

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 792**

51 Int. Cl.:
H01M 4/88 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
H01M 8/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08794955 .8**
96 Fecha de presentación: **01.08.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2183808**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.05.2010**

54 Título: **Electrodos compuestos químicamente sinterizados y procedimientos de fabricación**

30 Prioridad:
03.08.2007 US 888943

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.05.2012

73 Titular/es:
LILLIPUTIAN SYSTEMS, INC.
36 JONSPIN ROAD
WILMINGTON, MA 01887, US

72 Inventor/es:
BYARS, Zachary;
RULE, John;
GANESHANANTHAN, Ramanan;
PETROVSKY, Vladimir;
VERMA, Atul y
SCHAEVITZ, Samuel, B.

74 Agente/Representante:
Ponti Sales, Adelaida

ES 2 381 792 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

Electrodos compuestos químicamente sinterizados y procedimientos de fabricación

5 CAMPO TÉCNICO

[0001] Los sistemas y procedimientos, incluyendo procedimientos de fabricación, descritos en el presente documento, se refieren a pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) que usan un electrolito sólido que puede estar formado como una membrana semipermeable fina o un sustrato de soporte, que tiene un electrodo formado por un procedimiento de sinterización y adherido al sustrato de soporte.

ANTECEDENTES

[0002] Las pilas de combustible producen electricidad a partir de reacciones químicas. Las reacciones químicas típicamente hacen reaccionar hidrógeno y aire/oxígeno como reaccionantes, y producen vapor de agua como un subproducto principal. El hidrógeno se puede proporcionar directamente, en forma de hidrógeno gaseoso, o se puede obtener de otros combustibles, tales como butano u otros hidrocarburos líquidos o gaseosos, que se pueden reformar para aislar hidrógeno gaseoso para la reacción. Una pila de combustible de óxido sólido (SOFC) a menudo es un dispositivo en estado sólido que usa un material cerámico de óxido sólido, tal como óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio (YSZ) como electrolito, que permanece sólido a las temperaturas normales de funcionamiento, típicamente en el intervalo de 800°C, haciéndolo impermeable al transporte de gas. A estas temperaturas, el electrolito es un buen conductor de iones oxígeno con carga eléctrica, y la SOFC aprovecha esta propiedad para generar y extraer corriente eléctrica de la reacción entre el combustible y el aire por el transporte de iones oxígeno a través del electrolito.

[0003] Los montajes de pilas de combustible de óxido sólido usan un par de electrodos porosos separados por un miembro de electrolito sólido para extraer energía del combustible. Los electrodos proporcionan un gran número de sitios de reacción química que permiten que los iones oxígeno con carga eléctrica sean transportados a través del electrolito, creando un potencial eléctrico que puede ser aprovechado por un dispositivo externo. Los electrodos usados por las SOFC tienen incluidos electrodos formados por partículas conductoras de iones térmicamente sinterizados. Para formar estos electrodos sinterizados, se puede extender o aplicar un recubrimiento o capa de partículas conductoras al electrolito de óxido sólido y después el electrolito y las partículas se pueden calentar, típicamente a una temperatura superior a 1000°C. Opcionalmente, este procedimiento de deposición y calentamiento puede tener lugar a lo largo de varias iteraciones, siendo el resultado final una capa sinterizada de material de electrodo duro formado sobre y adherido al electrolito. Típicamente, este procedimiento se usa para formar electrodos en ambos lados del electrolito, de modo que el procedimiento produce una capa de electrolito que tiene electrodos a cada lado.

[0004] Aunque estos procedimientos para formar los electrodos sinterizados pueden funcionar bien, requieren una temperatura que es suficientemente alta para producir o tener riesgo de producir daño estructural del electrolito de óxido. El riesgo de daño aumenta con la fragilidad de la capa de electrolito. Un problema hoy en día es que la capa de electrolito usada en las SOFC parece que funciona mejor si se aplica como una capa muy fina de material sobre un sustrato que actúa como un soporte mecánico. La capa fina de electrolito proporciona una mayor eficacia por volumen de material que una capa más gruesa. Esto puede dar mayores densidades de potencia para el dispositivo de pila de combustible. Sin embargo, cuando las capas crecen más finas, el electrolito se hace más susceptible al daño térmico, y por lo tanto, en un procedimiento iterativo de ciclos térmicos que calienta las capas finas del electrolito a temperaturas relativamente altas, puede fallar ya que la energía térmica puede combar o estropear de otra forma la capa de electrolito.

[0005] El documento WO 00/39358 describe un procedimiento para producir electrodos de pilas de combustible de acuerdo con la parte de precaracterización de la reivindicación 1.

[0006] Sigue siendo necesario en la técnica proporcionar procedimientos mejorados para fabricar las SOFC que tienen electrolitos sólidos de capa fina, y proporcionar SOFC que tengan electrodos que se fabriquen de forma más fiable.

RESUMEN

[0007] La presente invención proporciona un procedimiento para producir electrodos de pilas de combustible caracterizado de acuerdo con la reivindicación 1

[0008] Los sistemas y procedimientos descritos en el presente documento incluyen, entre otras cosas, electrodos conductores iónicos y eléctricos y procedimientos para hacerlos. Aunque tienen muchas aplicaciones, se entenderá que los sistemas y procedimientos descritos en el presente documento son adecuados para usar en fábricas en líneas de producción de dispositivos de pilas de combustible de película fina, en los que la pila de combustible tiene sustrato y/o capa de electrolito finos, que son dañados fácilmente por procedimientos de formación

de electrodos de ciclos térmicos de temperatura más alta.

[0009] En una práctica, las capas se aplican como materiales separados que se disponen en etapas separadas. Sin embargo, en prácticas alternativas, los dos materiales se pueden mezclar entre sí en una disolución y aplicar esta disolución de forma iterativa. En prácticas opcionales adicionales los dos materiales se pueden mezclar entre sí en diferentes cantidades relativas para aplicar mezclas de diferentes concentraciones, y estas mezclas de diferentes concentraciones se pueden aplicar sobre el sustrato en etapas separadas. En otras prácticas más, los materiales se pueden disponer como materiales separados en algunas etapas y como mezclas de materiales en otras etapas. El procedimiento usado variará de acuerdo con la aplicación disponible y el material resultante que se desea.

[0010] Continuando con la práctica de disponer los materiales por separado, el procedimiento puede incluir que la segunda capa comprenda también un disolvente, y en el que el calentamiento evapora el disolvente, produciendo así un recubrimiento sólido sobre la primera capa. El recubrimiento puede comprender el componente inorgánico y el componente inorgánico puede ser platino y/o manganato de estroncio y lantano. También se pueden usar otros materiales adecuados.

[0011] Durante el calentamiento, la temperatura del sustrato, cuando se aplica la segunda capa, es mayor que aproximadamente 50°C, y opcionalmente el calentamiento se puede producir simultáneamente con la aplicación de la segunda capa. El procedimiento de aplicar la segunda capa puede comprender un procedimiento de pintado, serigrafado, recubrimiento por inmersión, pulverización, dispensación con una aguja, y chorro. Alternativamente, el líquido puede comprender una disolución de electrodeposición, y cuando se aplica la segunda capa, el sustrato se puede suspender en un baño del líquido. También se pueden usar otras técnicas adecuadas.

[0012] El calentamiento puede comprender un primer procedimiento de calentamiento y un segundo procedimiento de calentamiento, en el que el segundo calentamiento se lleva a cabo a una temperatura mayor que el primero. El primer calentamiento puede calentar a una temperatura de aproximadamente 70°C y el segundo calentamiento comprende calentar a una temperatura de aproximadamente 450°C.

[0013] El primer material aplicado al sustrato puede comprender un material conductor de iones, y opcionalmente puede ser uno de óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio, óxido de cerio, óxido de hafnio, u otros materiales o combinaciones de estos materiales que son adecuados para la aplicación. El segundo material también puede comprender un componente inorgánico conductor de iones y un tercer material aplicado puede incluir un líquido que tiene un componente inorgánico conductor electrónico.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0014] Estas y otras características y ventajas se entenderán mejor mediante la siguiente descripción ilustrativa con referencia a los dibujos adjuntos, en los que los elementos similares están marcados con designaciones de referencias iguales y pueden no estar dibujados a escala.

La fig. 1 representa un diagrama de flujo de un procedimiento de acuerdo con la invención para fabricar un montaje de pila de combustible;

La fig. 2 presenta una vista del corte transversal de una pila de combustible plana de acuerdo con una realización de la invención;

La fig. 3 representa una colección de partículas conductoras de iones depositadas sobre un sustrato;

La fig. 4 representa las partículas conductoras de iones de la fig. 3 después de un procedimiento de sinterización;

La fig. 5 representa la deposición de material polimérico sobre las partículas sinterizadas mostradas en la fig. 4;
La fig. 6 representa el electrodo compuesto y la estructura colectora de corriente;

La fig. 7A representa un sustrato de soporte de la pila de combustible que tiene una pluralidad de "pozos" de membranas formados sobre el sustrato y espaciados entre sí;

La fig. 7B representa una vista lateral del corte transversal de un solo pozo de membrana en el sustrato representados en la figura 7A;

La fig. 7C representa con más detalle una membrana de la pila de combustible con un electrodo formado en el mismo de acuerdo con el procedimiento representado en la figura 1;

Las figuras 8A-H representan gráficamente un procedimiento de acuerdo con la invención para formar un electrodo sobre una superficie sustrato;

Las figuras 9A-9D muestran un SEM de un electrodo de acuerdo con la invención y una representación ilustrativa de un procedimiento de recubrimiento de partículas;

La figura 10 representa un ejemplo de una pila de combustible que tiene el electrodo compuesto formado usando el procedimiento descrito en la figura 1.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES ILUSTRATIVAS

[0015] La invención, en diferentes realizaciones, proporciona dispositivos y procedimientos que tienen electrodos porosos y conductores para, entre otras cosas, montajes de pilas de combustible portátiles. Se describen además procedimientos para fabricarlos. Más en particular, los sistemas y procedimientos descritos en el presente documento incluyen sistemas y procedimientos para formar un electrodo conductor iónico y eléctrico. El electrodo se puede formar como una capa de material depositada sobre la superficie de un electrolito sólido, y opcionalmente sobre las paredes de una estructura de soporte unida a, y que soporta, la capa de electrolito. En una realización, el electrodo se forma como una capa de conformación de un material compuesto que tiene propiedades de un electrodo y un colector de corriente. La capa de conformación puede recubrir al menos un lado de una capa fina de electrolito de óxido sólido y recubrir también las paredes de una estructura de soporte de MEMS que mantiene y soporta el electrolito de óxido sólido.

[0016] En una práctica, el procedimiento de formación del electrodo usa un procedimiento iterativo de deposición sobre un electrolito sólido de un recubrimiento de partículas no conectadas compuestas de un material conductor iónico. También se aplica una disolución líquida. La disolución líquida incluye un componente inorgánico. El líquido depositado se calienta a una temperatura suficiente para evaporar o eliminar de otra forma algunos o todos los componentes volátiles de la disolución líquida. Típicamente, la temperatura es inferior a 1000°C y a menudo de aproximadamente 850°C. El efecto de calentar la disolución es hacer que el material conductor de iones en la disolución se adhiera a la superficie de las partículas conductoras de iones existentes y forme conexiones entre estas partículas. Se entiende que esto crea una estructura de soporte de esqueleto conductor de iones. Dentro de los intersticios de esta estructura de soporte de esqueleto, también se entiende que la etapa de calentamiento da como resultado la deposición del componente inorgánico que empezará a formar una estructura conductora de electrones. El procedimiento de aplicar la disolución líquida y calentar se puede repetir hasta que se ha dispuesto una capa suficientemente gruesa sobre el electrolito sólido para proporcionar la estructura del electrodo compuesto deseada.

[0017] Más en particular, los sistemas y procedimientos descritos en el presente documento incluyen un procedimiento para formar una capa conductora iónica y eléctrica sobre una superficie, tal como el procedimiento 10 ilustrado por el diagrama de flujo presentado en la figura 1. El procedimiento 10 empieza en la etapa 12 cuando se proporciona una capa sustrato de silicio que soporta una capa de electrolito sólido. El electrolito puede ser una capa fina, densa, de 1 μm de grosor de electrolito de ZrO₂ dopado con Y (YSC). La capa fina de electrolito se puede depositar sobre un sustrato, que es silicio, nitruro de silicio, un material cerámico o algún otro material o combinación de materiales útil para formar una estructura de soporte para la capa de electrolito.

[0018] Se pueden usar diferentes estructuras de soporte y la estructura seleccionada dependerá de la aplicación disponible. En las siguientes realizaciones ilustradas, la estructura de soporte discutida es una capa de nitruro de silicio rica en silicio que se moldea en una matriz de islas espaciadas. Se entiende que esto proporciona una estructura que reducirá la probabilidad de que el electrolito se agriete durante la formación o el funcionamiento, ya que en dichos momentos el ciclo térmico de las operaciones da como resultado la diferente expansión térmica de la capa de electrolito y la estructura de soporte creando estrés y tensión en el dispositivo de la pila de combustible. Dichos estrés y tensión pueden dar como resultado el agrietamiento que puede interferir con el funcionamiento de la pila de combustible. El uso de una estructura de soporte que forma el electrolito como una matriz de islas de membranas de película fina, puede ayudar a reducir el agrietamiento que se puede producir en la capa de electrolito. Se describe una descripción más detallada de dicha estructura de soporte en la publicación de la solicitud de patente de EE.UU. US 2005/011589 A1, titulada "Stressed Thin-Film Membrane Islands" (Islas de membranas de película fina estresadas). Sin embargo, el experto en la técnica debe entender que dichas estructuras de soporte son ejemplos del tipo de estructuras de soporte que se pueden usar con los procedimientos y sistemas descritos en el presente documento, y dichos procedimientos y sistemas descritos no están limitados a una estructura de soporte que comprende una pluralidad de islas espaciadas y de hecho puede trabajar con otras estructuras de soporte incluyendo sustratos de nitruro de silicio ricos en silicio relativamente grandes, sustratos formados de materiales plásticos y cerámicos, sustratos formados en cilindros y otras geometrías, sin salirse del alcance de la invención.

[0019] Volviendo a la figura 1, el procedimiento 10 avanza a la etapa 14, donde en las etapas 14 a 24 el procedimiento realiza un procedimiento de recubrimiento iterativo que sinteriza químicamente una capa de electrodo sobre la estructura de soporte. Más en particular, en la etapa 14 el procedimiento 10 aplica a una superficie del sustrato una capa de partículas no conectadas. Típicamente en la etapa 14, las partículas aplicadas son partículas hechas de un material conductor iónico tal como óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio, óxido de cerio u óxido de hafnio. Como se muestra en la figura 3, las partículas conductoras de iones aplicadas están dispuestas casi como partículas de arena sobre la parte superior de la superficie del sustrato. Aunque se tocan, las partículas no

están conectadas y por lo tanto tienen cierta capacidad de moverse una con respecto a otra. Una vez aplicada, el procedimiento 10 avanza a la etapa 18 en la que se aplica una disolución líquida que tiene un componente inorgánico a las partículas que estaban previamente dispuestas sobre el sustrato de soporte. El componente inorgánico puede ser platino, manganato de estroncio y lantano, o algún otro componente inorgánico adecuado. Un ejemplo de un líquido adecuado sería ácido hexacloroplatínico, posiblemente diluido con un disolvente estándar tal como butoxietanol para modificar la viscosidad y el comportamiento humectante. Con el líquido aplicado, las partículas conductoras de iones ahora se cubren o se cubren sustancialmente con el líquido que recubre las partículas y llena los intersticios.

10 **[0020]** Después de aplicar el líquido en la etapa 18, el procedimiento avanza a la etapa 20 en la que la capa líquida se calienta a una temperatura inferior a 1000°C y típicamente a aproximadamente 850°C. Esto permite que los componentes de la capa líquida que son volátiles por debajo de 1000°C se evaporen dejando atrás los materiales no volátiles para que actúen como un recubrimiento que permanece sobre las partículas conductoras de iones. Esto empieza a formar el esqueleto conductor de iones que surge de la conexión de las partículas conductoras de iones previamente no unidas. Además, el componente inorgánico en la disolución líquida se puede dejar para proporcionar partículas conductoras eléctricas que en posteriores iteraciones proporcionarán una estructura de esqueleto conductor eléctrico en la capa de electrolito. Por lo tanto, la figura 1, muestra la etapa 22 adicional en la que el procedimiento 10 determina si realizar aplicaciones adicionales de la disolución líquida que tiene el compuesto inorgánico y la etapa de calentamiento dispuesta en la etapa 20. El procedimiento continúa hasta que se desarrolla la capa de electrolito adecuada para la aplicación sobre el sustrato de soporte. Una vez que la capa de electrolito se ha completado el procedimiento 10 se mueve a la etapa 24 y termina.

[0021] La temperatura seleccionada para usar durante la etapa de calentamiento 20 se puede ajustar por debajo de la temperatura a la que se produciría el daño de un electrolito de óxido sólido y de un sustrato basado en silicio. Como tal, el procedimiento representado en la figura 1 es adecuado para usar como dispositivos de MEMS y electrolitos de óxido sólido de capa fina, los cuales son ambos susceptibles de dañarse a las temperaturas usadas habitualmente durante los procedimientos de sinterización térmica usados para formar electrodos. Por lo tanto, en un aspecto los sistemas y procedimientos descritos en el presente documento permiten usar los dispositivos de capa fina, tales como electrolitos de capa fina y dispositivos y estructuras de MEMS de capa fina con electrodos compuestos que se forman sobre dichos dispositivos por procedimientos de deposición.

[0022] Volviendo a la figura 2, se representa una vista del corte transversal de una realización de la invención. En particular, la figura 2 representa una vista parcial del corte transversal de una pila de combustible 30 que tiene una capa de electrolito 32 puesta sobre la parte superior y adherida a una estructura de soporte de nitruro de silicio 34. Una película de electrodo 38 recubre la estructura de soporte de nitruro de silicio y está puesta en contacto eléctrico y contacto físico con las capas de electrolito 32 como se muestra en la figura 2. En la realización representada en la figura 2, la película de electrodo 38 se ha formado de acuerdo con el procedimiento 10 descrito con referencia a la figura 1. La película de electrodo 38 es una película químicamente sinterizada que proporciona conducción iónica y eléctrica. Como se muestra en la figura 2, ambos lados del electrolito de la pila de combustible están cubiertos por la película de electrodo 38. La película de electrodo 38 sería un ánodo permeable o un cátodo permeable dependiendo del funcionamiento de la pila de combustible. Cuando el aire fluye a lo largo del cátodo, las moléculas de oxígeno se ponen en contacto con la interfase del cátodo/electrolito y adquieren catalíticamente cuatro electrones del cátodo cuando se dividen en dos iones oxígeno. Los iones oxígeno se difunden en la capa de electrolito 32 y migran al otro lado de la pila de combustible donde encontrarían un ánodo. Los iones oxígeno encuentran el combustible en la interfase del ánodo/electrolito y reaccionan catalíticamente, dando agua, dióxido de carbono, calor y electrones. La película de electrodo 38 permite que los electrones sean transportados a través del ánodo a un dispositivo externo y devueltos al cátodo, proporcionando una fuente de energía eléctrica útil. Por lo tanto, la película de electrodo 38 representada en la figura 2 es suficientemente porosa para permitir, al menos en determinadas condiciones de presión de gas, el transporte, al menos en determinadas condiciones de presión de gas, de una molécula de oxígeno a la interfase del cátodo/electrolito que existe entre la capa de electrolito 32 y la película de electrodo 38.

[0023] Las figuras 3 a 6 representan ilustraciones de un procedimiento de acuerdo con la invención para la sinterización química de la película de electrodo 38 sobre la estructura de soporte de nitruro de silicio 34 y la capa de electrolito 32 mostrada en la figura 2. En el procedimiento discutido, el sustrato de soporte será un sustrato de soporte de nitruro de silicio rico en silicio. Aunque puede haber SiO dentro de la estructura de soporte, es común controlar la cantidad de SiO que se puede formar bajo el electrodo, ya que el SiO es un aislante e interfiere con el flujo eléctrico. Como se muestra en la figura 2, el sustrato de soporte puede ser una estructura de MEMS que tiene las dimensiones típicas de un dispositivo de MEMS tal como las dimensiones dadas con referencia a las figuras 7B y 7C. Sin embargo, el procedimiento descrito y mostrado en las figuras 3 a 6 no está así limitado, y se puede usar cuando se forman estructuras de electrodos sobre capas de electrolito y estructuras de soporte usadas en pilas de combustible a gran escala u otros dispositivos.

[0024] Volviendo a la figura 3, se representa una pluralidad 40 de partículas conductoras de iones 42 que están depositadas sobre la superficie 44 de la superficie del soporte de nitruro de silicio tal como la pared de nitruro de silicio 34 representada en la figura 2. Las partículas conductoras de iones 42 mostradas en la figura 3 también estarían depositadas en la parte superior de la capa de electrolito 32 mostrada en la figura 2. La representación de

las partículas 42 que están depositadas entre las paredes de nitruro de silicio y la parte superior de la capa de electrolito se muestra en la ilustración de la figura 8B.

[0025] Una vez depositado, se puede aplicar un recubrimiento de polímero (no se muestra) y los materiales se pueden calentar a una temperatura inferior a 1000 grados Celsius, y típicamente alrededor de 850 grados Celsius.

[0026] Después del procedimiento de calentamiento, o cocción, las partículas conductoras de iones 42 empiezan a unirse en un esqueleto conductor de iones 48 tal como se representa en la figura 4. Como se muestra en la figura 4, las partículas conductoras de iones ahora están en contacto entre sí y proporcionan caminos para los iones que se extenderán de un lado al otro del electrodo. También se forman intersticios 50 dentro del esqueleto conductor de iones 48.

[0027] Volviendo a la figura 5, se muestra la aplicación de un compuesto que tiene un componente inorgánico 52 tal como platino o níquel. El compuesto inorgánico puede caer en los intersticios de SiO del esqueleto conductor de iones 48 representado en la figura 4. Cuando el compuesto aplicado se calienta, el componente inorgánico puede formar una matriz de caminos conductores de electrones formados dentro de la estructura de electrodo conductor de iones. Esto proporciona un electrodo compuesto y la estructura colectora de corriente formada en las paredes de nitruro de silicio 34 y la capa de electrolito 32. El procedimiento de las figuras 3 a 6 se puede repetir hasta que se desarrolle una capa suficientemente gruesa. Se observará que se pueden considerar otros factores cuando se determina el volumen de los materiales a aplicar, la temperatura que se va a usar durante cada ciclo de la etapa de calentamiento 20, y el número de iteraciones que se van a realizar. Por ejemplo, se pueden controlar las medidas de la potencia necesaria para ser transportado y medidas de resistencia, y se pueden considerar la porosidad de la capa y su capacidad para conducir iones. Igualmente, también se pueden considerar características físicas tales como las dimensiones del electrodo necesario y la resistencia mecánica.

[0028] Volviendo a las figuras 7A a 7C, se muestra con más detalle una realización particular de la estructura de la pila de combustible como se describe en el presente documento. En particular, la fig. 7A representa un chip de pila de combustible 60 que comprende un sustrato de nitruro de silicio 62 que tiene formado sobre el mismo una pluralidad de membranas de película fina 64. Como se muestra en la figura 7A, estas membranas 64 están dispuestas como una matriz de pozos separados, cada uno de los cuales está físicamente separado de sus vecinos más próximos. Como se ha descrito antes, se entiende que esta geometría en la estructura reduce la probabilidad de que se produzcan grietas en la estructura del electrolito debido a los ciclos térmicos que se producen durante el funcionamiento de la pila de combustible. La figura 7B representa una vista lateral del corte transversal de una sola membrana 64 representada en la figura 7A. En particular, la figura 7B muestra una vista lateral 70 que muestra la capa de membrana 72 del MEMS y muestra una pluralidad de paredes de nitruro de silicio que se extienden hacia arriba desde el electrolito de capa fina. Las paredes de nitruro de silicio pueden estar puestas al final de cada isla de membrana de película fina individual y esto produce la disposición representada de paredes de nitruro de silicio espaciadas de forma uniforme formadas en el sustrato 72. Las paredes pueden ser postes finos o pueden ser paredes finas que se extienden a lo largo de una parte de la periferia de cada isla de membrana de película fina. Se exponen ejemplos de islas de membrana de película fina en la solicitud de patente de EE.UU., U.S. Ser. n° 10/948.084, publicación n° 20050115889. Esta publicación describe dispositivos que tienen membranas que están separadas entre sí y tienen un tamaño que reduce la probabilidad de grietas. Las técnicas descritas en el presente documento se pueden usar para formar películas en las estructuras mostradas en esta publicación. Sin embargo, esta publicación solo muestra un ejemplo del tipo de películas y membranas que se pueden formar, al menos en parte, con los sistemas y procedimientos descritos en el presente documento, y se pueden formar otras membranas de diferentes tamaños, geometrías, topologías y composiciones con los sistemas y procedimientos descritos en el presente documento, sin salirse del alcance de la invención. La figura 7B también muestra que para esta realización la estructura de la pila de combustible es de aproximadamente 1.000 micrómetros de ancho y la capa de membrana 72 junto con la pared de nitruro de silicio 74 son de aproximadamente 20 micrómetros a 50 micrómetros de altura. Las dimensiones se muestran además en la fig. 7C que muestra con más detalle un corte transversal de una sola estructura de electrodo 80 que incluye la capa de electrolito 82, la pared de nitruro de silicio 88 y el electrodo químicamente sinterizado 84. Como se muestra en la fig. 7C, la capa de electrodo 84 forma sustancialmente una capa de conformación que recubre las paredes de nitruro de silicio 88 y el electrolito 82. Las dimensiones se dan como aproximadamente 20 micrómetros de ancho y 40 micrómetros de alto.

[0029] La figura 8 representa un procedimiento de fabricación para fabricar el electrodo compuesto descrito antes. En particular, la figura 8A representa una membrana de película fina 94 tal como las membranas de película fina descritas antes, que incluye una matriz de islas espaciadas entre sí. Encima del electrolito 94 hay un inyector de dispensación de líquido 92 que, aunque no se muestra, puede funcionar bajo el control de un sistema robótico o puede funcionar manualmente o se puede controlar de otra forma el propósito de dispensar un fluido que contiene las partículas conductoras de iones descritas antes, sobre el sustrato de membrana de película fina 94. La figura 8B muestra el corte transversal y con más detalle la membrana de película fina 94 después de que se ha depositado sobre esta superficie el líquido que contiene las partículas conductoras de iones. Como se muestra en la figura 8B se pondrá una pluralidad de partículas conductoras de iones sobre la capa de electrolito en el sustrato 94 y entre las paredes de nitruro de silicio y permanecerá en una suspensión líquida. En la figura 8C el sustrato de membrana de película fina 94 se coloca en un elemento de calentamiento 98 y se aumenta la temperatura de la suspensión líquida

a un punto suficientemente alto para hacer que los componentes volátiles en la suspensión líquida se evaporen. El resultado se representa en la figura 8D en la que las partículas conductoras de iones se dejan en la parte superior de la capa de electrolito y entre las paredes de nitruro de silicio. Como se ha discutido antes las partículas conductoras de iones en este punto no están conectadas y están dispuestas como granos de arena apiladas unas encima de otras. En la figura 8E, el inyector de dispensación de líquido 92 se usa con el propósito de disponer la disolución líquida que contiene el compuesto inorgánico 100. Como se muestra en la figura 8F, la disolución de ácido hexacloroplatínico (por ejemplo) se dispone sobre el electrolito y entre las paredes del nitruro de silicio en esta estructura distribuyéndose el componente orgánico por la disolución líquida. La figura 8G representa que el sustrato 94 que tiene la disolución líquida que contiene el compuesto inorgánico, se pone en el elemento calentador 98 de modo que la temperatura de la disolución líquida se puede subir tal como a 850°C, que es suficientemente alta para hacer que los componentes volátiles se evaporen dejando atrás el compuesto inorgánico que es un conductor de electrones. Como se ha discutido antes, este procedimiento se puede continuar hasta que se desarrolle una estructura de electrodo compuesto de grosor y características suficientes.

15 **[0030]** La figura 9A representa una vista del corte transversal de una micrografía electrónica de barrido de una estructura de electrodo compuesto formada en la parte superior de una capa de electrolito que tiene paredes de estructura de soporte de MEMS de nitruro de silicio unida a la misma. Las figuras 9B a 9D ilustran que las sucesivas capas de líquido forman el recubrimiento de conformación sobre el esqueleto inicial basado en partículas. La figura 9B muestra las partículas empaquetadas sueltas de la primera capa, y la figura 9C muestra las partículas después de un (1) recubrimiento. La figura 9D muestra las partículas después de dos (2) recubrimientos, y se puede ver el cuello representado que ha crecido entre las partículas, uniéndolas entre sí, tanto estructural como eléctricamente. La figura 10 muestra un montaje de pila de combustible 104 que tiene una estructura de electrodo compuesto de acuerdo con una realización ilustrativa de la invención. En particular, el montaje de pila de combustible 104 incluye una pluralidad de unidades de pilas de combustible 107. Cada una de las unidades de pilas de combustible 107 incluye un ánodo 114 y un cátodo 116 dispuestos en la capa de electrolito/membrana 118 o en la capa de electrolito/membrana 120. Las unidades de pilas de combustible 107 están conectadas eléctricamente en serie por circuito eléctrico y el montaje incluye además un reformador de combustible 110 y un quemador de gas de cola 112 contenido en una carcasa 122. El montaje de la pila de combustible 104 también puede incluir un cartucho de combustible (no se muestra).

30 **[0031]** Las unidades de pilas de combustible 107 producen electricidad cuando el hidrógeno se pone en contacto con los ánodos 114 y el oxígeno se pone en contacto con los cátodos 116. El ánodo 114 es una capa de conformación compuesta químicamente sinterizada, de material que se adhiere a la superficie del electrolito y las paredes de soporte. Este material de la capa de conformación es poroso, y permite que el combustible pase a determinadas presiones. Las presiones de operación pueden ser cercanas a la atmosférica, y opcionalmente unos 35 14 kPa superiores para dirigir el flujo por el dispositivo. El catalizador (p. ej., un catalizador basado en platino) está opcionalmente dispuesto en las interfases de los ánodos 114 y las capas de electrolito y/o en las interfases de los cátodos 6 y las capas de electrolito. El hidrógeno y el oxígeno reaccionan electroquímicamente con los ánodos, los cátodos, las membranas de electrolito y los catalizadores (no se muestra) para producir diferencias de potencial 40 entre los respectivos ánodos y cátodos. Las respectivas diferencias de potencial creadas por las pilas de combustible se combinan a través de la conexión en serie de las pilas de combustible, y se puede usar para conducir corriente eléctrica y alimentar una carga (no se muestra).

45 **[0032]** En el funcionamiento, una corriente de combustible entra por la entrada de combustible. La corriente de combustible puede incluir líquido o gas, y puede comprender hidrógeno o un combustible basado en hidrocarburo tal como metano, etano, metanol, butano, pentano, metanol, ácido fórmico, etanol, y/o propano. Además o de forma alternativa, la corriente de combustible puede comprender un combustible no basado en hidrocarburo tal como amoniaco o hidrazina. La corriente de combustible pasa por una región reformadora 10 y reacciona químicamente con catalizadores en la región reformadora para producir hidrógeno y/o monóxido de carbono a partir de la corriente 50 de combustible, aunque si la corriente de combustible comprende hidrógeno gaseoso puro, la región reformadora 10 no es necesaria. La región reformadora puede comprender uno o más reformadores de vapor, un reformador de oxidación parcial, un reformador de oxidación preferencial, un reformador de conversión acuosa y/o un reformador de craqueo térmico. El reformador usado dependerá de la aplicación y se puede usar cualquier reformador adecuado.

55 **[0033]** Los ánodos se pueden construir de una amplia variedad de materiales, incluyendo materiales compuestos de cermet tales como cermets de níquel y YSZ, platino, plata, paladio, rutenio, hierro, cobalto, óxido de cerio, otros materiales matriz óxidos o combinaciones de los mismos. Los cátodos se pueden construir de manganato de lantano (estroncio) (LSM), cobaltita de lantano (estroncio) (LSC), y cobalto-ferrito de lantano (estroncio) (LSCF). Las capas de electrolito pueden comprender óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio (YSZ) y/o materiales de óxido de cerio dopados.

65 **[0034]** Las variaciones del procedimiento incluyen ciclos de secado y curado térmico con temperaturas máximas en el intervalo de 200°C, 300°C, 400°C o 500°C, dependiendo del sistema de disolvente. El secado se puede llevar a cabo en aire, o en entornos con proporciones controladas de oxígeno y nitrógeno (oxidante) o hidrógeno y nitrógeno (reductor), otros ambientes controlados con gases inertes y/o reactivos, y a diferentes presiones que incluyen

presiones elevadas mayores que 2 atmósferas, cercanas a la presión atmosférica, y menores de 0,1 atmósfera. Las mezclas de partículas iniciales pueden contener combinaciones de polvo de YSZ de tamaño medio de partículas menor que de 100 nm a 500 nm, mezclas de partículas de YSZ-platino, u otras mezclas de conductores electrónicos e iónicos. Igualmente, el recubrimiento líquido aplicado en la etapa dos puede contener mezclas de líquidos de estos mismos materiales en la misma o diferentes proporciones para producir un volumen final con la fracción de componentes deseada. Se han usado diferentes sistemas de disolventes con este procedimiento para ajustar a la medida el comportamiento de secado y de recubrimiento tanto del recubrimiento de partículas como del líquido, incluyendo etilenglicol, alcohol isopropílico, butoxietanol, agua, tolueno, terpineol, Texanol (Eastman Chemical Company, Kingsport, TN), y otros disolventes polares y no polares. Las propiedades del recubrimiento se pueden ajustar a la medida mediante el ajuste de la temperatura del sustrato durante la aplicación del líquido, que incluyen cerca de la temperatura ambiente, 30-50°C, 50-100°C o 100-200°C. La estructura del electrodo se puede modificar alternando recubrimientos de partículas y de líquido para sinterizar químicamente la estructura en etapas sucesivas. El número de recubrimientos para lograr un efecto deseado, tal como la conductividad del electrodo por encima de un determinado nivel objetivo, puede requerir desde unos pocos recubrimientos a decenas de recubrimientos, dependiendo de la concentración del componente inorgánico en la disolución líquida y la elección del disolvente. El número de recubrimientos de ejemplo incluye 5, 5-10, 20-100 o más de 100 recubrimientos. Los electrodos que se han producido con esta técnica son desde tan finos como 1 μm hasta tan gruesos como 40 μm , con un grosor objetivo típico en el intervalo de 5 μm a 20 μm . Se describen otros materiales, configuraciones y procedimientos de fabricación para las capas de electrolito en la solicitud PCT WO 2005/030376.

[0035] Las configuraciones, dispositivos y procedimientos descritos antes se pueden usar en cualquier combinación operativa con otras configuraciones, dispositivos y procedimientos conocidos en la materia, incluyendo los descritos en las patentes y solicitudes de EE.UU. n° 2005/0069737; 2005/0132648; 6.939.632; 2004/0241061; 2004/0072039; 2005/0249993; 6.680.139; 2004/0028975; 6.852.436; 6.623.881; 2003/0096147; 2005/0221131; 5.925.477; 5.190.834; 5.479.178; 6.183.897; y 5.595.833.

[0036] Los montajes de pilas de combustible descritos anteriormente pueden ser de cualquier tipo de pila de combustible conocida en la materia, tal como pilas de combustible de óxido sólido y/o pilas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEM). Se pueden proporcionar en una carcasa que integra una o más de las funciones de un reformador de combustible, un conjunto de membranas de pilas de combustible, un quemador de gas de cola y todas los colectores de fluidos internos en una zona térmica, y se puede fabricar mediante cualquiera de una serie de técnicas de fabricación. En particular, las realizaciones de la invención se pueden fabricar usando técnicas de MEMS (sistemas microelectromecánicos) o técnicas de micromecanizado. Estas técnicas permiten integrar materiales de película fina (por ejemplo, electrolitos de película fina, ánodos, cátodos y/o conexiones eléctricas) junto con microcanales grabados para controlar el flujo de fluido a un sustrato común que es térmicamente conductor y mecánicamente robusto.

[0037] Por ejemplo, se puede montar una carcasa integrada a partir de un grupo de estructuras semiconductoras sustancialmente planas o no planas. Específicamente, se pueden unir cinco estructuras de silicio entre sí para formar la "caja" en la que están integrados varios aparados de pilas de combustible. La unión de los cinco sustratos de silicio entre sí, da como resultado una configuración apilada. En una realización, los sustratos se pueden apilar como sigue: (1) sustrato reformador de combustible que incluye interconexiones fluidas; (2) un montaje de electrodo de membrana, (3) una capa que determina el recorrido del fluido, (4) otro montaje de electrodo de membrana, y (5) una capa que determina el recorrido del fluido superior, incluyendo un quemador del gas de cola. Por lo tanto, una pila de capas pueden formar algunos o todos los aparatos de pilas de combustible integrados.

[0038] En una realización preferida, el silicio se elige como el sustrato para construir las membranas de pila de combustible y otras estructuras colectoras. Sin embargo, también existen técnicas de micromecanizado para construir canales de flujo de fluido en pastillas rígidas de vidrio y cerámica, todos materiales que tienen la resistencia a altas temperaturas necesaria para las pilas de combustible de óxido sólido. Con el fin de prevenir el cortocircuito eléctrico entre diferentes puntos del montaje de membrana, se puede recubrir un sustrato de silicio con capas de óxido de silicio o nitruro de silicio para hacerlo eléctricamente aislante.

[0039] Los microcanales de fluido grabados se forman en los sustratos anteriores por una variedad de técnicas que incluyen el grabado químico en seco o mojado, ablación láser, molienda con diamante, colada en cinta o moldeo por inyección. Hay disponible una variedad de técnicas de unión de sustrato o pastilla que incluyen la unión por fusión, unión anódica, sellado mediante materiales de soldadura eutécticos o películas finas, o sellado mediante fritas de vidrio.

[0040] Los montajes de pilas de combustible, incluyendo el ánodo, el cátodo y el electrolito, se pueden depositar mediante una variedad de técnicas de deposición de película fina y gruesa incluyendo pulverización iónica, evaporación, deposición de vapor químico, ablación láser, serigrafía, recubrimiento por inmersión, o técnicas de pulverización de vapor.

[0041] Aunque esta invención se ha mostrado y descrito en particular con referencias a sus realizaciones preferidas, los expertos en la materia entenderán que se pueden hacer diferentes cambios en la forma y detalles de las mismas, sin salirse del alcance de la invención englobada por las reivindicaciones adjuntas. Por ejemplo, los dos lados del sustrato pueden no tener las mismas composiciones o topologías. Alternativamente, un lado del sustrato puede tener múltiples tipos de electrodos apilados en el mismo, y el recubrimiento de múltiples cámaras, como ocurre en la estructura hexagonal descrita anteriormente, puede ser distinto de una sola lámina de electrodo uniforme. Se pueden hacer otras variaciones, prácticas y modificaciones más sin salirse del alcance de la invención

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir electrodos de pilas de combustible, comprendiendo el procedimiento:
- 5 proporcionar (12) un sustrato (44, 94); y
- aplicar (14) una primera capa al sustrato, en el que la primera capa incluye una pluralidad de partículas individuales (42), **caracterizado por**
- 10 aplicar (18) a la primera capa un líquido que tiene un componente inorgánico y un disolvente, de modo que el líquido cubre sustancialmente al menos una parte de cada partícula; y
- calentar (20) el líquido a una temperatura menor de aproximadamente 1000 grados Celsius, evaporar el disolvente y producir un recubrimiento (48) sobre las partículas que incluye el componente inorgánico.
- 15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el componente inorgánico comprende uno de platino y manganato de estroncio y lantano.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que aplicar el líquido comprende uno de un
- 20 procedimiento de pintado, serigrafiado, recubrimiento por inmersión, pulverizado, dispensación con una aguja y chorro.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el líquido comprende además una disolución de electrodeposición, y aplicar el líquido comprende suspender el sustrato en un baño del líquido.
- 25 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la primera capa comprende además poros situados entre las partículas individuales, y en el que la aplicación de un líquido a la primera capa comprende llenar sustancialmente los poros con el líquido.
- 30 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la primera capa comprende un material conductor de iones.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el material conductor de iones comprende uno de óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio, óxido de cerio u óxido de hafnio.
- 35 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el líquido comprende un componente inorgánico conductor de iones.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, que además comprende aplicar (22) a la primera capa, un
- 40 segundo líquido que tiene un componente inorgánico conductor de electrones.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la pluralidad de partículas individuales comprende partículas conductoras de iones y partículas conductoras electrónicas.
- 45 11. El procedimiento de la reivindicación 1, que además comprende aplicar (22) una tercera capa al sustrato, en el que la tercera capa comprende una pluralidad de partículas individuales.
12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que la primera capa se aplica a una primera parte del sustrato y la tercera capa se aplica a una segunda parte del sustrato.
- 50 13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el líquido se aplica selectivamente a una parte del sustrato.
14. El procedimiento de la reivindicación 1, que además comprende proporcionar al menos una pared (88)
- 55 acoplada al sustrato para proporcionar al menos dos partes separadas del sustrato.
15. El procedimiento de la reivindicación 1, que además comprende proporcionar una máscara para formar distintos electrodos en el sustrato.

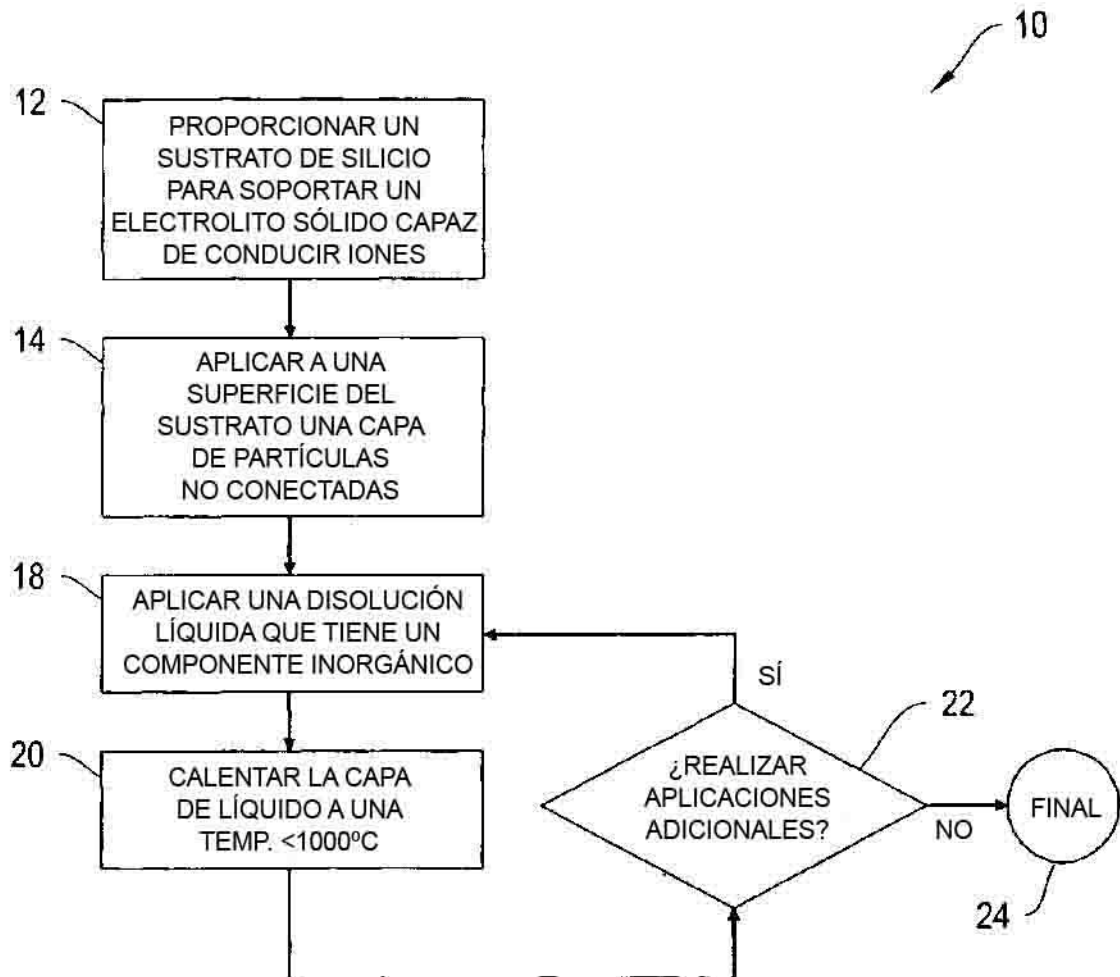


Fig. 1

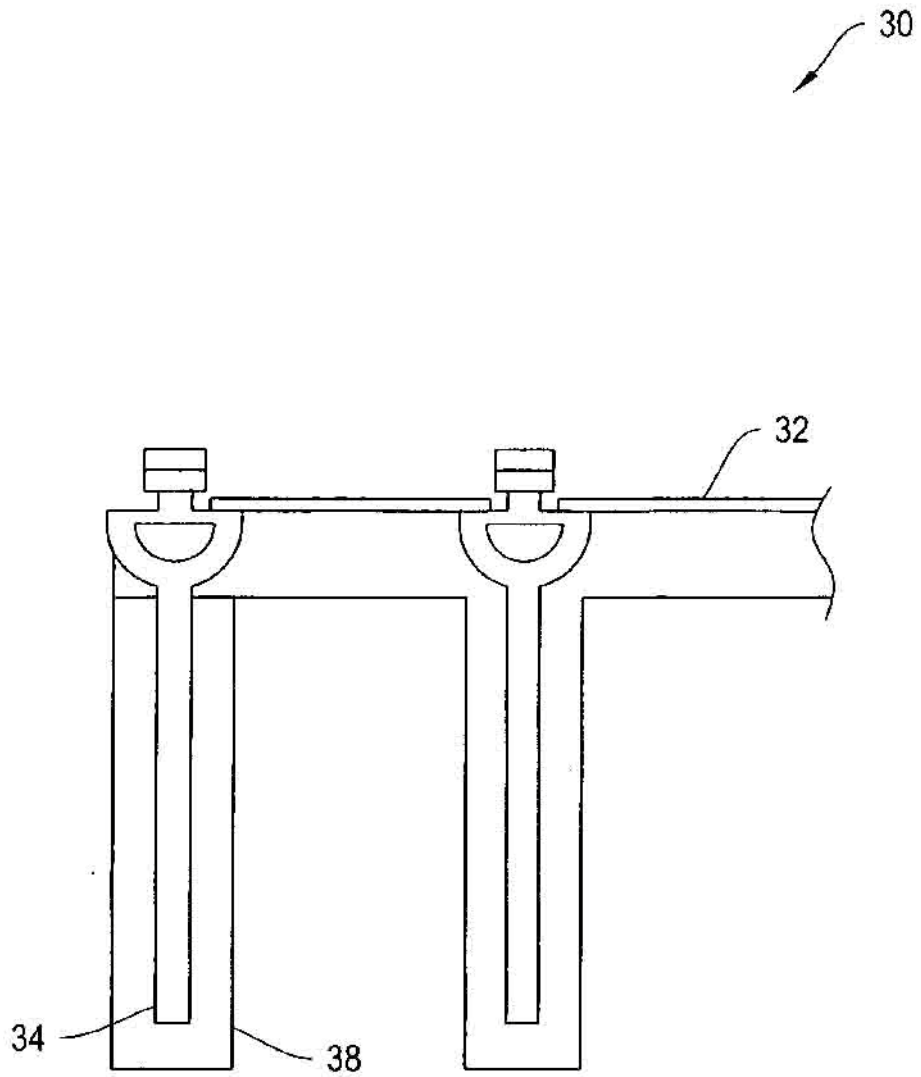


Fig. 2

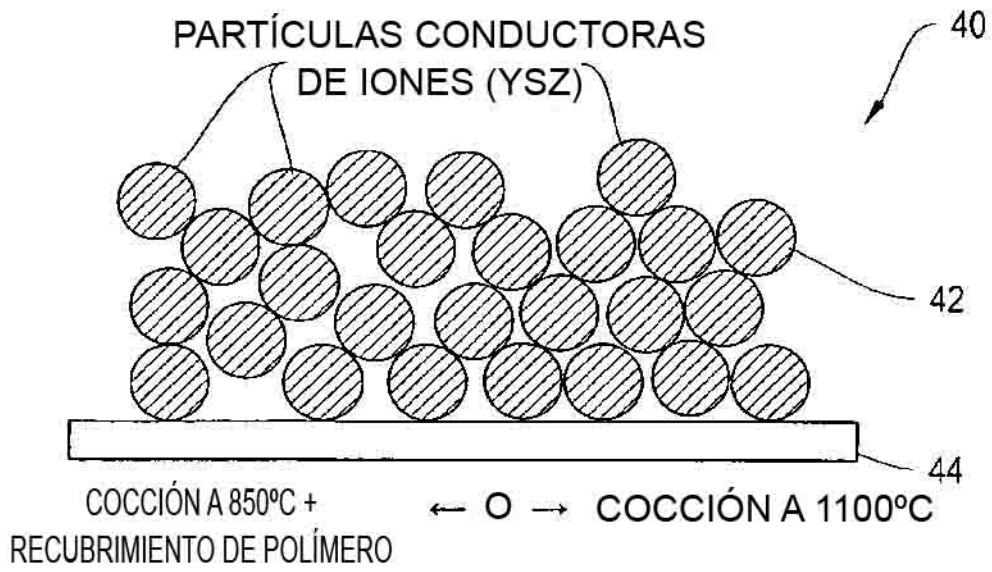


Fig. 3

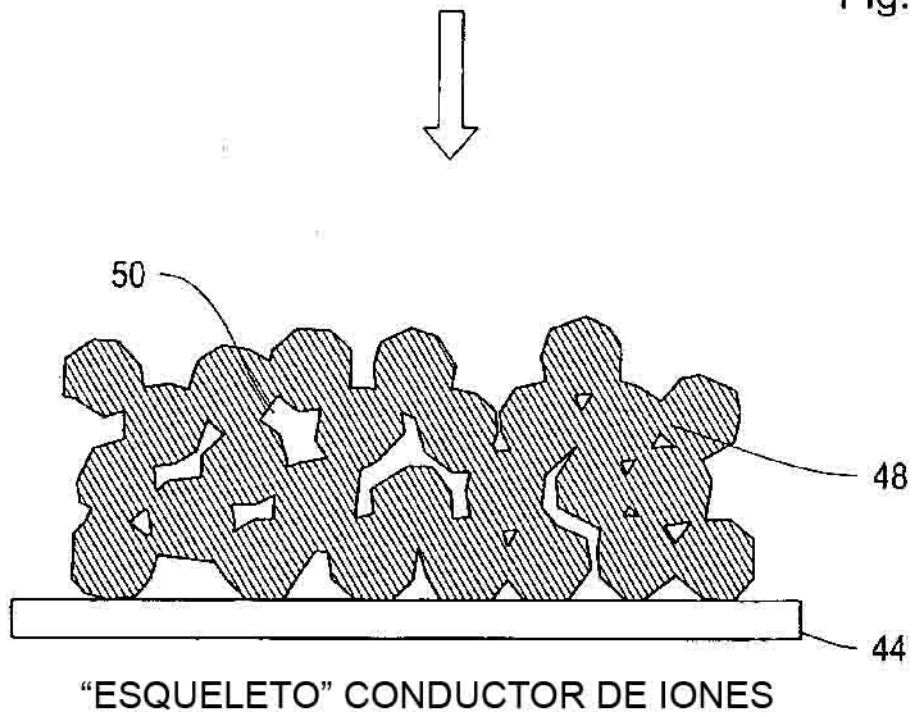


Fig. 4

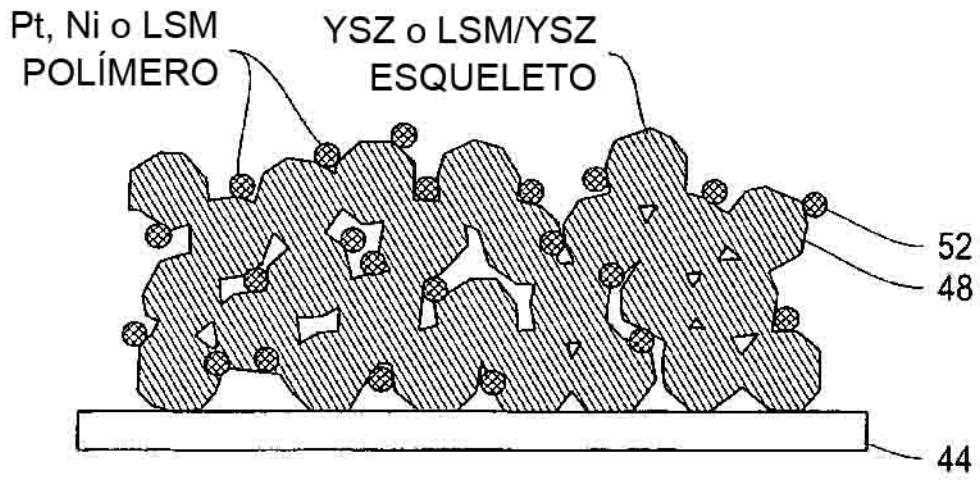


Fig. 5

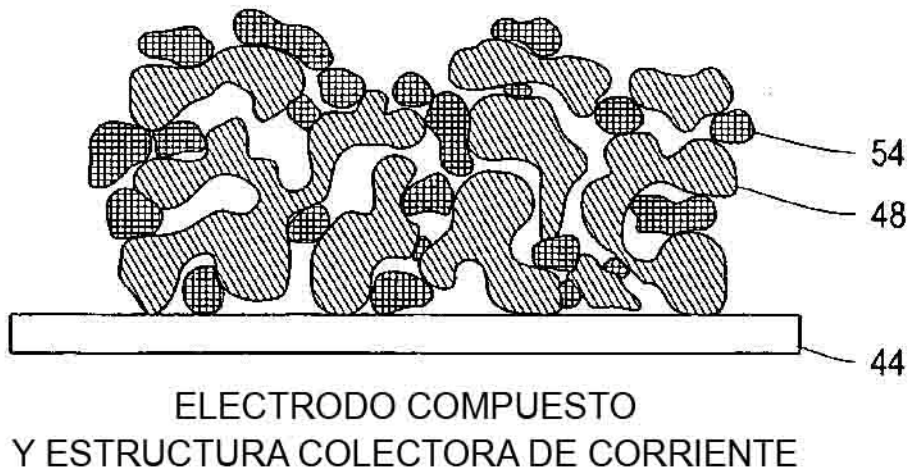


Fig. 6

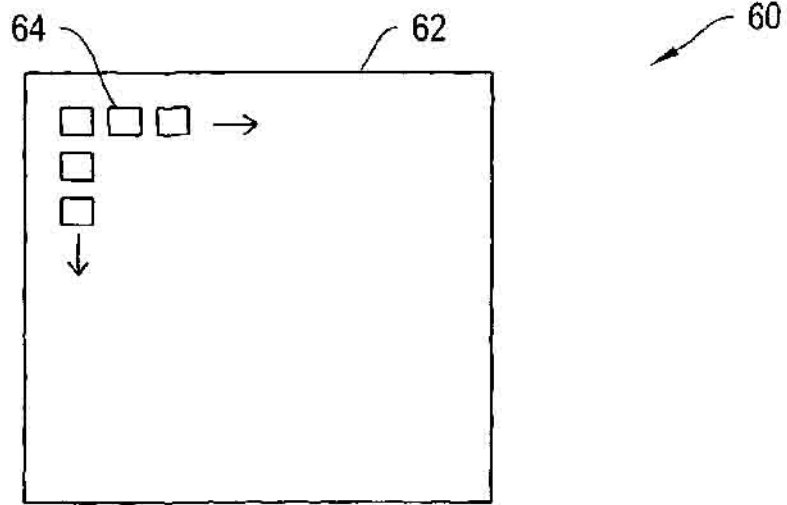


Fig. 7A

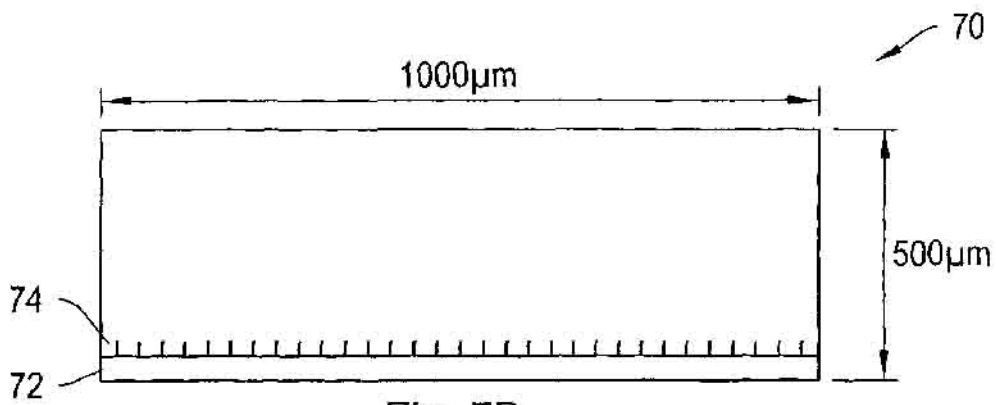


Fig. 7B

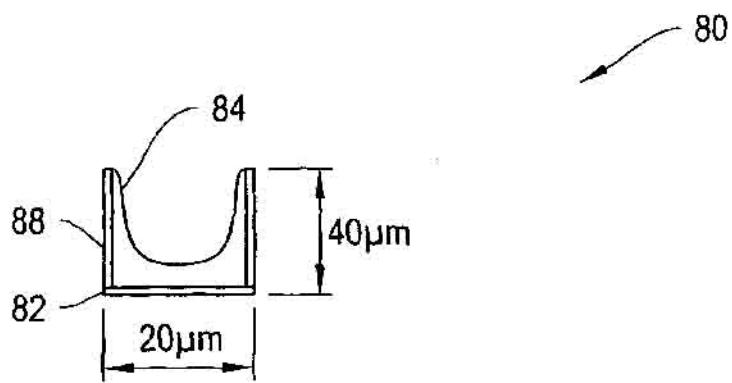


Fig. 7C

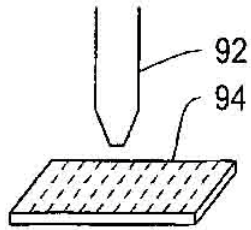


Fig. 8A

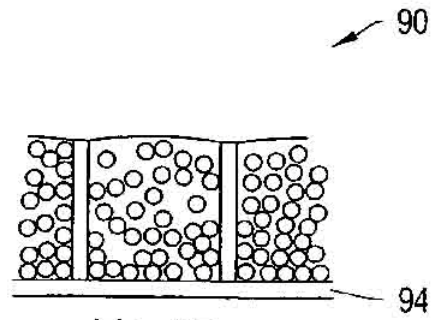


Fig. 8B

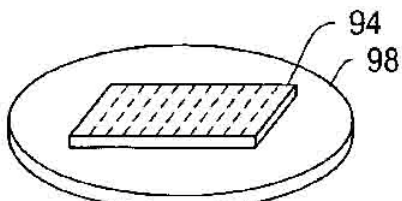


Fig. 8C

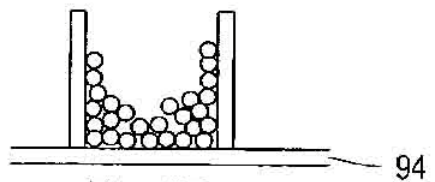


Fig. 8D

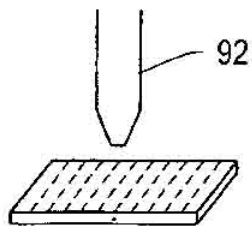


Fig. 8E

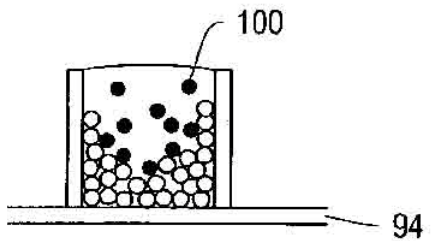


Fig. 8F

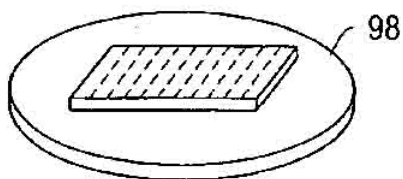


Fig. 8G

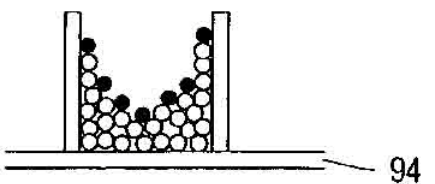


Fig. 8H

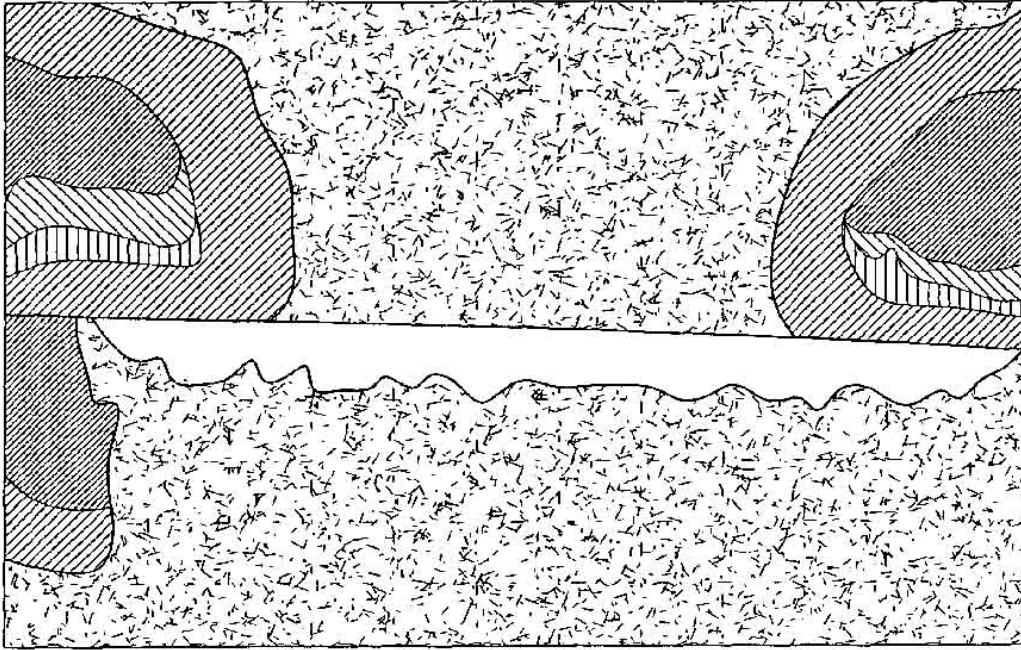


Fig. 9A

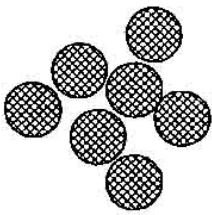


Fig. 9B

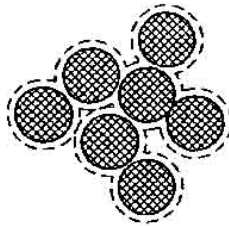


Fig. 9C

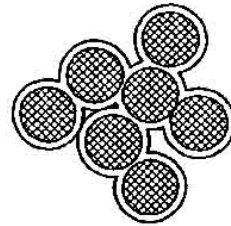


Fig. 9D

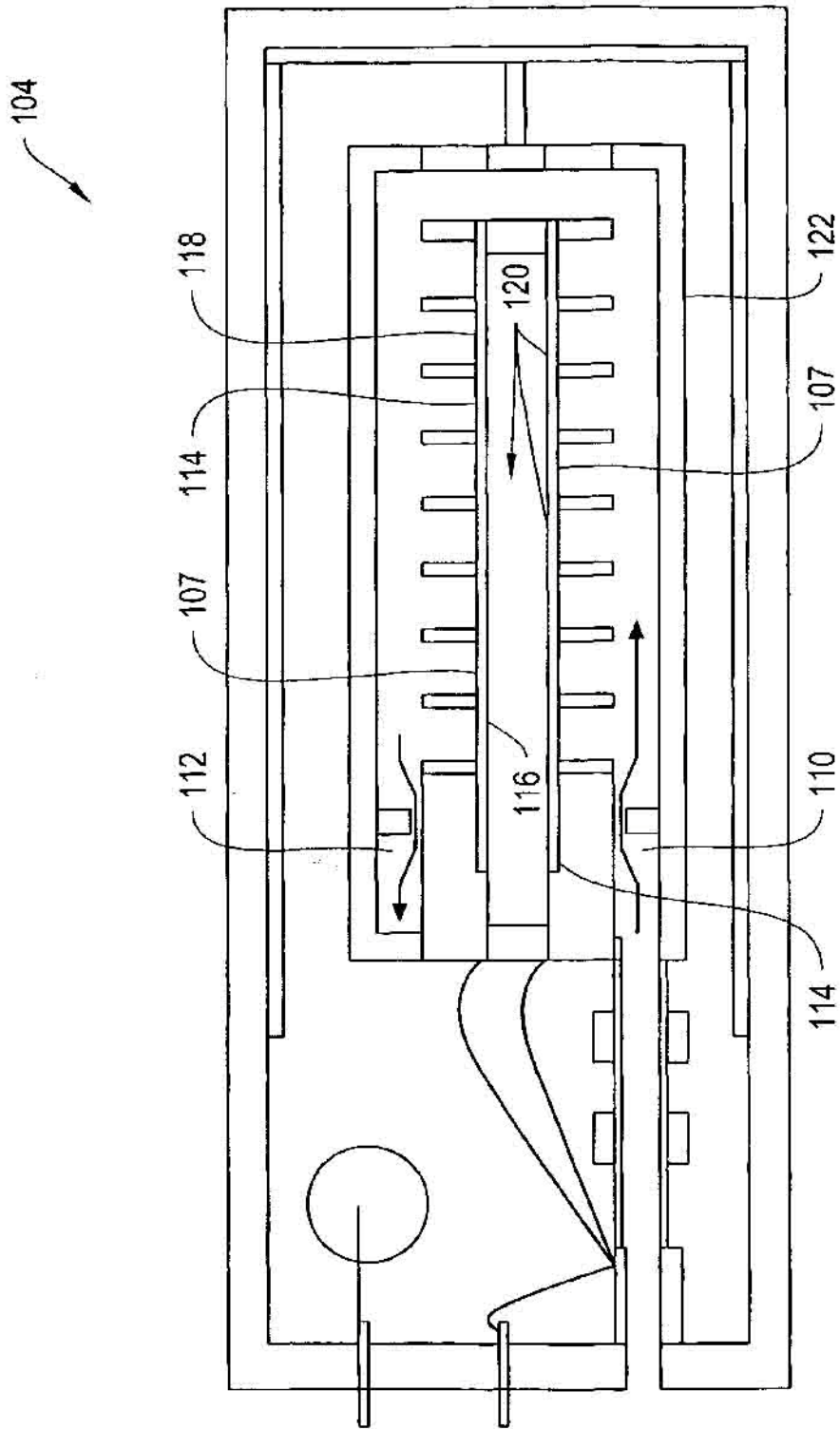


Fig. 10