nitratos de cerio, nitratos de itrio, nitratos de lantano, nitratos de estroncio, nitratos de níquel, nitratos de titanio, nitratos de cobre, nitratos de aluminio, etc.) y acetatos metálicos (por ejemplo, acetatos de manganeso, acetatos de cobalto, acetatos de hierro, acetatos de cerio, acetatos de itrio, acetatos de lantano, acetatos de estroncio, acetatos de níquel, acetatos de titanio, acetatos de cobre, acetatos de aluminio, etc.), y del disolvente formado de al menos uno de los compuestos orgánicos (etanol, isopropanol, etc.) y agua en la que se disuelve el disolvente de al menos uno de los nitratos metálicos y acetatos metálicos, y de compuestos orgánicos que estabilizan el precursor líquido a través de la quelación, lo que resulta en una mezcla más homogénea de complejo metálico (por ejemplo, ácido cítrico, glicina, carbamida, alcohol polivinílico, etc). El precursor líquido se forma además a partir de compuestos orgánicos que son exotérmicos por encima del nivel umbral de energía característico (por ejemplo, ácido cítrico, glicina, carbamida, alcohol polivinílico, etanol, isopropanol), y a partir 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 aún más la atomización del precursor líquido. En la figura 5 se presenta un revestimiento 160 protector ejemplar y una capa 162 de contacto 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, para que la concentración catiónica total para los precursores que forman el material de óxido metálico esté entre 0,1 ... 4, 5 mol/L y compuestos orgánicos para regular las características térmicas y físicas del procedimiento de pulverización térmica y para mejorar 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 además medios 151 para controlar la fracción de al menos uno de agua, nitratos metálicos, acetatos metálicos, compuestos orgánicos o inorgánicos y disolvente en base a alcohol (por ejemplo, etanol, isopropanol, etc.) o una mezcla de diversos disolventes (de una manera que la concentración de alcohol puede variar entre 0 ... 35 % en volumen) en forma líquida, con el fin de regular las características térmicas y físicas del procedimiento de pulverización térmica y mejorar la atomización del precursor líquido. Los medios 150 también pueden usarse en una realización preferida para formar material que contiene al menos agua, nitratos metálicos, acetatos metálicos, aditivos orgánicos o inorgánicos en forma líquida con el fin de mejorar las características exotérmicas del material de revestimiento.

En las realizaciones de acuerdo con la presente invención, se puede lograr una llama térmica de alta temperatura y alta velocidad, por ejemplo al quemar como hidrocarburos, ya sea propano, propileno, hidrógeno, etileno, acetileno, queroseno o una mezcla de hidrocarburos con oxígeno. Además, en algunas realizaciones, dicha llama puede formarse formando una pluma de plasma usando uno o dos gases atómicos, por ejemplo argón, helio, hidrógeno o mezclas de gases ternarios. En una disposición de protección preferida de acuerdo con la presente invención, los medios 152 de pulverización térmica forman una llama térmica de alta temperatura y alta velocidad usando hidrocarburos como combustible (por ejemplo, propano) y aditivos orgánicos y/o inorgánicos o mezclas de aditivos tales como ácido cítrico, glicina, carbamida, alcohol polivinílico, etc.

45 La disposición de protección ejemplar presentada de la figura 4 comprende también la unidad 154b de alimentación y control de precursores, que puede ser por ejemplo de base neumática (recipiente presurizado) y o de base mecánica (bomba peristáltica o similares) para controlar la tasa de alimentación y la velocidad de alimentación del precursor y la formación de material de acuerdo con la invención. La disposición también comprende válvulas 155 para regular el flujo de agua y otras sustancias a los medios 150 para formar material para el procedimiento de pulverización térmica.

La alimentación precursora 151a, 151b y la unidad 153 de control, las válvulas 155 para regular el flujo de agua y otras sustancias a los medios 150, cuyo flujo puede modificarse, es una forma en que se puede pulverizar múltiples materiales sin pausar/reducir el procedimiento de revestimiento cuando se deposita la capa 162 de contacto sobre la capa 160 protectora. Los medios 150 se pueden modificar también de manera que se puedan aplicar diferentes sistemas 160, 162 de material en los diferentes lados de la placa 121 de estructura de célula aumentando el número de unidades de alimentación 151 precursora y para hacer estructuras de revestimiento con gradiente lateral en la placa 121 de estructura celular. Al ajustar el intervalo de tiempo al inyectar los precursores en el procedimiento 152 de pulverización, el cambio de composición de la capa de revestimiento puede ser gradual desde el revestimiento 160 protector a la capa 162 conductora o con una interfaz clara entre el revestimiento 160 protector y la capa 162 conductora. Además, al ajustar los parámetros de pulverización, es decir, la tasa de alimentación y la tasa de hidrocarburos y oxígeno, la microestructura del revestimiento puede alterarse, por ejemplo de porosa a densa, con

cambio gradual o claro en las interfaces.

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

El mayor potencial para los revestimientos protectores en el lado del aire de la estructura de célula sólida son materiales cerámicos con la fórmula genérica de espinela $(A,B)_3O_4$, donde A y B son cationes metálicos. El interés actual en el uso de SOFC se centra en espinelas en base a $Mn_{2-x}Co_{1+x}O_4$ (donde $x = 0 \dots 1$) ya que estos materiales obtienen buenas propiedades de barrera contra el Cr contra la migración de las especies Cr y la formación de espinelas $(Mn, Co,Cr)_3O_4$ químicamente más estables con propiedades de conductividad eléctrica mejoradas en comparación con la capa de óxido de Cr que se forma en la estructura de acero sin ninguna estructura de revestimiento protector. Las espinelas de Mn-Co-O tienen estructuras cristalinas cúbicas y tetragonales cuando el factor x estequiométrico está entre 0,3-0,9 en el sistema $Mn_{1+x}Co_{2-x}O_4$. Las espinelas $Mn_{2-x}Co_{1+x}O_4$ 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 dopaje de hierro en pequeñas cantidades, al obtener $MnCo_{2-x}FexO_4$, muy probablemente mejora la conducción electrónica. El dopaje provoca la formación de distribución de cationes $(Co^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}) (Co^{2+}, Co^{3+}, Mn^{3+}, Mn^{4+}, Fe^{2+}, Fe^{3+})_2O_4$ en el sistema de espinela, ya que los cationes de Co tienen una mayor tendencia a ocupar sitios tetraédricos en comparación con los cationes de Mn, y los cationes Fe tienen una menor tendencia a ocupar sitios tetraédricos que los cationes Co y Mn. Debido a la presencia de estados de valencia mixtos en sitios octaédricos en el sistema de espinela $(A,B)_3O_4$, la energía de activación (E_a) para $MnCo_{1,9}Fe_{0,1}O_4$ es 0.38 eV, es decir, más baja que la E_a de $MnCo_2O_4$, que es 0.44 eV. Como resultado, se pueden obtener conductividades electrónicas de 38...72 S/cm para $MnCo_{1,9}Fe_{0,1}O_4$ a 800°C, y 85 S/cm para $MnCo_{1,8}Fe_{0,15}O_4$ a 800°C en aire. Varias otras espinelas, como $CuFe_2O_4$, $CuMn_2O_4$ también muestran gran interés, obteniendo altas conductividades eléctricas. Los materiales de espinela se pueden dopar aún más con metales de tierras raras tal como Ce, Y que ha demostrado que estabilizan aún más la estructura del revestimiento al aumentar la resistencia de unión del revestimiento y el acero y disminuyen la movilidad del cromo en la estructura del revestimiento. Se pueden usar los mismos materiales también para proteger el lado del combustible de la estructura de óxido sólido para prevenir el crecimiento de incrustaciones de óxido y la difusión de níquel desde el electrodo de combustible activo hacia la estructura metálica.

El revestimiento (162) de contacto se aplica entre la estructura de electrodo (100, 102) activo y la placa (121, 160) de estructura de célula con el fin de disminuir las pérdidas de contacto entre las interfaces y para aumentar la conductividad lateral de la solución (160,162) de revestimiento. El material de revestimiento (162) de contacto es típicamente el mismo que el material de electrodo activo, es decir, sobre el material de revestimiento del lado del aire están típicamente estructuras de perovskita (ABO_3) tales como $(La, Sr)MnO_{3-\delta}$, $(La, Sr)(Co, Fe)O_{3-\delta}$, $(La, Sr)CoO_{3-\delta}$, o tiene un alto valor de conductividad eléctrica, baja resistencia de contacto a la capa de electrodo activo y alta estabilidad química como $La(Ni, Fe)O_{3-\delta}$, $Sr(Ti, Fe)O_{3-\delta}$, y sobre el lado del combustible, el material de contacto más utilizado es el níquel depositado en forma de NiO, pero también se pueden usar otros materiales tal como los titanatos para este propósito. La conductividad eléctrica tiene que ser mayor para el material de contacto utilizado en comparación con el material de revestimiento protector para que sea afectivo. Por ejemplo $(La,Sr)CoO_{3-\delta}$, tiene conductividad eléctrica entre > 1000 S/cm, $La(Ni, Fe)O_{3-\delta}$ alrededor de 300 S/cm y $Ni >> 1.000$ S/cm en el intervalo típico de temperatura de funcionamiento de la célula de óxido sólido, teniendo todos alrededor del orden de magnitud una conductividad más alta que para los materiales de espinela de revestimiento protector utilizados típicamente. El espesor típico de capa del revestimiento (162) de contacto es desde unos pocos micrómetros hasta decenas de micrómetros. Las propiedades de la microestructura y las propiedades superficiales de la capa de revestimiento (162) de contacto pueden variar de acuerdo con la estructura de la superficie del electrodo activo para maximizar los puntos de contacto y la unión entre la capa (162) de contacto y una de las estructuras del electrodo (100, 102) activo.

REIVINDICACIONES

1. Disposición de protección de células de óxido sólido, comprendiendo cada célula de óxido sólido al menos dos placas (121) de estructura de pila de combustible realizadas de metal para disponer los flujos de gas en la célula, y una estructura (130) de electrodo activa, que comprende un lado (100) de ánodo, un lado (102) de cátodo, y un elemento (104) de electrolito entre el lado del ánodo y el lado del cátodo, **caracterizada porque** la disposición de protección comprende medios (152) de pulverización térmica para formar en un primer procedimiento de revestimiento un primer revestimiento (160) de material en la estructura (121, 132) metálica a partir del precursor (151) líquido que se forma a partir de al menos una de las sustancias en base a nitratos y acetatos alimentados a la llama térmica y para formar al menos en otro procedimiento de revestimiento al menos en parte simultáneamente con dicho primer procedimiento de revestimiento al menos otro revestimiento (162) de material sobre el revestimiento previamente depositado del precursor (151) líquido que se forma a partir de al menos una de las sustancias en base a nitratos y acetatos alimentados a dicha llama térmica, las capas (162) de contacto pulverizadas térmicamente precursoras de solución se unen con un revestimiento previamente depositado que está realizado de material con alta conductividad eléctrica, y formándose los revestimientos principalmente a partir de partículas con un intervalo de tamaño de 10 a 500 nm, debido a la atomización efectiva de las gotas durante el procedimiento de pulverización.
2. Disposición de protección de células de óxido sólido de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** la disposición de protección comprende (150) medios para formar al menos uno de dichos revestimientos (160, 162) a partir del precursor (151) líquido formado a partir de al menos una de las sustancias en base a nitratos y acetatos alimentados a llama térmica que tienen una velocidad promedio de gas superior a 200 m/s.
3. Disposición de protección de células de óxido sólido de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** las capas (160) protectoras pulverizadas térmicamente precursoras de solución son estructuras densas de óxido de espínela con porosidad cerrada.
4. Disposición de protección de células de óxido sólido de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** la disposición de protección comprende medios (150) para controlar el cambio de composición entre el primer revestimiento (160) y el al menos otro revestimiento (162) de material ajustando intervalo de tiempo del caudal del precursor (151a, 151b) cuando se alimenta a la llama térmica (152).
5. Disposición de protección de células de óxido sólido de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** la disposición de protección comprende medios (154a) para alterar la microestructura (160, 162) de revestimiento ajustando al menos una de la tasa de alimentación y la cantidad de hidrocarburos y oxígeno.
6. Disposición de protección de células de óxido sólido de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada porque** los revestimientos (160, 162) depositados sobre la estructura (121, 132) metálica tienen un espesor total menor que 50 μm .
7. Procedimiento de protección de células de óxido sólido, en el cuyo procedimiento está dispuesto un flujo de gas en la célula, **caracterizado porque** en el procedimiento se forma en un primer procedimiento de revestimiento un primer material (160) de revestimiento sobre la estructura (121, 132) metálica del precursor (151) líquido, que se forma a partir de al menos una de las sustancias con base en nitratos y acetatos alimentada a la llama térmica, y en el procedimiento se forma al menos en otro procedimiento de revestimiento, al menos en parte simultáneamente con dicho primer procedimiento de revestimiento, al menos otro revestimiento (162) de material sobre el revestimiento previamente depositado del precursor (151) líquido, que se forma a partir de al menos una de las sustancias en base a nitratos y acetatos alimentada a dicha llama térmica, y las capas (162) de contacto pulverizadas térmicamente precursoras de solución unidas con el revestimiento previamente depositado están realizadas de material con alta conductividad eléctrica ($> 100 \text{ S cm}^{-1}$), y los revestimientos están formados principalmente por partículas con el intervalo de tamaño de 10 a 500 nm, debido a la efectiva atomización de gotas durante el procedimiento de pulverización.
8. Procedimiento de protección de células de óxido sólido de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** en el procedimiento se forma al menos uno de dichos revestimientos (160, 162) a partir de precursor (151) líquido, que se forma a partir de al menos una de las sustancias en base a nitratos y acetatos alimentada a llama térmica con una velocidad promedio de gas superior a 200 m/s.
9. Procedimiento de protección de células de óxido sólido de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** las capas (160) protectoras pulverizadas térmicamente precursoras de solución son estructuras densas de óxido de espínela con porosidad cerrada.
10. Procedimiento de protección de células de óxido sólido de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** en el procedimiento se controla el cambio de composición entre el primer revestimiento (160) y el al menos otro revestimiento (162) de material ajustando el intervalo de tiempo del caudal del precursor (151a, 151b) cuando se alimenta a la llama (152) térmica.
11. Procedimiento de protección de células de óxido sólido de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado**

porque en el procedimiento se altera la microestructura (160, 162) de revestimiento ajustando al menos una de la tasa de alimentación y la cantidad de hidrocarburos y oxígeno.

- 5 12. Procedimiento de protección de células de óxido sólido de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** los revestimientos (160, 162) depositados sobre la estructura (121, 132) metálica tienen un espesor total inferior a 50 μm .

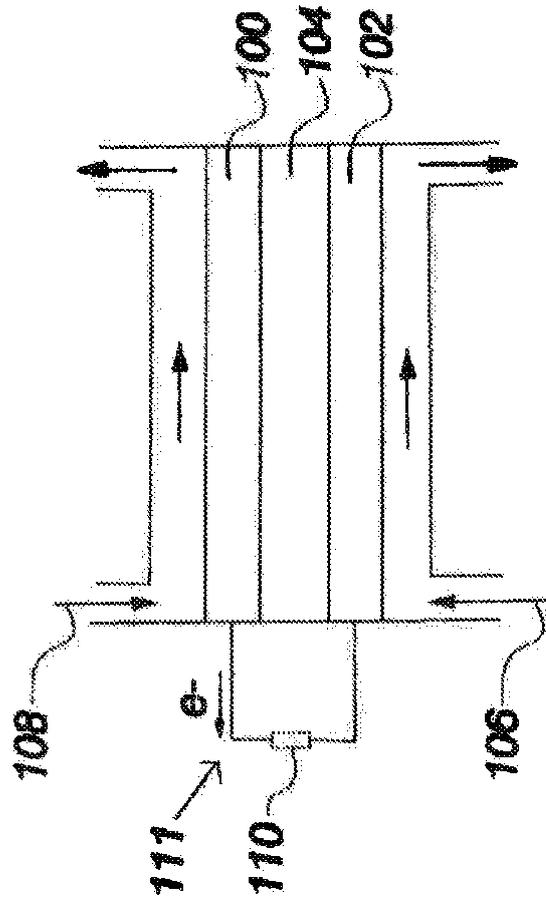


Fig. 1

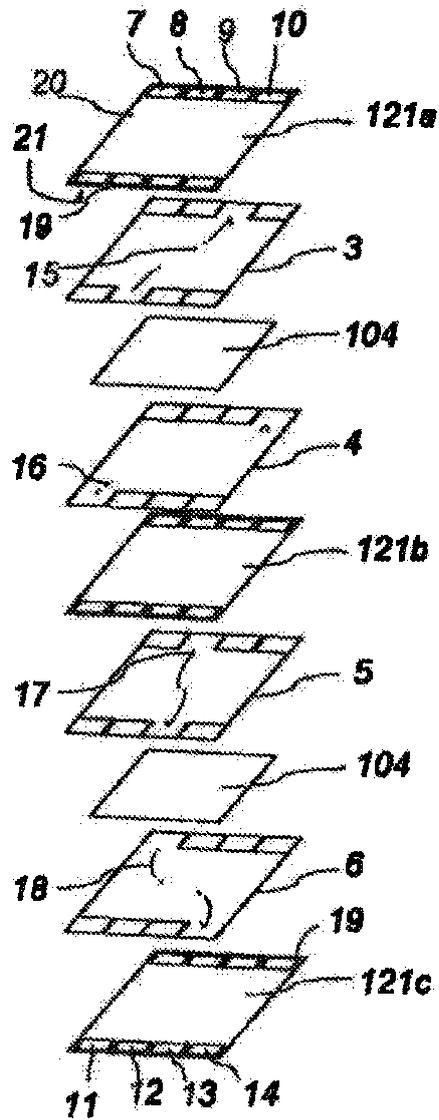


Fig. 2

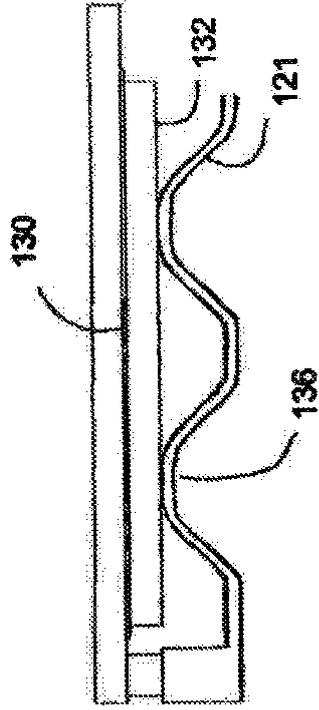


Fig. 3B

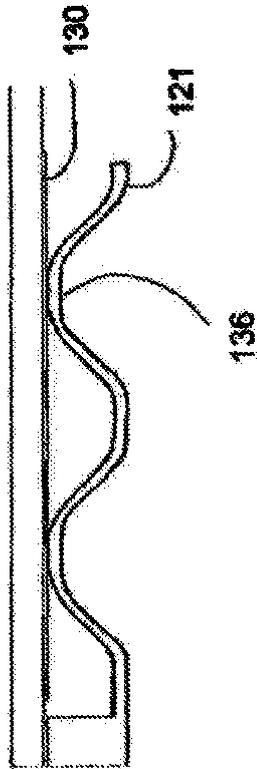


Fig. 3A

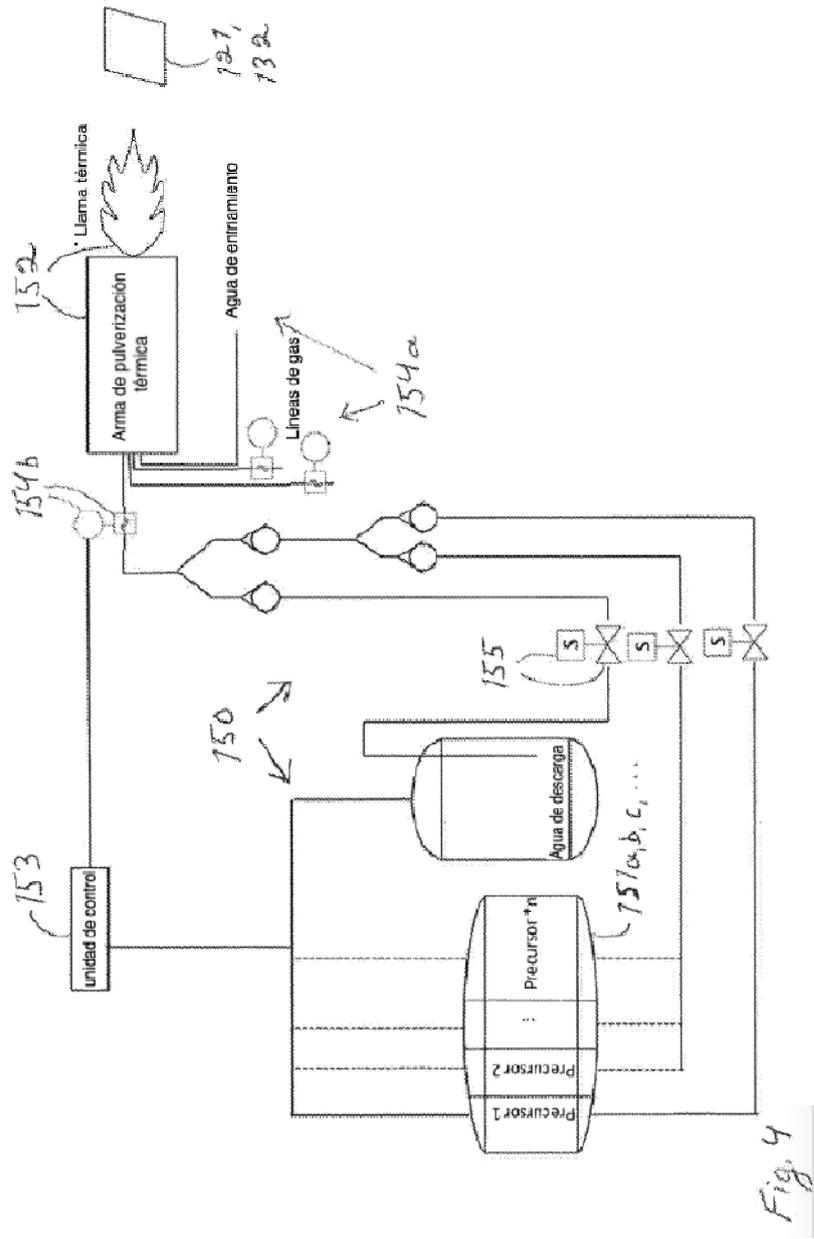


Fig. 4

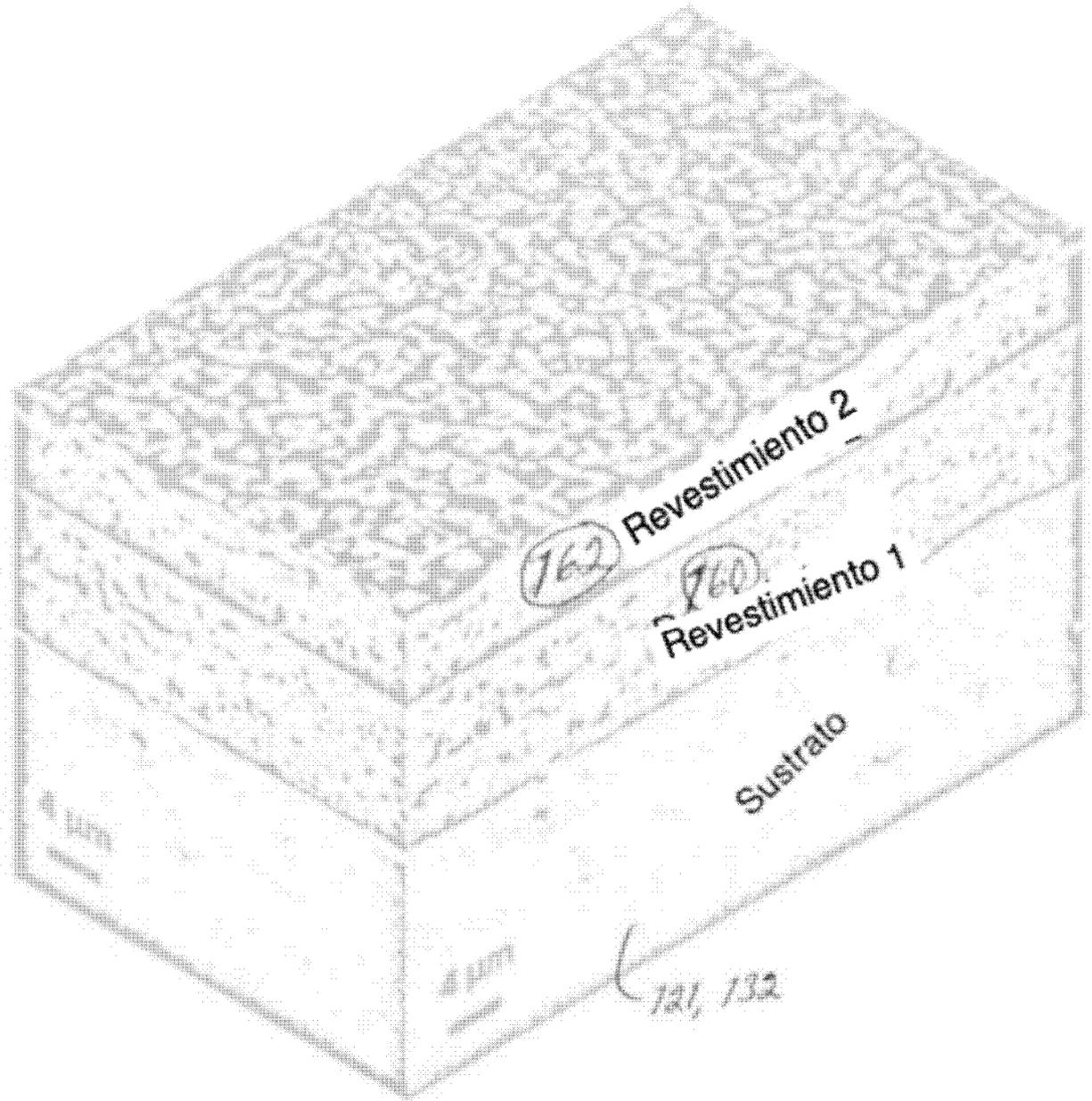


Fig 5

Descripción de procedimiento	Pulverización térmica convencional (polvo seco)		Pulverización térmica de suspensión (partículas de solvente y sólido)		Pulverización térmica de precursor de solución (solución que contiene sales metálicas)
	Síntesis de estado sólido	Síntesis de estado líquido	Síntesis de estado sólido	Síntesis de estado líquido	
precursores de mezclado o dilución	X	X	X	X	X
Calcificación		X		X	
Molienda*	X	X	X	X	
Sinterización (síntesis de material)	X	X	X	X	
Molienda	X	X	X	X	
Sedimentación	X	X	X	X	
Secado por aspersión (formación de partículas)	X	X			
Sinterización	X	X	X	X	
Pulverización Térmica (lúscid)	X	X	X	X	X**

*Pasos del procedimiento se repiten hasta que se logra la composición en polvo homogénea

**Formación de gotas, síntesis de materiales y fusión

Fig. 6