



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 799**

51 Int. Cl.:  
**H01M 8/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01976473 .7**

96 Fecha de presentación : **18.10.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1334528**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.08.2003**

54 Título: **Células de combustible.**

30 Prioridad: **25.10.2000 GB 0026140**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**17.08.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.08.2011**

73 Titular/es: **CERES INTELLECTUAL PROPERTY  
COMPANY LIMITED**  
**Viking House, Foundry Lane**  
**Horsham Sussex RH13 5PX, GB**

72 Inventor/es: **Steele, Brian, Charles, Hilton;**  
**Atkinson, Alan;**  
**Kilner, John, Anthony;**  
**Brandon, Nigel, Peter y**  
**Rudkin, Robert, Arthur**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 363 799 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

## Células de combustible

La presente invención se refiere a células de combustible, y en particular a células de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC) que se usan normalmente en apilamientos para generar una salida de potencia de desde 1 hasta 100 kW y encuentran aplicación como generadores de potencia local, por ejemplo, en localizaciones remotas, tales como, para la generación combinada de calor y potencia residencial (CHP), y en vehículos, como una unidad de potencia primaria (PPU), una unidad de potencia auxiliar (APU) o bien para impulsar otros equipos, tales como un equipo de aire acondicionado.

Para células de combustible de óxido sólido distintas de las integradas con una turbina de gas, las células de combustible deberían funcionar a la temperatura más baja posible sin comprometer la cinética del electrodo ni la resistencia del electrolito.

Usando vías de fabricación conocidas en la fabricación de electrolitos cerámicos, en general se acepta que el espesor de película mínimo que se puede fabricar de forma fiable es de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ . Este espesor de electrolito mínimo establece una temperatura de funcionamiento mínima, normalmente de aproximadamente 650°C para electrolitos de circona estabilizada con escandio (SSZ), de aproximadamente 700°C para electrolitos de circona estabilizada con itria (YSZ) y de aproximadamente 500°C para electrolitos de ceria dopada, tales como electrolitos de ceria dopada con gadolinia (CGO). Además, el uso de una película de electrolito fina de este tipo requiere un sustrato para proporcionar una célula de combustible que tenga la solidez necesaria.

Para electrolitos basados en circona, por ejemplo YSZ, se usa comúnmente un sustrato de ánodo de NiO-YSZ poroso que tiene normalmente un espesor en el intervalo de desde 250 hasta 500  $\mu\text{m}$ . Se han usado numerosas técnicas para depositar las películas de electrolitos sobre los sustratos. Estas técnicas incluyen serigrafía, colada laminar, moldeo en barbotina a vacío, deposición electroforética, calandrado, pirólisis de pulverización, bombardeo iónico y pulverización de plasma. En tales células de combustible, la película de electrolito y el sustrato normalmente se tratan a temperatura elevada, normalmente de aproximadamente 1400°C, para asegurar que la película de electrolito sea densa e impermeable a las moléculas gaseosas.

Mientras que las estructuras de NiO-YSZ/YSZ se han fabricado exitosamente, el uso de un sustrato NiO-YSZ da lugar a una serie de problemas. Estos problemas incluyen una mala compatibilidad de expansión térmica, teniendo NiO-YSZ un coeficiente de expansión térmica en el intervalo de 12 a 13  $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  en comparación con 10,6  $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  para YSZ. Se están desarrollando sustratos de NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiO-TiO<sub>2</sub>, que tienen una mejora en la coincidencia de expansión térmica, pero estos sustratos aún requieren una capa interfacial activa fina de NiO-YSZ entre el sustrato y la película de electrolito para promover la oxidación electroquímica del combustible. Otro problema asociado con el uso de un sustrato de NiO-YSZ es el cambio de volumen asociado a la reducción del componente de NiO a Ni cuando entra en contacto con el combustible gaseoso. Este cambio de volumen debilita el sustrato y requiere que el combustible se introduzca inicialmente muy lentamente en el apilamiento para adaptarse al cambio de volumen. Además, con el uso de un sustrato de NEO-YSZ, es esencial asegurarse que el compartimento del ánodo permanezca suficientemente reducido de modo que asegure que el Ni no se oxide de nuevo a NiO, en particular durante cualquiera de los ciclos de enfriamiento.

Debido en parte a las desventajas anteriormente mencionadas del sustrato de NiO-YSZ cerámico, se ha propuesto el uso de sustratos metálicos porosos, según se da a conocer, por ejemplo, en el documento GB-A-1049428. Las ventajas principales de los sustratos metálicos se reconocen como el excelente comportamiento mecánico y la mejora en la conductividad eléctrica y térmica. Sin embargo, el uso de sustratos metálicos constriñe la temperatura de fabricación máxima hasta aproximadamente 1000°C, temperatura que es inferior a la requerida para sinterizar los electrolitos basados en circona de soporte en una película impermeable densa. Además, es necesario sellar alrededor de la periferia del sustrato poroso para evitar la mezcla del combustible y oxidante gaseoso. Actualmente, para este propósito se usan cierres herméticos de metal/cerámicos compuestos, de vidrio-cerámicos o de vidrio frágil, cierres herméticos que a menudo se agrietan durante la ciclación térmica experimentada durante el funcionamiento.

Como consecuencia de la limitación de la temperatura de fabricación introducida mediante el uso de sustratos metálicos, el documento GB-A-1049428 da a conocer el uso de pulverización de plasma para preparar películas densas de electrolitos basados en circona. Aunque la pulverización de plasma se puede usar para depositar películas de electrolito, esa técnica de deposición es relativamente cara, siendo en particular un derroche de polvo cerámico caro. También se han usado otras técnicas de deposición de vapor física (PVD) para depositar películas de electrolito finas, pero estas técnicas también son relativamente caras y no son tan convenientes como las vías de procesamiento cerámico convencionales. También se han usado técnicas de deposición de vapor química (CVD) para depositar películas de electrolito finas, pero estas técnicas son aún más caras y asimismo no son tan convenientes como las vías de procesamiento cerámico convencionales.

También se han propuesto diseños de células de combustible alternativos, tales como el diseño de célula de combustible circular como se da a conocer, por ejemplo, en los documentos US-A-5368667, US-A-5549983 y US-A-5589017. En este diseño circular, el combustible y el oxidante gaseoso se introducen por medio de un colector

en el centro del apilamiento de célula de combustible, y la distribución y el caudal del combustible y del oxidante gaseoso se disponen de tal como que aseguren la conversión casi completa del combustible antes de alcanzar la periferia del apilamiento. Con este diseño, sólo se requiere un cierre hermético de vidrio-cerámico o de vidrio frágil en el colector central ya que el combustible y el oxidante en exceso se queman en la periferia del apilamiento. Aunque este diseño de célula de combustible representa una mejora, el cierre hermético de metal/cerámico compuesto, de vidrio-cerámico o de vidrio frágil requerido en el colector central aún es propenso a quebrarse durante la rápida ciclación térmica experimentada durante la operación. Además, el diámetro máximo de este diseño circular de SOFC normalmente se limita a aproximadamente 15 cm debido a limitaciones de fabricación. Por consiguiente, la potencia eléctrica que se puede generar dentro de un apilamiento individual es limitado.

El documento US 5 624 769 da a conocer el uso de separadores fabricados de un núcleo de aleación de Al-Ti y un revestimiento de acero inoxidable. El documento WO 99/13522 describe un separador de acero inoxidable con un distribuidor de red de plata unido a él.

Por tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar una célula de combustible de óxido sólido y un procedimiento de fabricación de la misma que utilice un sustrato metálico, que permita la fabricación de una película de electrolito cerámica mediante sinterización, y que evite la necesidad de usar cierres herméticos frágiles.

De acuerdo con la presente invención se proporciona una célula de combustible de óxido sólido, que comprende:

un sustrato de acero inoxidable ferrítico que define las superficies primera y segunda y que incluye una región porosa y una región no porosa uniendo la región porosa;

una placa bipolar de acero inoxidable ferrítico situada bajo la primera superficie de la región porosa del sustrato y que está unida de forma sellada a la región no porosa del sustrato sobre la región porosa del mismo;

una primera capa de electrodo situada sobre la segunda superficie de la región porosa del sustrato;

una capa de electrolito situada sobre la primera capa de electrodo; y

una segunda capa de electrodo situada sobre la capa de electrolito.

Las superficies primera y segunda se pueden referir en el presente documento como "una" y la "otra" superficies respectivamente.

Preferentemente, el acero inoxidable ferrítico es un acero inoxidable ferrítico que no contiene aluminio.

Preferentemente, el acero inoxidable ferrítico es un acero inoxidable ferrítico estabilizado con titanio/niobio.

Más preferentemente, el acero inoxidable ferrítico contiene desde aproximadamente el 17,5 hasta el 18,5% en peso de Cr (denominación europea 1.4509).

Preferentemente, el sustrato tiene un espesor de desde aproximadamente 50 hasta 250  $\mu\text{m}$ .

Más preferentemente, el sustrato tiene un espesor de desde aproximadamente el 50 hasta 150  $\mu\text{m}$ .

Aún más preferentemente, el sustrato tiene un espesor de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ .

Preferentemente, la región porosa del sustrato incluye una pluralidad de aberturas de paso que interconectan de forma fluida las superficies primera y segunda del sustrato.

Más preferentemente, las aberturas están espaciadas uniformemente.

Preferentemente, las aberturas tienen una dimensión lateral de desde aproximadamente 5 hasta 250  $\mu\text{m}$ .

Más preferentemente, las aberturas tienen una dimensión lateral de desde aproximadamente 20 hasta 50  $\mu\text{m}$ .

Aún más preferentemente, las aberturas tienen una dimensión lateral de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ .

Preferentemente, las aberturas comprenden de desde aproximadamente el 30 hasta el 65% del área de la región porosa del sustrato.

Más preferentemente, las aberturas comprenden de desde aproximadamente el 50 hasta el 55% del área de la región porosa del sustrato.

Preferentemente, el sustrato incluye un revestimiento activo de un óxido electrónicamente conductor.

En una realización, el revestimiento activo es un conductor mixto de óxido de perovskita.

Preferentemente, el conductor mixto de óxido de perovskita del revestimiento activo comprende  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ , donde  $0,5 \geq x \geq 0,2$  y  $0,3 \geq y \geq 0$ .

Más preferentemente, el conductor mixto de óxido de perovskita del revestimiento activo comprende uno de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{GdO}_{3-\delta}$  y  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ .

- 5 En otra realización, el revestimiento activo comprende  $\text{LaMnO}_3$  dopado.

En una realización, el sustrato incluye un hueco en el que la primera capa de electrodo está situada al menos parcialmente.

Preferentemente, el sustrato comprende una lámina.

Preferentemente, el sustrato es un sustrato mecanizado fotoquímicamente y/o mecanizado por láser.

- 10 En otras realizaciones, el sustrato puede estar compuesto de una región de metal en polvo sinterizada porosa unida a una región no porosa. El espesor de dicho sustrato de metal en polvo sinterizado debería estar normalmente en la región de 250 a 1000  $\mu\text{m}$ .

preferentemente, una o ambas de las capas de electrodo primera y segunda tiene(n) un espesor de aproximadamente 10 hasta 25  $\mu\text{m}$ .

- 15 Más preferentemente, una o ambas de las capas de electrodo primera y segunda capas tiene(n) un espesor de aproximadamente 10 a 15  $\mu\text{m}$ .

Preferentemente, una o ambas de las capas de electrodo primera y segunda es un material sinterizado.

En una realización preferida, una de las capas de electrodo primera y segunda comprende una mezcla en polvo sinterizada de conductor mixto de óxido de perovskita y ceria dopada con tierras raras.

- 20 Preferentemente, la mezcla en polvo comprende aproximadamente el 60% en volumen de conductor mixto de óxido de perovskita y aproximadamente el 40% en volumen de ceria dopada con tierras raras.

Preferentemente, el conductor mixto de óxido de perovskita de la mezcla en polvo comprende  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ , donde  $0,5 \geq x \geq 0,2$  y  $1 \geq y \geq 0,2$ .

- 25 Más preferentemente, el conductor mixto de óxido de perovskita de la mezcla en polvo comprende uno de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Gd}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$  and  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ .

Preferentemente, la ceria dopada con tierras raras de la mezcla en polvo comprende  $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-x/2}$ , donde RE es una tierra rara y  $0,3 \geq x \geq 0,05$ .

Más preferentemente, la ceria dopada con tierras raras de la mezcla en polvo comprende  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ .

- 30 En una realización, una de las capas de electrodo primera y segunda es la capa de electrodo primera proporcionada como una capa de cátodo.

En una realización preferida, la otra de las capas de electrodo primera y segunda comprende una mezcla en polvo sinterizada de  $\text{NiO}$  y ceria dopada con tierras raras o ceria no dopada.

- 35 Preferentemente, la mezcla en polvo de la otra de las capas de electrodo primera y segunda comprende aproximadamente el 50% en volumen de  $\text{NiO}$  y aproximadamente el 50% en volumen de ceria dopada con tierras raras o ceria no dopada.

Preferentemente, la ceria dopada con tierras raras de la otra de las capas de electrodo primera y segunda comprende  $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-x/2}$ , donde RE es una tierra rara y  $0,3 \geq x \geq 0,05$ .

Más preferentemente, la ceria dopada con tierras raras de la otra de las capas de electrodo primera y segunda comprende  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ .

- 40 En una realización particularmente preferente la otra de las capas de electrodo primera y segunda es la segunda capa de electrodo proporcionada como una capa de ánodo.

Preferentemente, la capa de electrolito tiene un espesor de desde aproximadamente 5 hasta 30  $\mu\text{m}$ .

En una realización la capa de electrolito comprende una mezcla en polvo sinterizada de ceria dopada con tierras raras y óxido de cobalto.

- 45 Preferentemente, la mezcla en polvo sinterizada de la capa de electrolito comprende aproximadamente el 98% molar de ceria dopada con tierras raras y aproximadamente el 2% molar de óxido de cobalto.

Preferentemente, la ceria dopada con tierras raras de la capa de electrolito comprende  $Ce_{1-x}RE_xO_{2-x/2}$ , donde RE es una tierra rara y  $0,3 \geq x \geq 0,05$ .

Más preferentemente, la ceria dopada con tierras raras de la capa de electrolito comprende  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ .

En otra realización, la capa de electrolito comprende una capa sinterizado de ceria dopada.

- 5 La presente invención proporciona además un apilamiento de célula de combustible que comprende una pluralidad de las células de combustible anteriormente descritas.

La salida de potencia y la escalabilidad de la célula de combustible se mejoran en realizaciones preferidas en las que se proporcionan un conjunto de elementos comprendiendo cada uno una capa de electrodo primera, una capa de electrolito y una capa de electrodo segunda después de dicho sustrato.

- 10 En una realización preferida, la presente invención evita la necesidad de usar cierres herméticos frágiles usando un sustrato de lámina de metal incluyendo una región porosa fabricada mediante producción fotoquímica y composiciones de célula que permiten el funcionamiento a 500°C o por debajo. Esta temperatura de funcionamiento relativamente baja permite el uso de juntas compatibles comercialmente disponibles para sellar la configuración interna del colector incorporada en las placas bipolares.

- 15 Ahora se describirá una realización preferente de la presente invención a continuación en el presente documento a modo de ejemplo sólo con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 ilustra una vista seccional vertical una célula de combustible de acuerdo con una realización preferida de la presente invención;

La figura 2 ilustra a escala ampliada una vista seccional vertical de parte de la célula de combustible de la figura 1;

- 20 La figura 3 ilustra una vista en el plano de la célula de combustible de la figura 1, con un cierre hermético periférico situado en ella;

La figura 4 ilustra curvas de rendimiento I-V previstas para el funcionamiento de una célula individual a 500°C; y

La figura 5 ilustra un apilamiento con cada capa de sustrato portando un conjunto de células.

- 25 La célula de combustible 1 incluye un sustrato de acero inoxidable ferrítico 3, en esta realización una lámina que tiene un espesor de 100  $\mu\text{m}$ . En otras realizaciones, el sustrato puede estar compuesto de una región de metal en polvo sinterizada porosa unida a una región no porosa. El espesor de dicho sustrato de metal en polvo sinterizado debería estar normalmente en la región de 250 a 1000  $\mu\text{m}$ . En esta realización, el sustrato de lámina 3 incluye un revestimiento activo que proporciona protección del entorno de funcionamiento y es tal que proporciona conductividad suficiente como para proporcionar vías de corriente buenas y para permitir un contacto interfacial bueno. Los revestimientos preferidos incluyen  $\text{LaMnO}_3$  dopado (LMO),  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-}$  (LSCF),  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Gd}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$  y  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ . Un acero inoxidable ferrítico adecuado es un acero inoxidable estabilizado con titanio/niobio que contiene desde el 17,5 hasta el 18,5% en peso de Cr (denominación europea 1.4509). El sustrato de lámina 3 incluye un hueco 5, en esta realización de forma cuadrada, en una superficie 3a del mismo, una región porosa 7 que es adyacente al hueco 5 e incluye una pluralidad de aberturas 9 que interconectan de forma fluida el hueco 5 y la otra superficie 3b del sustrato de lámina 3, y una región no porosa 8 que une la región porosa 7. En esta realización, el hueco 5 y las aberturas 9 en el sustrato de lámina 3 se forman mediante producción fotoquímica (PCM) y/o producción por láser lo que permite un control excelente sobre la forma y el área de la región porosa 7, la forma y el tamaño del poro y la porosidad fraccional, ya que estos parámetros se pueden especificar en la imagen fotolitográfica inicial. La producción fotoquímica y/o la producción por láser también proporciona una superficie muy plana para los procedimientos de deposición posteriores. Adicionalmente, la producción fotoquímica y/o la producción por láser es muy adecuada para la producción en masa.

- La célula de combustible 1 incluye además una capa de electrodo porosa 11, en esta realización, una capa de cátodo que tiene un espesor de desde 10 hasta 15  $\mu\text{m}$ , depositada en el hueco 5 en el sustrato de lámina 3 mediante cualquier técnica de procesamiento cerámico convencional, en particular serigrafía y colada laminar. En esta realización, la capa de cátodo 11 se fabrica a partir de una composición de cátodo que comprende una mezcla del 60% en volumen de polvo de LSCF y el 40% en volumen de  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  (CGO) en polvo, que, cuando se sinteriza, proporciona una estructura compuesta porosa con tres redes de percolación interpenetrantes (véase V. Dusastre y J.A. Kilner, Solid State Ionics, 126, 1999, 163). El tamaño promedio de partícula de los polvos de la composición de cátodo está en el intervalo de desde 0,1 hasta 10  $\mu\text{m}$ , preferentemente en el intervalo de desde 0,1 a 1  $\mu\text{m}$ . Otros materiales de electrodo incluyen  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Gd}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$  y  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ .

- La célula de combustible 1 incluye adicionalmente una película de electrolito 13, teniendo en esta realización un espesor de desde 10 hasta 20  $\mu\text{m}$ , depositada sobre la capa de cátodo 11 de modo que se extienda más allá de la periferia del mismo, usando de nuevo técnicas de procesamiento cerámico convencionales. En una realización, la película de electrolito 13 se fabrica a partir de una composición que comprende el 98% molar de CGO y el 2% molar de

óxido de cobalto. Los materiales de la capa de cátodo 11 y la película de electrolito 13 una vez se depositan, se sinterizan entonces a una temperatura de sinterización de aproximadamente 950°C en una atmósfera neutra para evitar la oxidación excesiva del sustrato de lámina 3. Se ha encontrado que esta temperatura de sinterización es suficiente, como se da a conocer en el documento EP-A-1000913, para permitir que la composición de CGO/óxido de cobalto sinterice para proporcionar una película de electrolito impermeable densa. 13. Usando CGO como material para la película de electrolito 13, los coeficientes térmicos de expansión de la película de electrolito 13 y del sustrato de lámina 3 se corresponden bien, teniendo CGO y el acero inoxidable ferrítico coeficientes de expansión térmica de  $12,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , permitiendo que la célula de combustible resista el ciclado de temperatura rápido, lo que es una ventaja importante para apilamientos de células de combustibles pequeños que pueden encontrar tales condiciones de funcionamiento, tales como las incorporadas en un APU de un vehículo. Siempre que la densidad del electrolito depositado sea lo suficientemente alta (aproximadamente > 60% de la densidad teórica) también es posible entonces usar un polvo de electrolito de CGO apropiado sin adiciones de óxido de cobalto. Además, significativamente, la célula de combustible 1 puede funcionar a temperaturas de 500°C o menos.

La célula de combustible 1 incluye además una capa de electrodo porosa adicional 17, en esta realización, teniendo una capa de ánodo un espesor de desde 10 hasta 25  $\mu\text{m}$ , depositada en la película de electrolito 13, usando de nuevo técnicas de procesamiento cerámico convencionales. En esta realización, la capa de ánodo 17 se fabrica a partir de una composición que comprende el 50% en volumen de NiO y el 50% en volumen de CGO. El material de la capa de ánodo 17 una vez se deposita se sinteriza después a una temperatura de aproximadamente 900°C para proporcionar una estructura compuesta porosa con tres redes de percolación interpenetrantes. Otros materiales para los electrodos, tales como las perovskitas discutidas anteriormente, son también posibles.

La célula de combustible 1 incluye además una placa bipolar de acero inoxidable ferrítico 19, que tiene la misma composición que el sustrato de lámina 3, unido a la región periférica. no porosa 8 de la otra superficie 3b de la misma. En la unión de la periferia del sustrato de lámina 3 a la placa bipolar 19, se proporciona un cierre hermético que actúa para evitar que el oxidante entre directamente en contacto con el combustible. En esta realización, la placa bipolar 19 es para una configuración de flujo cruzado simple con colectores internos. En realizaciones preferidas la placa bipolar 19 se produce a partir de una placa gruesa o se prensa a partir de una lámina de metal. El prensado a partir de una lámina de metal más fina tiene la ventaja de reducir el peso y la masa térmica. En realizaciones preferidas, la región periférica 8 del sustrato de lámina 3 se sueldan por fusión (por ejemplo, con láser) o se sueldan fuertemente a una, en esta realización la superior, superficie 19a de la placa bipolar 19 para proporcionar un excelente contacto eléctrico. En un apilamiento, la otra superficie inferior 19b de la placa bipolar adyacente 19 se prensa contra la capa de ánodo porosa 17 para establecer el contacto eléctrico. En una realización preferida, se proporciona una capa de metal interfacial fina, por ejemplo un lámina, malla o fieltro, y preferiblemente de Ni, entre cada capa de ánodo 17 y la superficie inferior 19b de la placa bipolar adyacente 19 para asegurar un buen contacto eléctrico y una distribución de corriente efectiva. En esta realización, las placas bipolares 19 del apilamiento de célula de combustible están acopladas por barras de resorte que se extienden a través de la periferia de la misma. Mediante el suministro de barras de resorte, las placas bipolares 19 del apilamiento de célula de combustible se pueden mantener bajo una presión predeterminada. En esta realización, el apilamiento de célula de combustible incluye una junta de alta temperatura 21 situada entre y aproximadamente en la periferia de cada una de las placas bipolares 19 para evitar la mezcla directa del aire y los suministros de combustible en los colectores de gas interno.

Tal como se apreciará, el funcionamiento a 500°C permite el uso de materiales de junta compatibles comerciales, lo que simplifica considerablemente el diseño, el ensamblaje y el funcionamiento del apilamiento de célula de combustible en comparación con los apilamientos de célula de combustible que funcionan a temperaturas más altas que requieren cierres herméticos de vidrio-cerámicos o de vidrio frágil. Un material de junta de este tipo es Unilon™ disponible de James Walker, Woking, Surrey. Un beneficio adicional del funcionamiento a 500°C reside en la observación de que la degradación, en particular la corrosión del acero inoxidable, se reduce mucho, permitiendo que el apilamiento de célula de combustible esté en funcionamiento durante periodos de tiempo muy prolongados, normalmente en un exceso de 40.000 horas. Ya que el sustrato de lámina metálica se puede unir fácilmente mediante soldadura fuerte o soldadura por fusión a la placa bipolar metálica, entonces la fabricación de un conjunto (por ejemplo, 4x4) de células individuales sobre una placa bipolar individual más grande es relativamente sencilla usando tecnologías de unión metálica económicas convencionales. Esto proporciona una vía fácil para aumentar a escala la potencia generada en un apilamiento individual, y es otra ventaja principal asociada al uso de sustratos metálicos para células de SOFC. Después de la optimización de la estructura del electrodo, se prevé que el rendimiento de la célula individual reforzada de metal coincidirá con lo indicado recientemente para una célula individual reforzada de ánodo (C. Xia y col., *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4, A52,2001).

La figura 4 también ilustra curvas de rendimiento I-V previstas para el funcionamiento de una célula individual a 500°C. Se observará significativamente que las densidades de potencia específicas tan altas como  $0,4 \text{ W cm}^{-2}$  deben ser factibles a esta temperatura. Sin embargo, la SOFC puede funcionar durante un intervalo de temperaturas (por ejemplo, 400-600°C) produciendo densidades de potencia que varían desde  $0,1-0,5 \text{ W cm}^{-2}$ . El rendimiento dependerá del combustible usado, de la utilización del combustible y de las características del diseño de funcionamiento para una aplicación específica.

La figura 5 ilustra esquemáticamente un apilamiento de célula de combustible 20 en la que cada capa de sustrato 22 porta un conjunto de células 24 formadas de un primer electrodo, un electrolito y un segundo electrodo sobre una

región de lámina de metal porosa. Una lámina de metal con múltiples regiones porosas se puede fijar al sustrato 22 mediante, por ejemplo, la soldadura por fusión en los bordes soldando por puntos en las regiones centrales.

5 Esta disposición en conjunto permite que las células cerámicas sean más pequeñas en área reduciendo así problemas debidos a la contracción y el agrietamiento mientras que se incrementa la potencia total que se puede generar a partir cada capa en el apilamiento. El enfoque en conjunto facilita el ajuste a escala del diseño para lograr salidas de potencia mayores.

Finalmente, se entenderá que la presente invención se ha descrito en su realización preferida y se puede modificar de muchas formas diferentes sin apartarse del alcance de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

10 En una modificación, las capas de electrodo 11, 17 se pueden formar de composiciones graduadas o dúplex para promover el rendimiento del electrodo.

15 En otra modificación, y las capas de electrodo de cátodo y ánodo 11, 17 se pueden invertir de modo que la capa de ánodo 17 esté situada sobre el sustrato de lámina 3 y la capa de cátodo 11 esté situada sobre la capa de electrolito 13. En algunas circunstancias, esto podría facilitar la elaboración más fácil y ser preferente. La composición de ánodo se formular para que sea químicamente estable cuando se expone al ambiente de reducción impuesto por el combustible gaseoso. Durante la fabricación de la película de electrolito denso sobre el sustrato de lámina metálica, se usa normalmente una atmósfera neutra en el horno de sinterización, y por tanto las composiciones del ánodo generalmente son más adecuadas para esta situación que las composiciones del cátodo. Las composiciones de cátodo seleccionadas se pueden degradar irreversiblemente cuando se exponen a las atmósferas de sinterización neutras a temperaturas elevadas.

20 En una modificación adicional, la célula de combustible 1 puede ser de otra forma distinta de la cuadrada, por ejemplo, redonda.

Además, en otra modificación adicional, la presente invención se puede aplicar a un diseño de célula de combustible circular incluyendo un colector central.

25 En otra modificación adicional, la célula de combustible I puede fabricarse mediante cosinterización del material de las capas de electrodo 11, 17 y la capa de electrolito 13.

## REIVINDICACIONES

1. Una célula de combustible de óxido sólido, que comprende:
  - un sustrato de acero inoxidable ferrítico que define las superficies primera y segunda y que incluye una región porosa y una región no porosa uniendo la región porosa;
- 5 una placa bipolar de acero inoxidable ferrítico situada bajo la primera superficie de la región porosa del sustrato y que está unida de forma sellada a la región no porosa del sustrato sobre la región porosa del mismo;
  - una primera capa de electrodo situada sobre la segunda superficie de la región porosa del sustrato;
  - una capa de electrolito situada sobre la primera capa de electrodo; y
  - una segunda capa de electrodo situada sobre la capa de electrolito.
- 10 2. La célula de combustible de la reivindicación 1, en la que el acero inoxidable ferrítico es un acero inoxidable ferrítico que no contiene aluminio.
3. La célula de combustible de la reivindicación 1 ó 2, en la que el acero inoxidable ferrítico es un acero inoxidable ferrítico estabilizado con titanio/niobio.
- 15 4. La célula de combustible de la reivindicación 3, en la que el acero inoxidable ferrítico contiene de desde aproximadamente el 17,5 hasta el 18,5% en peso de Cr, según se define por la denominación europea 1.4509.
5. La célula de combustible de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el sustrato tiene un espesor de desde aproximadamente 50 hasta 250  $\mu\text{m}$ .
6. La célula de combustible de las reivindicaciones 5, en la que el sustrato tiene un espesor de desde aproximadamente 50 hasta 150  $\mu\text{m}$ .
- 20 7. La célula de combustible de la reivindicación 6, en la que el sustrato tiene un espesor de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ .
8. La célula de combustible de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la región porosa del sustrato incluye una pluralidad de aberturas que interconectan de forma fluida la primera y segunda superficies del sustrato.
9. La célula de combustible de la reivindicación 8, en la que las aberturas están espaciadas uniformemente.
10. La célula de combustible de la reivindicación 8 ó 9, en la que las aberturas tienen una dimensión lateral de desde aproximadamente 5 hasta 250  $\mu\text{m}$ .
- 25 11. La célula de combustible de la reivindicación 10, en la que las aberturas tienen una dimensión lateral de desde aproximadamente 20 hasta 50  $\mu\text{m}$ .
12. La célula de combustible de la reivindicación 11, en la que las aberturas tienen una dimensión lateral de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ .
- 30 13. La célula de combustible de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en la que las aberturas comprenden de desde aproximadamente el 30 hasta el 65 % del área de la región porosa del sustrato.
14. La célula de combustible de la reivindicación 13, en la que las aberturas comprenden de desde aproximadamente el 50 hasta el 55 % del área de la región porosa del sustrato.
- 35 15. La célula de combustible de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en la que el sustrato incluye un revestimiento activo de un óxido electrónicamente conductivo.
16. La célula de combustible de la reivindicación 15, en la que el revestimiento activo es un conductor mixto de óxido de perovskita.
17. La célula de combustible de la reivindicación 16, en la que el conductor mixto de óxido de perovskita del revestimiento activo comprende  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CO}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ , en la que  $0,5 \geq x \geq 0,2$  y  $0,3 \geq y \geq 0,2$ .
- 40 18. La célula de combustible de la reivindicación 17, en la que el conductor mixto de óxido de perovskita de la mezcla en polvo comprende uno de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Gd}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$  y  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ .
19. La célula de combustible de la reivindicación 15, en la que el revestimiento activo comprende  $\text{LaMnO}_3$  dopado.
20. La célula de combustible de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en la que el sustrato incluye un hueco en el que la primera capa de electrodo está situada al menos parcialmente.
- 45 21. La célula de combustible de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en la que el sustrato comprende una lámina.



22. La célula de combustible de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en la que el sustrato es un sustrato mecanizado fotoquímicamente y/o mecanizado por láser.
23. La célula de combustible de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, en la que una o ambas de las capas de electrodo primera y segunda tiene(n) un espesor de desde aproximadamente 10 hasta 25  $\mu\text{m}$ .
- 5 24. La célula de combustible de la reivindicación 23, en la que una o ambas de las capas de electrodo primera y segunda tiene(n) un espesor de desde aproximadamente 10 hasta 15  $\mu\text{m}$ .
25. La célula de combustible de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, en la que una o ambas de las capas de electrodo primera y segunda es un material sinterizado.
- 10 26. La célula de combustible de la reivindicación 25, en la que una de las capas de electrodo primera y segunda comprende una mezcla en polvo sinterizada de conductor mixto de óxido de perovskita y ceria dopada con tierras raras.
27. La célula de combustible de la reivindicación 26, en la que la mezcla en polvo comprende aproximadamente el 60% en volumen de conductor mixto de óxido de perovskita y aproximadamente el 40% en volumen de ceria dopada con tierras raras.
- 15 28. La célula de combustible de la reivindicación 27, en la que el conductor mixto de óxido de perovskita de la mezcla en polvo comprende  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CO}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ , en la que  $0,5 \geq x \geq 0,2$  y  $1 \geq y \geq 0,2$ .
29. La célula de combustible de la reivindicación 28, en la que el conductor mixto de óxido de perovskita de la mezcla en polvo comprende  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Gd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ , y  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ .
- 20 30. La célula de combustible de cualquiera de las reivindicaciones 26 a 29, en la que la ceria dopada con tierras raras de la mezcla en polvo comprende  $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-x/2}$ , donde RE es una tierra rara y  $0,3 \geq x \geq 0,05$ .
31. La célula de combustible de la reivindicación 30, en la que la ceria dopada con tierras raras de la mezcla en polvo comprende  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ .
32. La célula de combustible de cualquiera de las reivindicaciones 26 a 31, en la que una de las capas de electrodo primera y segunda es la capa de electrodo primera proporcionada como una capa de cátodo.
- 25 33. La célula de combustible de cualquiera de las reivindicaciones 26 a 32, en la que la otra de las capas de electrodo primera y segunda comprende una mezcla en polvo sinterizada de NiO y de ceria dopada con tierras raras o ceria no dopada.
34. La célula de combustible de la reivindicación 33, en la que la mezcla en polvo de la otra de las capas de electrodo primera y segunda comprende aproximadamente el 50% en volumen de NiO y aproximadamente el 50% en volumen de ceria dopada con tierras raras o ceria no dopada.
- 30 35. La célula de combustible de la reivindicación 33 ó 34, en la que la ceria dopada con tierras raras de la otra de las capas de electrodo primera y segunda comprende  $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-x/2}$ , donde RE es una tierra rara y  $0,3 \geq x \geq 0,05$ .
36. La célula de combustible de cualquiera de las reivindicaciones 33 a 35, en la que la otra de las capas de electrodo primera y segunda es la capa de electrodo segunda proporcionada como una capa de ánodo.
- 35 37. La célula de combustible de la reivindicación 36, en la que la ceria dopada con tierras raras de la otra de las capas de electrodo primera y segunda comprende  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ .
38. La célula de combustible de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 37, en la que la capa de electrolito tiene un espesor de desde aproximadamente 5 hasta 30  $\mu\text{m}$ .
39. La célula de combustible de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 38, en la que la capa de electrolito comprende una mezcla en polvo sinterizada de ceria dopada con tierras raras y óxido de cobalto.
- 40 40. La célula de combustible de la reivindicación 39, en la que la mezcla en polvo sinterizada de la capa de electrolito comprende aproximadamente el 98% molar de ceria dopada con tierras raras y aproximadamente el 2% molar de óxido de cobalto.
41. La célula de combustible de la reivindicación 39 ó 40, en la que la ceria dopada con tierras raras de la capa de electrolito comprende  $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-x/2}$ , en la que RE es una tierra rara y  $0,3 \geq x \geq 0,05$ .
- 45 42. La célula de combustible de la reivindicación 41, en la que la ceria dopada con tierras raras de la capa de electrolito comprende  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ .
43. La célula de combustible de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 38, en la que la capa de electrolito comprende una capa sinterizada de ceria dopada.

**44.** La célula de combustible de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 43, en la que se proporcionan un conjunto de elementos comprendiendo cada uno una primera capa de electrodo, una capa de electrolito y una segunda capa de electrodo después de dicho sustrato.

**45.** Un apilamiento de célula de combustible que comprende una pluralidad de células de combustible de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 43.

5

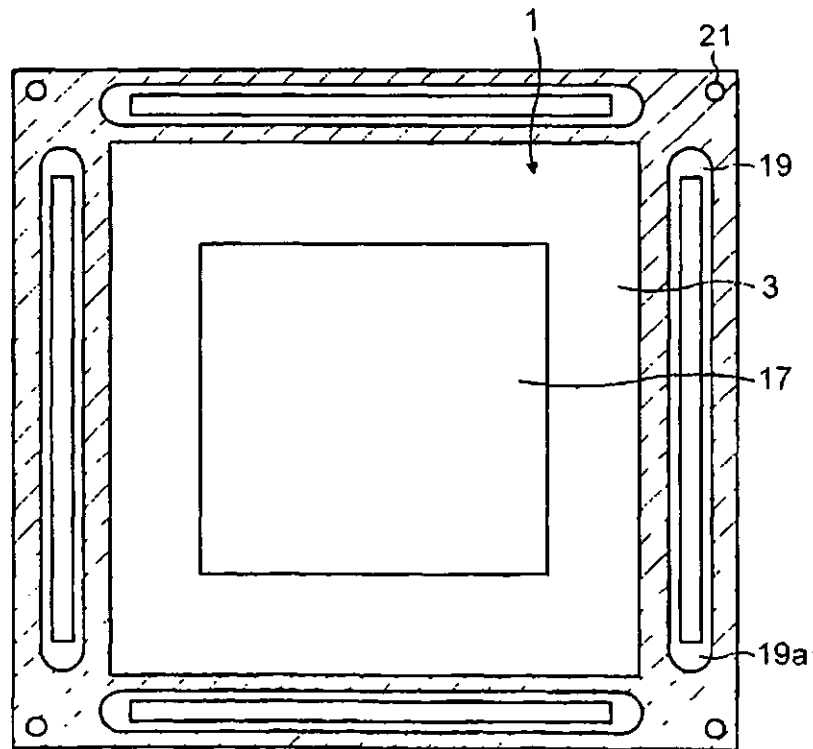
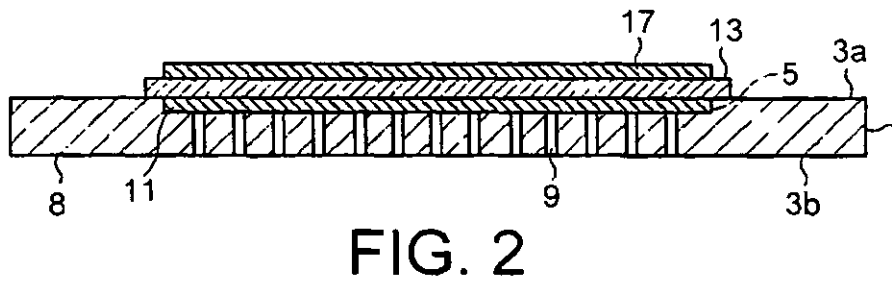
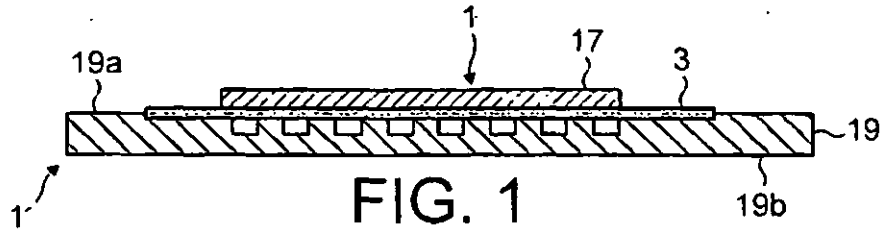


FIG. 3

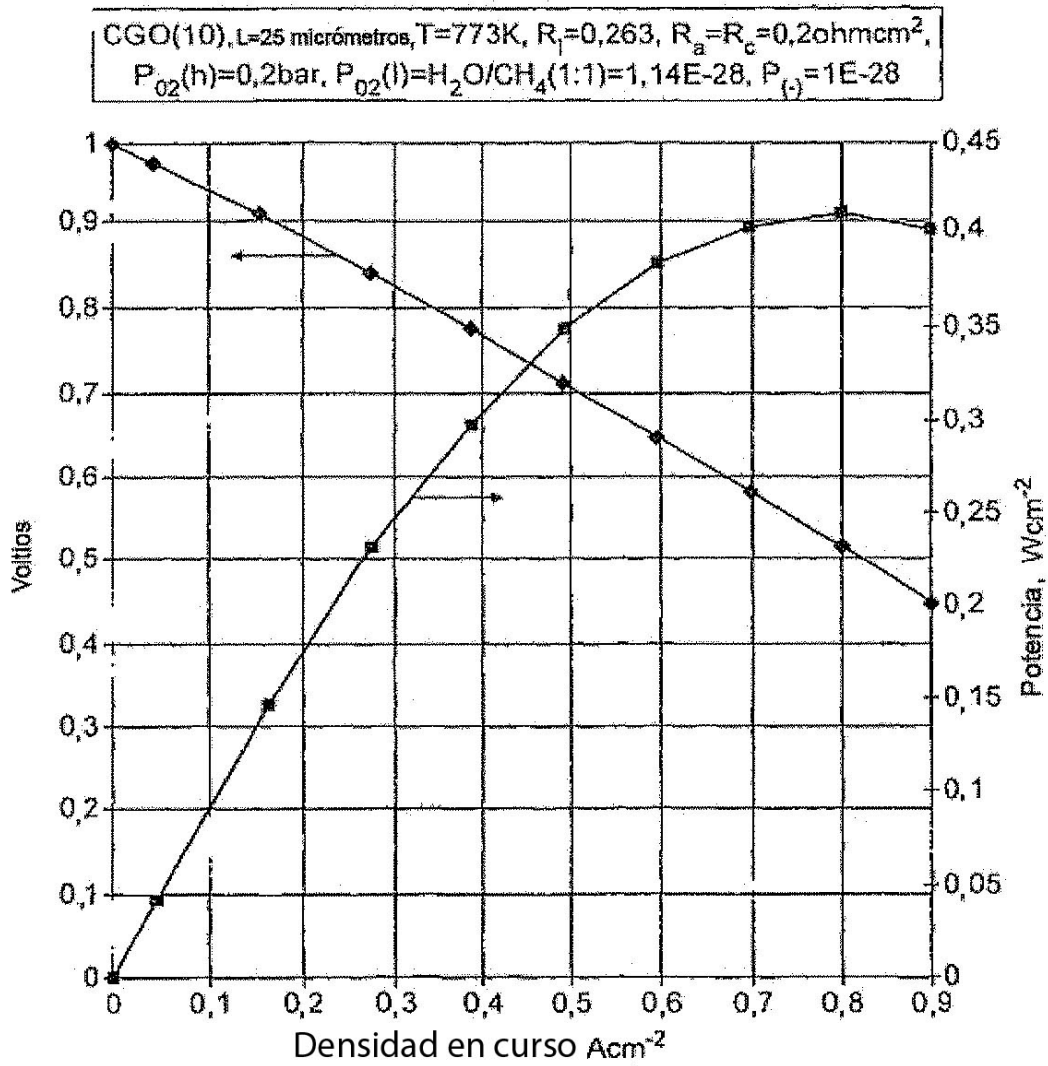


FIG. 4

