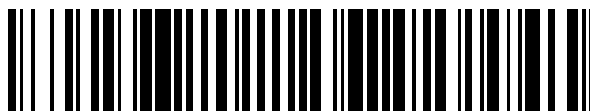


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 502 525**

51 Int. Cl.:

H01M 8/24 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2009** **E 09725111 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.09.2014** **EP 2273598**

54 Título: **Estructura de apilamiento para el apilamiento de pilas de combustible de óxido sólido, el apilamiento de pilas de combustible de óxido sólido y método de producción de la misma**

30 Prioridad:

26.03.2008 JP 2008080794

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

03.10.2014

73 Titular/es:

JAPAN FINE CERAMICS CENTER (50.0%)
4-1, Mutsuno 2-chome, Atsuta-ku
Nagoya-shi, Aichi 456-8587, JP y
FCO POWER, INC. (50.0%)

72 Inventor/es:

SUDA, SEIICHI;
JONO, KAORI;
HASHIMOTO, FUMIO y
HASHIMOTO, TAKAYUKI

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 502 525 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

Estructura de apilamiento para el apilamiento de pilas de combustible de óxido sólido, el apilamiento de pilas de combustible de óxido sólido y método de producción de la misma

Campo técnico

Las presentes enseñanzas se refieren a una estructura de apilamiento para una pila de combustible sólido laminada y a un método de fabricación de la misma.

Técnica anterior

En una pila de combustible de óxido sólido (en ocasiones abreviado a SOFC), una unidad que consiste en un electrodo de combustible, un electrolito sólido y un electrodo de aire se denomina pila única y una pluralidad de estas unidades se apila para conseguir una conexión en serie y construir un sistema de generación de potencia. Para obtener una salida de potencia adecuada deben apilarse de decenas a cientos de pilas únicas y las pilas únicas deben ser lo bastante fuertes desde el punto de vista mecánico para proporcionar una generación de potencia estable y prolongada en dicho estado altamente apilado. Por este motivo, es habitual usar pilas soportadas en electrolitos que comprendan electrolitos sólidos de cientos de micrones de espesor con un electrodo de combustibles y decenas de electrodos aéreos de micrómetros de espesor impreso en cualquiera de los lados del electrolito sólido.

Con el fin de mejorar las características de generación de potencia de una pila única y, en consecuencia, las características de generación de potencia de un apilamiento es necesario minimizar una resistencia interna de la pila única. Dado que el electrolito tiene la resistencia más alta de los componentes de la pila única, se han realizado investigaciones para reducir el espesor del electrolito sólido (por ejemplo, Documento de Patente 1).

Por tanto, se han realizado investigaciones en pilas soportadas en electrodos en las que el electrolito sólido se hace más fino mientras que el espesor del electrodo de aire y el electrodo de combustible, que tienen una resistencia interna relativamente menor que el electrolito sólido, aumenta desde cientos de micrómetros a pocos milímetros (por ejemplo, Documento de Patente 2).

Documento de patente 1 Publicación de solicitud de patente japonesa N° 2003-346842

Documento de patente 2 Publicación de solicitud de patente japonesa N° 2005-85522

Sumario de la invención

En una pila soportada por electrodos, la resistencia mecánica la proporcionan los electrodos, que son porosos y, por tanto, debe ser relativamente gruesos con el fin de garantizar la resistencia mecánica necesaria. Aunque la reducción del espesor del electrolito sólido reduce la resistencia interna del propio electrolito sólido, además, la resistencia interna de los electrodos aumenta de forma concomitante y, de este modo, la mejora deseada en las características de generación de potencia todavía no se ha alcanzado.

En cualquier caso, la técnica anterior mencionada anteriormente tiene por objeto garantizar la resistencia mecánica de la unidad de una sola pila. En consecuencia, la resistencia mecánica está asegurada por medio del espesor de algún componente de la pila individual, y una resistencia al choque térmico disminuye debido a diferencias en las tasas de expansión térmica de los componentes. Hasta ahora, no se ha proporcionado ninguna estructura de pila SOFC para resolver estos problemas.

Divulgación de la invención

Por tanto, es un objeto de las presentes enseñanzas proporcionar una SOFC laminada que tenga una estructura de apilamiento capaz de asegurar la resistencia mecánica de la SOFC como un todo sin depender de la resistencia mecánica de las pilas individuales. Es otro objeto de las presentes enseñanzas proporcionar una SOFC laminada que tiene una estructura de apilamiento capaz de reducir efectivamente la resistencia interna para proporcionar buenas características de generación de potencia. Es otro objeto de las presentes enseñanzas proporcionar una SOFC laminada que tenga una estructura de apilamiento capaz de mejorar la resistencia al choque térmico. Es otro objeto de las presentes enseñanzas proporcionar una SOFC laminada que tenga una estructura de apilamiento que se puede apilar fácilmente. Es aún otro objeto de las presentes enseñanzas proporcionar un método de fabricación para la fabricación de dicha SOFC laminada.

Abandonando de la sabiduría convencional de "asegurar la resistencia mecánica de la pila individual", los inventores descubrieron que si la resistencia mecánica de la SOFC como una estructura de apilamiento puede garantizarse, es posible construir la estructura SOFC sin verse limitados por el espesor de los electrodos, el electrolito sólido y otros componentes de la pila a fin de garantizar la resistencia mecánica de cada pila individual. Los inventores perfeccionaron las presentes enseñanzas basadas en este descubrimiento. Las presentes enseñanzas pueden

proporcionar lo que sigue.

Las presentes enseñanzas pueden proporcionar una estructura de apilamiento para una pila de combustible de óxido sólido, que comprende: una pluralidad de pilas individuales apiladas, cada una con una capa de electrodo de combustible que comprende un electrodo de combustible y una capa de electrodo de aire que comprende un electrodo de aire, estando la capa de electrodo de combustible y la capa de electrodo de aire dispuestas una frente a la otra a ambos lados de un electrolito sólido; separadores dispuestos entre las pilas individuales apilados para separar las pilas individuales; y una primera parte de sellado no porosa situada dentro de la capa de electrodo de aire, equivalente a cualquiera de los separadores o el electrolito sólido al menos en términos de características de expansión y contracción térmica, e integrado con un borde del electrodo de aire, y también con el separador adyacente y el electrolito sólido adyacente, una segunda parte de sellado no porosa situada dentro de la capa de electrodo de combustible, equivalente a cualquiera de los separadores o el electrolito sólido al menos en términos de características de expansión y contracción térmica, e integrado con un borde del electrodo de combustible, y también con el separador adyacente y el electrolito sólido adyacente, en la que la estructura de apilamiento está formada de tal manera que una corriente de gas combustible se suministra al electrodo de combustible y una corriente de gas se suministra al electrodo de aire, respectivamente, y las partes de sellado están integradas con un borde del electrodo de combustible y un borde del electrodo de aire, y también con el separador adyacente y el electrolito sólido adyacente por sinterización.

En la estructura de apilamiento de las presentes enseñanzas, los espesores del electrolito sólido, la capa de electrodo de combustible y la capa de electrodo de aire en la pila individual son cada uno, preferiblemente, de al menos 1 μm pero no más de 150 μm . Cuando el espesor de estos elementos se encuentra dentro de este intervalo, pueden integrarse fácilmente para formar una sola pila. También es posible para asegurar la resistencia de la estructura de apilamiento formada por el apilamiento de estas pilas individuales. Preferentemente no se proporciona apoyo de una sola pila con una resistencia mecánica mejorada dentro de la pila individual. Esto se debe a que proporcionar el apoyo de una sola pila con resistencia mecánica mejorada en realizada dificulta la construcción de la estructura de apilamiento. Las partes de sellado tienen preferiblemente una misma composición que uno de los separadores y el electrolito sólido. Las partes de sellado comprenden preferiblemente una parte de uno de los separadores y el electrolito sólido que se extiende en la capa de electrodo de combustible o la capa de electrodo de aire. En esta estructura de apilamiento, una unidad compuesta por la pila individual y uno o dos de los separadores que se combinan con la pila individual puede tener una forma general de placa plana. El separador contiene preferiblemente un óxido de perovskita de lantano-cromo y circonia dopada con tierras raras. Preferentemente, se compone solo de estos.

Las presentes enseñanzas pueden proporcionar una pila de combustible de óxido sólido que tiene la estructura de apilamiento descrita anteriormente para la pila de combustible de óxido sólido. Las presentes enseñanzas pueden también proporcionar un sistema de pila de combustible de óxido sólido que tiene la estructura de apilamiento descrita anteriormente para la pila de combustible de óxido sólido.

Las presentes enseñanzas pueden proporcionar un método para fabricar una pila de combustible de óxido sólido laminada en el que las pilas individuales, estando dispuestas una capa de electrodo de combustible que comprende un electrodo de aire y una capa de electrodo de aire que comprende un electrodo de aire, estando la capa de pilas electrodo de combustible y la capa de electrodo de aire dispuestas opuestas una de otra en cualquier lado de un electrolito sólido, están aplicadas con los separadores en el medio para separar las pilas individuales, el método incluye las etapas de: preparar un laminado mediante la repetición de las siguientes etapas (a) y (b);

(a) preparar una primera hoja que contiene un material de electrolito sólido que es un material de electrolito sólido o un material separador que es un material del separador;

(b) preparar una segunda hoja que tiene una región de material de electrodo que comprende un material de electrodo de combustible o un material de electrodo de aire y una región de material no poroso para formar una parte de sellado no porosa que es equivalente al electrolito sólido o a los separadores en términos de al menos de expansión y contracción características térmicas, y laminar esta segunda hoja sobre la primera hoja; y

tratando térmicamente el laminado y sinterizando de este modo el laminado.

En el método de fabricación de las presentes enseñanzas, la región de material no poroso de la segunda hoja tiene preferentemente una misma composición que la primera hoja. Esta segunda hoja se prepara preferentemente por moldeado en hoja. La segunda hoja también se prepara preferentemente por colada simultáneamente la región de material de electrodo y la región de material no poroso. Una capa de material de evaporación, que tiene un patrón de un conducto de gas combustible o un conducto de gas de aire se compone de un material de evaporación eliminado por el tratamiento térmico, se proporciona preferentemente en la primera hoja después de la etapa (a), pero antes de la etapa (b). El material separador contiene preferiblemente un óxido de perovskita de lantano-cromo y circonia dopada con tierras raras.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra un ejemplo de una estructura de apilamiento para una SOFC laminada de las presentes enseñanzas.

La figura 2 muestra otro ejemplo de una estructura de apilamiento para la SOFC laminada de las presentes enseñanzas.

La figura 3 muestra otro ejemplo de una estructura de apilamiento para la SOFC laminada de las presentes enseñanzas.

La figura 4 muestra un proceso de fabricación de la estructura de la pila para la SOFC laminada de las presentes enseñanzas.

La Figura 5 muestra un ejemplo del proceso de fabricación para la estructura de apilamiento para la SOFC laminada de las presentes enseñanzas.

La figura 6 muestra una sección transversal de una estructura obtenida por calcinación.

La Figura 7 muestra los resultados de la evaluación EDX de las composiciones de las secciones transversales de las estructuras obtenidas por la calcinación.

La figura 8 muestra los resultados de medición de la densidad de cuerpos sinterizados obtenidos por calcinación.

La Figura 9 muestra los resultados de la observación SEM de secciones transversales de los cuerpos sinterizados resultantes (YSZ 0 % en masa y 1 % en masa muestras).

Lista de los signos de referencia

2 pila individual, 4 electrolito sólido, 6, capa de electrodo de combustible, 7 electrodo de combustible, 8 capa de electrodo de aire, 9 electrodo de aire, 10a, 10b, 30a, 30b, 50a, 50b partes de sellado, 14 separador, 16, 36 conductos de gas combustible, 17, 37a, 37b, aberturas, 18, 38 conductos de gas de aire, 19, 39a, 39b, aberturas, 20, 40, 60 estructuras de apilamiento.

Descripción de las realizaciones

Las presentes enseñanzas se refieren a una estructura de apilamiento para una SOFC laminada, a una SOFC laminada proporcionado con esta estructura de apilamiento, a un sistema de SOFC proporcionado con esta SOFC laminada, a un método para fabricar una SOFC laminada, y a una hoja de electrodo con gas integrada zona de cierre hermético y un método de fabricación del mismo.

Ciertas realizaciones de las presentes enseñanzas proporcionan una estructura de apilamiento provista de una pluralidad de pilas individuales apiladas, cada una con una capa de electrodo de combustible que comprende un electrodo de combustible y una capa de electrodo de aire que comprende un electrodo de aire dispuestas una frente a otra a ambos lados de un electrolito sólido, con separadores de separación de las pilas individuales apiladas, y provisto especialmente con las partes de sellado que se encuentran dentro de la capa de electrodo de combustible y la capa de electrodo de aire, son equivalentes o bien al separador o al electrolito sólido al menos en términos de características de expansión y contracción térmica, y están integrados con un borde del electrodo de combustible y un borde del electrodo de aire y también con el separador adyacente y el electrolito sólido. La estructura de apilamiento está formada de tal manera que una corriente de gas combustible se suministra al electrodo de combustible y una corriente de gas se suministra al electrodo de aire. Otras realizaciones de las presentes enseñanzas también pueden ser dirigidas a una estructura de apilamiento de este tipo.

Con la estructura de apilamiento de las presentes enseñanzas, cuando las características descritas anteriormente se adoptan incluyendo las partes de sellado, que son equivalentes al separador o electrolito sólido en términos de características de expansión y contracción térmica, el paso de gas combustible se separa de paso de gas de aire por medio de las partes de sellado. Con la estructura de apilamiento de las presentes enseñanzas, por otra parte, puede conseguirse una estructura en la que se forma una fase continua de separadores y electrolitos sólidos integrada a través de las partes de sellado a través de las pilas individuales apiladas, con los electrodos de combustible y los electrodos de aire que llena los espacios en este fase continua. En consecuencia, una resistencia mecánica adecuada puede asegurarse fácilmente por laminación para formar la estructura de apilamiento incluso si los componentes de cada pila individual, es decir, el electrolito sólido, el electrodo de combustible y el electrodo de aire son demasiado finas para asegurar la resistencia de la pila única individual. Es decir, los soportes de la pila no son necesarios para asegurar la resistencia mecánica como en una pila de soporte de electrolito o de soporte de electrodo y pueden evitarse o reducirse las diversas restricciones necesarias para asegurar la resistencia de la pila individual.

Debido a que las partes de sellado son equivalentes al electrolito sólido o separador en términos de características de expansión y contracción térmica, la fase continua mencionada anteriormente tendrá una buena resistencia al choque térmico. Además, proporcionar tales partes de sellado en la capa de capa de electrodo de combustible y el electrodo de aire sirve para mitigar la diferencia en las características de expansión y contracción térmica entre el electrodo de combustible y el electrodo de aire por un lado y el electrolito sólido y los separadores por otro, de modo que se mejora la resistencia al choque térmico.

Por otra parte, la resistencia interna y el coeficiente de expansión térmica se pueden determinar completamente a la hora de establecer los espesores del electrolito sólido, el electrodo de combustible y el electrodo de aire debido a que estos espesores no están limitados por la necesidad de garantizar la resistencia mecánica de la pila individual. Como resultado, puede ser posible reducir efectivamente la resistencia interna de la estructura de apilamiento, y mejorar las características de generación de energía. También puede ser posible mejorar con eficacia la resistencia al choque térmico de la estructura de apilamiento.

Con la estructura de apilamiento de las presentes enseñanzas, por otra parte, el apilamiento es fácil porque las pilas se laminan con las partes de sellado que pueden separar las corrientes de gas combustible y gas de aire se proporcionan dentro de la capa de capa de electrodo de combustible y el electrodo de aire.

En el método de fabricación de una SOFC laminada de las presentes enseñanzas, una estructura de apilamiento de pilas individuales separadas por separadores se puede formar mediante la preparación primero de hojas cada una consistente en un material de electrolito sólido o material separador y después hojas cada una con una región de material de electrodo y una región de material de la parte de sellado, y laminar las hojas juntas. En consecuencia, es fácil de fabricar la SOFC laminada de las presentes enseñanzas.

Las diversas realizaciones de las presentes enseñanzas se explican a continuación con referencia a los dibujos pertinentes. La figura 1 muestra un ejemplo de la estructura de apilamiento para las SOFC laminadas de las presentes enseñanzas, la Figura 2 muestra otro ejemplo, la Figura 3 muestra otro ejemplo más, y la Figura 4 muestra un ejemplo del proceso de fabricación de la SOFC de las presentes enseñanzas. Los elementos que son comunes a estos dibujos se explican utilizando los mismos símbolos. La estructura de apilamiento para las SOFC laminadas que se muestran en estos dibujos es solo un ejemplo de la estructura de apilamiento de las presentes enseñanzas, y las presentes enseñanzas no están limitadas de ese modo. Lo mismo se aplica al proceso de fabricación de SOFC.

(Estructura de apilamiento para una SOFC laminada)

La estructura de apilamiento de las presentes enseñanzas puede adoptar diversas formas, pero ahora en adelante la estructura de apilamiento de las presentes enseñanzas se explica con referencia a las figuras 1 a 3.

Una estructura de apilamiento 20 mostrada en la Figura 1 está provista de pilas individuales 2, separadores 14, que se colocan entre las pilas individuales apiladas 2 a las pilas individuales separadas 2, conductos de gas combustible 16 para el suministro de gas combustible para alimentar los electrodos 7, y conductos de gas de aire 18 para el suministro de gas de aire para electrodos de aire 9. Como se muestra en la Figura 1, cada pila individual 2 comprende un electrolito sólido 4, una capa de electrodo de combustible 6 y una capa de electrodo de aire 8. Las pilas individuales 2 en las presentes enseñanzas no son ni soporte de electrolito ni soporte de electrodo. En la pila individual 2 en la estructura de apilamiento 20 de las presentes enseñanzas, los espesores de la capa de electrodo de combustible 6 y la capa de electrodo de aire 8 pueden, por ejemplo, ser cada uno al menos 30 % pero no más de 300 % del espesor del electrolito sólido 4. Dentro de este intervalo, es poco probable que se produzcan el alabeo y la descamación durante la calcinación.

El electrolito sólido 4 se forma como una capa que tiene una forma plana similar a la forma plana de la estructura de la pila 20. La forma plana puede ser cuadrada, rectangular, circular o cualquier otra forma dependiendo de la forma de la estructura de la pila 20. El electrolito sólido 4 puede ser un electrolito conocido comúnmente utilizado en SOFC. Los ejemplos incluyen óxidos de cerio dopado con gadolinio o samario, óxidos de lantano-galato dopado con estroncio o de magnesio, óxidos de óxido de circonio que contienen escandio o itrio y otras cerámicas de iones óxido de materiales conductores.

El coeficiente de expansión térmica (entre 20 °C a 1000 °C) del electrolito sólido 4 es preferentemente de entre $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Dentro de este intervalo, es poco probable que se produzca desprendimiento y agrietamiento durante la calcinación. Es más deseable $10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a $11,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ teniendo en cuenta la tensión residual de la estructura de apilamiento.

El espesor del electrolito sólido 4 no está particularmente limitado, pero puede ser de al menos 1 μm pero no más de 150 μm . Dentro de este intervalo, la fuerza y de generación de energía características mecánicas adecuadas se pueden obtener cuando la única pila 2 se forma con la capa de electrodo de combustible capa de electrodo de aire 6 y 8 como se describe a continuación, y cuando la estructura de la pila 20 está formado con los separadores 14. Al menos 1 m pero no más de 100 micrómetros es más deseable, por lo menos 1 m pero no más de 40 micrómetros es todavía más deseable, y por lo menos 1 m pero no más de 20 micrómetros es especialmente deseable.

La capa de electrodo de combustible 6 contiene un electrodo de combustible 7. Para el material de electrodo de combustible que compone el electrodo de combustible 7, los materiales utilizados como materiales de electrodo de combustible en SOFC bien conocidos se pueden usar sin ninguna limitación particular. Los ejemplos incluyen mezclas de catalizadores de metal con materiales en polvo de cerámica que consisten en conductores de iones de óxido, y polvos compuestos de los mismos. Los ejemplos de catalizadores de metal que se pueden utilizar en este

caso incluyen el níquel, hierro, cobalto, metales preciosos (platino, rutenio, paladio y similares) y otros materiales que son estables en atmósferas reductoras y tienen actividad de oxidación de hidrógeno. Óxido de conductores de iones que tienen estructuras de tipo fluorita o estructuras de perovskita se pueden utilizar por preferencia como conductores de iones de óxido. Los ejemplos de aquellos que tienen estructuras de tipo fluorita incluyen óxidos de cerio dopada con samario o gadolinio, los óxidos de óxido de circonio dopado con itrio y escandio o similares. Ejemplos de aquellos que tienen estructuras de perovskita incluyen óxidos de lantano-galato dopados con estroncio o magnesio y similares. De estos materiales, el electrodo de combustible 7 se forma preferentemente a partir de una mezcla de níquel y óxido de un conductor de iones. De los materiales cerámicos mencionados anteriormente, uno puede ser utilizado solo o una mezcla de dos o más pueden usarse. El electrodo de combustible 7 también puede estar compuesto de un catalizador de metal por sí mismo. El diámetro medio de partícula del material del electrodo de combustible es preferentemente al menos 10 nm pero no más de 100 m, o más preferentemente al menos 50 nm pero no más de 50 m, o aún más preferentemente al menos 100 nm, pero no más de 10 micrómetros. El diámetro medio de partícula se puede medir, por ejemplo, de acuerdo con JIS R1619. Al igual que el electrolito sólido 4, el electrodo de combustible capa 6 se puede formar como una capa de acuerdo con la forma plana de la estructura de la pila 20.

El coeficiente térmico de expansión (entre 20 °C a 1000 °C) de la capa de electrodo de combustible 6 es preferentemente al menos $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pero no más de $12,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Dentro de este intervalo, es poco probable que ocurra en el límite con el electrolito sólido pelado. Al menos $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pero no más de $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ es más deseable teniendo en cuenta la tensión residual de la estructura de apilamiento. El espesor de la capa de electrodo de combustible 6 no está particularmente limitada, pero es preferentemente al menos 1 μm pero no más de 150 μm . Dentro de este intervalo, la fuerza y la generación de energía características mecánicas adecuadas se pueden obtener cuando se configura la única pila 2 y la configuración de la estructura de la pila 20, junto con los separadores 14. Al menos 1 m pero no más de 100 micrómetros es preferible, por lo menos 5 micrómetros, pero no más de 40 micrómetros es más preferible, y por lo menos 5 micrómetros, pero no más de 20 micrómetros es todavía más preferible. Además del electrodo de combustible 7, la capa de electrodo de combustible 6 comprende una parte de sellado 10a, que se discute a continuación.

La capa de electrodo de aire 8 contiene un electrodo de aire 9. Los materiales utilizados como materiales de electrodo de aire en las celdas de combustible de óxido sólido pueden utilizarse para el material de electrodo de aire que compone el electrodo de aire 9, y sin ninguna limitación particular. Por ejemplo, se pueden utilizar óxidos metálicos con estructuras de perovskita y similares compuestos de Co, Fe, Ni, Cr o Mn o similares. Los ejemplos específicos incluyen los óxidos (Sm, Sr) CoO_3 , (La, Sr) MnO_3 , (La, Sr) CoO_3 , (La, Sr) (Fe, Co) O_3 y (La, Sr) (Fe, Co, Ni) O_3 y similares. (La, Sr) MnO_3 se prefiere. Uno de los materiales cerámicos mencionados anteriormente pueden utilizarse solos, o dos o más se pueden usar en combinación. El tamaño medio de partícula de un polvo del material de electrodo de aire es preferentemente al menos 10 nm pero no más de 100 m, o más preferentemente al menos 50 nm pero no más de 50 m, o aún más preferentemente al menos 100 nm, pero no más de 10 micrómetros.

El coeficiente de expansión térmica (entre 20 °C a 1000 °C) de la capa de electrodo de aire 8 es preferentemente al menos $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pero no más de $15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Dentro de este intervalo, es poco probable que ocurra en el límite con el electrolito sólido pelado. Al menos $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pero no más de $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ se prefiere desde el punto de vista de la tensión residual de la estructura de apilamiento. El espesor de la capa de electrodo de aire 8 no está particularmente limitada, pero es preferentemente al menos 1 m pero no más de 150 m. Dentro de este intervalo, se pueden obtener las características adecuadas de resistencia mecánica y generación de energía cuando se configura la única pila 2 y luego la hora de configurar la estructura de la pila 20 con los separadores 14. Por lo menos 1 m pero no más de 100 m se prefiere, al menos 5 micrómetros, pero no es más preferido más de 40 micrómetros, y por lo menos 5 micrómetros, pero no más de 20 micrómetros es especialmente preferido. Además del electrodo de aire 9, la capa de electrodo de aire 8 comprende una parte de sellado 10b, que se discute a continuación.

Los espesores de electrolito sólido 4, la capa de electrodo de aire 6 y el electrodo de combustible capa 8 son preferentemente todos, al menos, 1 m pero no más de 150 m. Si todos estos elementos se encuentran dentro de esta gama de espesor, las diferencias en las características de expansión y contracción térmica durante la calcinación o el uso se pueden ajustar sin grandes restricciones cuando la integración de estos elementos para formar una sola pila. Debido a que tales pilas individuales integradas se pueden formar de esta manera, es fácil para asegurar la resistencia de una estructura de apilamiento formada mediante la laminación de estas pilas individuales. Más preferentemente, todos los elementos son al menos 1 μm pero no más de 100 μm de espesor. Aún más preferentemente, no más de 40 μm de espesor, y lo ideal es que no son más de 20 m de espesor. En esta descripción, los tamaños medios de partículas se miden, por ejemplo, de acuerdo con JIS R1619.

En la estructura de la pila 20, una pluralidad de pilas individuales 2 se laminan con los separadores 14 que separan las pilas individuales. Los separadores 14 están preferentemente en una forma de placa plana que se puede laminar en la misma forma que el electrolito sólido 4, la capa de electrodo de combustible 6 y la capa de electrodo de aire 8. Esto se debe a este tipo de separadores planos son fáciles de preparar y no requieren un proceso de laminación complejo con el fin de obtener la estructura de apilamiento 20. Varios materiales conductores conocidos utilizan como separadores de SOFC se pueden utilizar como el material de los separadores 14. Además de los materiales de metal inoxidable, por ejemplo, también se pueden usar cerámicas de metal cromita de lantano.

Como se discute a continuación, los diversos componentes de las pilas individuales y los separadores 14 se disparan preferentemente juntos y luego co-sinterizadas para obtener la estructura pila 20 de las presentes enseñanzas. En esta realización, los separadores 14 se hacen preferentemente de un material cerámico que se sinteriza a temperaturas relativamente bajas. Para los fines de mejorar la capacidad de sinterización, óxido de lantano-cromo (LACRO₃), Lantano-estroncio-óxido de cromo (La_(1-x)Sr_xCrO₃, 0 <x≤0,5) y otros óxidos de perovskita de lantano-cromo o cerámicas que comprenden dichos óxidos de perovskita de lantano-cromo y circonia dopada con tierras raras se usan preferentemente como dichos materiales de cerámica. El óxido de perovskita de lantano-cromo puede ser sinterizado más densa y a una temperatura más baja que en el pasado si rara circonia dopada con tierras (fórmula general (1-x) de ZrO_{2-x}Y₂O₃. En el que Y es un elemento de tierras raras y 0,02 ≤ x ≤ 0,20) se incluye durante la calcinación. Como resultado, los separadores pueden densificarse a una temperatura de no más de aproximadamente 1400 °C, que es suficientemente baja para permitir la co-sinterización de los componentes de la pila. Tal óxido de perovskita de lantano-cromo también puede ser dopado con otros elementos metálicos.

Ejemplos del elemento de tierras raras en la circonia dopada tierra rara incluyen itrio (Y), escandio (S), iterbio (Yb), cerio (Ce), neodimio (Nd), samario (Sm) y similares, de los cuales el itrio (Y), escandio (Sc) y de iterbio (Yb) se prefieren, y itrio (Y) es especialmente preferido. La x en la circonia dopada con tierras raras (fórmula general (1-x) de ZrO_{2-x}Y₂O₃, donde Y es un elemento de tierras raras) es preferentemente al menos 0,02 pero no más de 0,2, o más preferentemente al menos 0,02 pero no más de 0,1.

El coeficiente de expansión térmica (entre 20 °C a 1000 °C) del separador 14 es preferentemente al menos 8 × 10⁻⁶ K⁻¹ pero no más de 12 × 10⁻⁶ K⁻¹. Dentro de este intervalo, es posible controlar la peladura con la capa de electrodo de aire o una capa de electrodo de combustible. Teniendo en cuenta la tensión residual de la estructura de apilamiento, por lo menos 9,5 × 10⁻⁶ K⁻¹ pero no más de 11,5 × 10⁻⁶ K⁻¹ es especialmente preferido. El espesor del separador 14 no está particularmente limitada, pero es preferentemente al menos 1 μm pero no más de 200 μm. Dentro de este intervalo, la fuerza y de generación de energía características mecánicas adecuadas se pueden obtener cuando las pilas individuales 2 se apilan con la separación para configurar la estructura de la pila 20. Al menos 10 micrómetros, pero no más de 50 micrómetros, se prefiere, y por lo menos 10 micrómetros, pero no más de 40 micrómetros es más preferido.

El espesor de cada una de las capas, incluyendo los separadores 14 y los componentes de las pilas individuales, es preferentemente no más de 100 m.

(Parte de sellado en la capa de electrodo de combustible)

La capa de electrodo de combustible 6 está provista de la parte de sellado 10a además del electrodo de combustible 7. La capa de electrodo de combustible 6 tiene la parte de sellado 10a dentro de la gama de espesor de la capa de electrodo de combustible 6. Preferentemente, tiene una parte de sellado 10a con un espesor equivalente a la de la capa de electrodo de combustible 6. La parte 10a de sellado está integrado en el borde del electrodo de combustible 7, con la totalidad de los mismos constituye la capa de electrodo de combustible 6. La parte de sellado 10a se forma con suficiente no porosidad para proporcionar estanqueidad al gas al menos con respecto al gas de gas de aire combustible como se requiere en la SOFC, y se forma para permitir corrientes independientes de gas combustible y gas de aire para que electrodo de combustible 7 de la capa de electrodo de combustible 6 no está expuesto al gas de aire suministrado a su contra-electrodo, el electrodo de aire 9. Por consiguiente, cuando se forma el sello en el borde del electrodo de combustible 7 depende de los patrones de un conducto de gas combustible 16 y un conducto de gas de aire 18, y en la disposición de estas dos partes 16 y 18 de suministro dentro de la estructura de apilamiento 20. Más específicamente, la parte 10a de sellado se forma en el borde en el mismo lado como una abertura 19 de la parte de suministro de gas de aire 18, para evitar la exposición del electrodo de combustible 7 para el gas de aire.

En la realización mostrada en la Figura 1, tanto el conducto de gas combustible 18 como el conducto de gas aire 16 tienen un patrón de una pluralidad de canales en forma de U, con aberturas 17 y las aberturas 19 de apertura, respectivamente, solo sobre una superficie A y una superficie B en lados opuestos de la estructura de la pila 20. En consecuencia, en la realización mostrada en la Figura 1 el borde de la capa de electrodo de combustible 6 que tiene la parte 10a del sello es el borde del electrodo de combustible 7 en la superficie B de la estructura de la pila 20.

Por ejemplo, cuando el conducto de gas combustible 36 y el conducto de gas de aire 38 son rectos como en la estructura de la pila 40 se muestra en la Figura 2, el gas aberturas 37a y 37b se abren a superficies de la estructura de apilamiento 40 opuestos, al igual que la 39a y aberturas 39b. Es decir, la 39a aberturas, 39b se abren a una superficie C y D una superficie de la estructura 40. Por esta razón, las partes de sellado 30a se proporcionan integralmente en el borde del electrodo de combustible 7 en las superficies C y D de la estructura de la pila 40.

La parte 10a de sellado se forma de manera que sea equivalente al separador 14 de electrolito sólido o 4 por lo menos en términos de las características de expansión y contracción térmica. En consecuencia, las diferencias en las características de dilatación y contracción térmica entre los materiales a laminar se evitan cuando la separación de las pilas individuales con los separadores 14 o cuando la configuración de la pila individual 2 con la capa de electrodo de combustible 6, y es posible obtener una estructura de apilamiento 20 con una excelente integridad y

resistencia a los golpes de calor. Las características de expansión y contracción térmica incluyen al menos el coeficiente de expansión térmica. "Equivalente" significa que las características de expansión y contracción térmica son las mismas que las del separador 14 o electrolito sólido 4, o están dentro de un intervalo que no afecta en gran medida la integridad de la estructura de la pila 20 dentro de la gama de temperaturas aplicado a la SOFC durante la preparación y el funcionamiento de la SOFC. Los experimentos realizados por los inventores han mostrado que la integridad de la estructura de la pila 20 no se verá afectada en gran medida si el coeficiente de expansión térmica es al menos 0,85 veces, pero no más de aproximadamente 1,18 veces el coeficiente de expansión térmica del separador 14 o sólido electrolito 4.

Las características de expansión y contracción térmica de la parte 10a de sellado pueden ser equivalentes a las de uno del separador 14 y el electrolito sólido 4. Si son equivalentes a uno o el otro, el pelado se puede evitar en el límite entre la parte de sellado y, o bien el separador 14 o electrolito sólido 4. En función de los coeficientes de dilatación térmica del separador 14 y sólida electrolito 4, las características de expansión y contracción térmica de la parte 10a de sellado pueden ser equivalentes a las características de expansión y contracción térmica tanto del electrolito sólido 4 como el separador 14. Esto es más deseable desde el punto de vista de la mejora de la fuerza y la resistencia al choque de calor mecánica de la estructura de apilamiento 20.

La parte 10a de sellado preferentemente tiene la misma composición como uno del separador 14 o sólido electrolito 4. Con la misma composición, una buena integración se puede lograr cuando el sello se integra con uno de estos, la mejora de la resistencia al choque de calor de la estructura de la pila 20, así como la resistencia mecánica. Cuando la parte de sellado 10a tiene la misma composición como uno del separador 14 o sólido electrolito 4, la parte 10a de sellado puede comprender en realidad una parte de uno del separador 14 o sólido electrolito 4, o consistir en una parte tan. Esto significa en otras palabras que la parte 10a de sellado que se compone de la parte del separador 14 o electrolito sólido 4 que se extiende en la capa de electrodo de combustible 6, que es una parte con exclusión de una parte del mismo que ha alcanzado en el electrodo de combustible 7.

Por ejemplo, en la estructura de la pila 20 se muestra en la Figura 1 y la estructura de la pila 40 se muestra en la Figura 2, las partes de sellado 10a y 30a tienen cada uno la misma composición que el electrolito sólido 4, y se componen de una parte del electrolito sólido 4. La parte de sellado 50a de la estructura de la pila 60 se muestra en la Figura 3 tiene la misma composición que el separador 4, y consta de una parte del separador 4.

Como se muestra en la Figura 2, cuando las partes de sellado 30a y 30b se proporcionan en los bordes en ambos lados del electrodo de combustible 7 y electrodo de aire 9 de la capa de electrodo de combustible 6 y la capa de electrodo de aire 8, las características de expansión y contracción térmica del sello parte 30a puede ser equivalentes a las de uno de 14 y el separador de electrolito sólido 4. Si son equivalentes a uno o el otro, el pelado se puede prevenir en el límite entre la parte de sellado y el separador 14 o electrolito sólido 4. Dependiendo de los coeficientes de expansión térmica del separador 14 y electrolito sólido 4, las características de dilatación térmica de las partes de sellado 30a pueden ser equivalentes a las características de expansión y contracción térmica de tanto del electrolito sólido 4 como del separador 14. Esto es más deseable desde el punto de vista de la mejora de la fuerza y la resistencia al choque de calor mecánica de la estructura de apilamiento 40.

(Parte de sellado en la capa de electrodo de aire)

La capa de electrodo de aire 8 está provista de la parte de sellado 10b además del electrodo de aire 9. La capa de electrodo de aire 8 tiene la parte de sellado 10b dentro de la gama de espesor de la capa de electrodo de aire 8. Preferentemente, tiene la parte de sellado 10b con un espesor equivalente a la de la capa de electrodo de aire 8. Al igual que la parte 10a de sellado, la parte de sellado 10b está integrado en el borde del electrodo de aire 7, con el conjunto que compone la capa electrodo de aire 8. La parte de sellado 10b está formado de manera que se evite la exposición del electrodo de aire 9 para alimentar gas, y asegurar el paso independiente de gas combustible y gas de aire. La parte 10b del sello puede tomar la misma forma que la parte de sellado 10a, excepto que la parte de sellado 10b evita la exposición del electrodo de aire 9 para el gas combustible, mientras que la parte 10a de sellado evita la exposición del electrodo de combustible 9 para el gas aire. Es decir, es posible aplicar las diversas características explicadas anteriormente con respecto a la no porosidad de la parte de sellado 10a, la capa de electrodo de aire 8 y el coeficiente de expansión térmica.

La parte de sellado 10b también puede tener la misma composición que uno de electrolito sólido 4 y el separador 14, o puede comprender una parte de la misma, pero cuando la parte de sellado 10a es la misma que o constituye una parte de uno de estos, la parte de sellado 10b se compone preferentemente de la misma forma como la parte 10a del sello. En esta configuración, es posible evitar la deformación de la estructura de apilamiento por la expansión térmica y contracción de las partes de sellado.

Como en el caso de la parte 10a de sellado, la ubicación de la parte de sellado 10b en el electrodo de aire 9 o la pila de estructura 20 depende de los patrones del conducto de gas combustible y gas de aire 16 del conducto 18, y de la disposición de estos dos suministro piezas 16 y 18 dentro de la estructura de la pila 20. Específicamente, la parte 10b de sellado se forma en el borde en el mismo lado que la abertura 17 de la parte de suministro de gas combustible 16, para evitar la exposición del electrodo de aire 9 para el gas combustible.

En la realización mostrada en la Figura 1, el conducto 18 tanto conducto de gas combustible y gas de aire 16 tiene un patrón de una pluralidad de canales en forma de U, con las aberturas 17 y las aberturas 19 de apertura, respectivamente, solo en la superficie A y B de superficie en lados opuestos de la estructura de la pila 20. En consecuencia, en la realización mostrada en la Figura 1 el borde de la capa de electrodo de aire 8 que tiene la parte de sellado 10b es el borde del electrodo de aire 9 en la superficie A de la estructura de la pila 20.

Por ejemplo, en la estructura de la pila 40 se muestra en la Figura 2, el combustible de gas aberturas 37a, 37b se abren a los lados A y B de la estructura 40. En consecuencia, las partes de sellado 30b se proporcionan integralmente sobre los bordes del electrodo de aire 9 en los lados A y B de la estructura de la pila 40.

La SOFC laminada de las presentes enseñanzas puede estar compuesta de la estructura de apilamiento de cualquiera de los diversos modos explicado anteriormente. Por ejemplo, un SOFC laminada se puede configurar mediante la adición de elementos adecuados para la captación de corriente conocido por los expertos en la materia a la estructura de apilamiento así construida.

(Conducto de gas)

Como se muestra en la Figura 1, una sola celda 2 de la estructura de la pila 20 se proporciona con el conducto de gas combustible 16 para suministrar el gas combustible al electrodo de combustible 7 y el conducto de gas de aire 18 para suministrar el gas de aire al electrodo de aire 9. Los patrones y formas de estos conductos de gas 16 y 18 no están particularmente limitados. Además de la forma en forma de U se muestra en la Figura 1 y la forma recta mostrada en la Figura 2, los ejemplos pueden incluir en zigzag, radial, espiral y varios otros patrones. Otras formas conocidas también se pueden aplicar a estos conductos de gas en el SOFC. Estas piezas de suministro 16 y 18 son preferentemente canales huecos, y se forman preferentemente junto al separador 14. En la estructura de la pila 20 de las presentes enseñanzas, como se muestra en la Figura 1, estos conductos de gas 16 y 18 tienen el patrón de canales en forma de U, con las aberturas 17 y 19 preferentemente abrir solo en lados opuestos de la estructura de la pila 20. Esto es porque esto permite que el 10a y 10b partes de sellado que se formen, respectivamente, en la capa 8 electrodo de combustible capa 6 y el electrodo de aire solo en la superficie con la abertura del canal de gas que debe evitarse.

Como se muestra en la Figura 1, en la estructura de la pila 20 de las presentes enseñanzas, una unidad que consta de una sola pila 2 combinado con uno o dos separadores 14 tiene preferentemente una forma general de placa plana. Con esta estructura de placas planas laminadas, la estructura de la pila 20 como un todo puede ser configurado como un pilar, por lo que es más fácil obtener una buena resistencia mecánica ya que el estrés es menos probable que se concentra en ciertas áreas. La estructura de apilamiento 20 también se puede conseguir con poco pelado o rotura incluso si no hay tensión residual o similares debido a las diferencias en el coeficiente de expansión térmica. Además, el proceso de fabricación del laminado SOFC puede ser facilitado.

Las formas de canal del conducto 18 conducto de gas combustible y gas de aire 16 pueden ser el mismo o diferente a lo largo de todas las pilas individuales 2. Por ejemplo, una estructura de apilamiento 20 que tiene dos canales en forma de U y canales rectos no está excluida.

El número de las pilas individuales 2 formados por laminación en la estructura de la pila 20 no está particularmente limitado. Ellos se laminan preferentemente a fin de lograr la resistencia mecánica necesaria.

(SOFC laminada)

La SOFC laminada de las presentes enseñanzas se puede proporcionar con la estructura de apilamiento de las presentes enseñanzas. La estructura de apilamiento de las presentes enseñanzas se puede proporcionar según sea necesario con partes apropiadas tales como un sistema de suministro de gas para suministrar el gas combustible y gas de aire desde una fuente de suministro a la estructura de apilamiento, un colector de corriente, una carcasa y similares, para construir un SOFC laminada.

(Sistema de SOFC)

El sistema de SOFC de las presentes enseñanzas se puede proporcionar con la SOFC laminada de las presentes enseñanzas. Un único SOFC laminada se puede utilizar, pero normalmente se proporciona uno o una pluralidad de módulos cada uno combinando una pluralidad de laminados SOFC con el fin de producir la salida de potencia deseada. El sistema de SOFC también puede estar provista de elementos del sistema de SOFC conocido, tal como un reformador de combustible de gas, intercambiador de calor, turbina y similares.

(Método para la fabricación de la SOFC laminada)

Como se muestra en la Figura 4, el método para fabricar la SOFC laminada de las presentes enseñanzas comprende una etapa de preparación de un laminado como un precursor para la estructura de la pila, y una etapa de laminado de tratamiento térmico. La figura 5 describe un ejemplo de este proceso de fabricación.

(Etapa de preparación del laminado)

La etapa de preparación de laminado es una primera etapa de preparación de hojas que comprende un material de electrolito sólido como el material de electrolito sólido o un material separador como el material del separador, la preparación de hojas que tienen una segunda región de material de electrodo que comprenden el material del electrodo de combustible o electrodo de aire material y una región de material de sellado para formar un no porosa equivalente parte de sellado al menos en términos de características de expansión y contracción térmica al electrolito sólido antes mencionado o el separador, y laminando hojas de estos segundos en las primeras hojas varias veces para preparar un laminado. Puesto que el laminado es aquí el precursor de la estructura de apilamiento, se lamina con las pilas individuales que están separadas por los separadores.

En el proceso de fabricación se muestra en la Figura 5, se forma una capa de material de evaporación para formar el conducto de gas de aire en una primera hoja que comprende el material separador, después de lo cual una segunda hoja que tiene la región de material de electrodo que consiste en el material del electrodo de aire y el material de la junta región que consiste del material de electrolito sólido se lamina. La primera hoja que comprende el material separador se puede conseguir haciendo que el material separador se explicó anteriormente en una hoja por métodos ordinarios. Tanto la primera como la segunda hojas son hojas de cerámica sin cocer que se transformarán en la cerámica deseada por tratamiento térmico después de la laminación. Una primera hoja de este tipo se puede conseguir por ejemplo mediante un método de colada tales como moldeado por hoja en la que un cuchillo revestidor de cuchilla médico u otro aplicador se usa para moldear la hoja de una suspensión que consiste principalmente de un material separador con la resina aglutinante, disolvente orgánico y similares añadido en cantidades adecuadas. La hoja resultante se secó primero por métodos ordinarios y después se trató como sea necesario calor para obtener una primera hoja (hoja verde de cerámica sin cocer).

Un polvo de cerámica que comprende un óxido de perovskita de lantano-cromo y circonia dopada con tierras raras se utiliza preferentemente para el material separador. Incluir la circonia dopada con tierras raras permite que el óxido de perovskita de lantano-cromo a ser densamente sinterizado, incluso a una temperatura de calcinación de no más de aproximadamente 1400 °C, lo que significa que puede ser co-sinterizada con los componentes de la pila. También se puede mantener una alta conductividad eléctrica. En este material, la circonia dopada con tierras raras constituye preferentemente al menos 0,05 % en masa pero no más de 10 % en masa de la cerámica de óxido de perovskita de lantano-cromo. Por debajo de 0,05 % en masa, la temperatura de sinterización no será bajado suficientemente, mientras que por encima de 10 % en masa de conductividad puede verse adversamente afectado.

A continuación, se prepara la segunda hoja. La segunda hoja se proporciona con la región de material de electrodo de aire y la región de material de sellado que consiste en el material de electrolito sólido. La disposición de la región de electrodo de aire y material de sellado región del material se determina por el concepto de diseño de la parte de sellado como se ha explicado anteriormente con respecto a la SOFC laminada de las presentes enseñanzas. Tal hoja de diferentes regiones puede obtenerse por un método de moldeo en hoja por medio de fundición por inmersión o de otro tipo de colada utilizando una cuchilla de doctor u otro aplicador. Es decir, suspensiones de diferentes composiciones se descargan simultáneamente en la dirección de colada, y se aplican de una manera tal que las diferentes regiones de lodos se pueden integrar sin mezclarse después de la colada. La aplicación integral de estas regiones de diferentes composiciones se puede lograr mediante el ajuste de la fluidez de las suspensiones para la formación de las diferentes regiones. El producto fundido resultante se puede secar por métodos ordinarios y tratado al calor como sea necesario para obtener la segunda hoja.

La suspensión para la región de material de electrodo de aire se puede conseguir haciendo que el material de electrodo de aire descrito anteriormente en una suspensión por métodos ordinarios. Un material de formación de espuma o similares pueden añadirse según sea necesario a la suspensión para la región de material de electrodo de aire. Una suspensión adecuada usando el material de electrolito sólido se utiliza para la región de material de sellado en este caso, y esto puede ser utilizado para la fundición.

La segunda hoja se lamina sobre la primera hoja preparada de esta manera. La alineación de la segunda hoja en relación con la primera hoja es tal que el electrodo de combustible y la región de material de material de sellado están dispuestos de acuerdo con la estructura de apilamiento deseada. Cuando la laminación de la segunda hoja para el electrodo de aire u otro electrodo sobre la primera hoja que consiste de material separador, una capa de material modelado por evaporación para formar el conducto de gas se aplica preferentemente antes de la laminación de la segunda hoja. Una estructura tubular que permite el paso gas se forma por tratamiento térmico cuando la capa de material de evaporación se compone de material que se elimina en la etapa de tratamiento térmico. La estructura de suministro de gas puede formarse fácilmente si los patrones son los patrones de los conductos de gas combustible y gas de aire. Mediante la preparación de los conductos de gas de esta manera, estructuras de tubos se pueden construir sin complicar el proceso de laminación o que afectan a la resistencia mecánica y similares de la estructura de apilamiento.

Una vez que las primera y segunda hojas se han laminado, se prepara otra primera hoja, y otra segunda hoja se lamina en esta primera hoja. Por ejemplo, en el ejemplo mostrado en la Figura 5, se prepara una primera hoja que consiste en el material de electrolito sólido, y se prepara una segunda hoja que tiene la región de material de

electrodo de combustible y la región de material de sellado. El material de material de electrolito y el electrodo de combustible sólido descrito anteriormente se puede hacer en lechadas para el material de electrolito y materiales electrodo de combustible suspensiones sólidas. Un agente de formación de espuma o similares pueden ser incluidos, según sea necesario en el material de electrodo de combustible a fin de asegurar la porosidad después del tratamiento térmico.

Los tipos de la primera hoja y la segunda hoja para ser laminado se determinan de acuerdo a la estructura de apilamiento final a obtener (estructura de las pilas individuales separadas por separadores). Lo mismo se aplica a la orientación de las hojas durante la laminación. La secuencia de laminación en el proceso de laminación puede ser cualquier que produce una estructura de apilamiento, sin ninguna limitación particular. Por ejemplo, las hojas primera y segunda hojas pueden ser laminadas una después de la otra, o laminados parciales se pueden preparar y luego laminadas juntas.

La composición y disposición de la región de material de sellado en la segunda hoja puede ser como se ha explicado anteriormente con respecto a la estructura de apilamiento de las presentes enseñanzas. Las diversas características explicadas con respecto a la estructura de apilamiento de las presentes enseñanzas se pueden aplicar también al conducto de gas.

(Etapa de tratamiento térmico)

La etapa de tratamiento térmico es un paso de tratamiento térmico del laminado obtenido en la etapa de laminación como un precursor para la estructura de la pila. El tratamiento térmico se lleva a cabo con el fin de sinterizar al menos parte de los materiales cerámicos que componen el laminado y obtener el cuerpo disparado densa o porosa deseada. Preferentemente, el separador y todos los componentes celulares son co-sinterizado. El tratamiento térmico puede realizarse por ejemplo a una temperatura de al menos 1250 °C pero no más de 1550 °C, o preferentemente al menos 1300 °C pero no más de 1500 °C. Al menos 1.300 °C pero no más de 1400 °C es aún más deseable. La calcinación se puede realizar en el aire.

Las hojas que componen el laminado se integran por este tratamiento térmico para producir la estructura de apilamiento de las presentes enseñanzas. Es decir, una estructura de apilamiento en la que las pilas individuales están separadas por separadores y partes que funcionan como partes de sellado están integrados con las capas de electrodos de combustible o capas de electrodo de aire de las pilas individuales se pueden obtener a la vez.

Como se ha descrito anteriormente, con el método de fabricación de las presentes enseñanzas, es posible obtener la estructura de apilamiento de una sola vez mediante la preparación y laminar las hojas correspondientes al separador, electrolito sólido, la capa de electrodo de combustible y la capa de electrodo de aire en la estructura de apilamiento. Es decir, que es fácil de obtener una estructura de apilamiento de las presentes enseñanzas que tienen diversas ventajas.

Una forma de realización de las presentes enseñanzas se explicó anteriormente, pero las presentes enseñanzas no está limitada de ese modo, y varios cambios son posibles en la medida en que no se desvían de la intención de las presentes enseñanzas.

(Hoja de electrodo para la SOFC laminada)

Una hoja de electrodo para la SOFC laminada de las presentes enseñanzas puede tener una región de material de electrodo que comprende un material de electrodo de combustible o un material de electrodo de aire, y una región de material de sellado para formar una parte de sellado no porosa en el SOFC laminada. Con la hoja de las presentes enseñanzas, una estructura de sellado puede ser proporcionada fácil y fiable debido a que una parte de sellado se puede formar ya sea dentro de la capa de electrodo de combustible o la capa de electrodo de aire. En particular, debido a que la región de material de sellado es equivalente al menos en términos de expansión y contracción características térmicas al electrolito sólido o separador de la SOFC laminada, tiene una buena integridad con el separador adyacente o electrolito sólido, lo que resulta en una estructura de apilamiento con una excelente resistencia mecánica.

Las diversas formas para el electrodo de combustible, el electrodo de aire, separador, electrolito sólido y parte de sellado explicadas anteriormente con respecto a la estructura de apilamiento de las presentes enseñanzas se puede aplicar a las hojas de los electrodos de las presentes enseñanzas. El método de fabricación para la segunda hoja se explicó anteriormente con respecto a la SOFC laminada de las presentes enseñanzas se puede aplicar a la fabricación de la hoja de electrodo de las presentes enseñanzas.

Las presentes enseñanzas se explica en detalle a continuación mediante ejemplos, pero las presentes enseñanzas no se limita a estos ejemplos.

(Ejemplo 1)

En este ejemplo, Ni / 8YSZ cermet (Ni: 8YSZ = 80:20 (relación molar)) se utilizó para el electrodo de combustible, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ para el electrodo de aire, 8YSZ para el electrolito, y $\text{La}_{0,79}\text{Ca}_{0,06}\text{Sr}_{0,15}\text{CrO}_x(\text{LCaSCr})$ para el separador. Se prepararon suspensiones de cada uno, y la hoja de separador y la hoja de electrolito sólido se prepararon por colada de cinta como las hojas verdes 20 m hasta 80 m de espesor. Para la hoja de electrodo de aire, una hoja verde 20 micrómetros de espesor se preparó tiene una región material de electrodo de aire con una región de material de sellado que consiste en material separador en un extremo. Para la hoja electrodo de combustible, una hoja verde 20 micrómetros de espesor se preparó tiene una región de electrodo de combustible con una región de material de sellado que consiste en material separador en un extremo. Las concentraciones de suspensión se ajustaron para cada hoja para obtener la contracción uniforme de las hojas verdes durante el tratamiento térmico.

Estas hojas fueron laminadas como se muestra en la Figura 6, y se calcinaron en aire a 1400 °C. La estructura resultante se integró sin alabeo, lo que resulta en una estructura altamente integrado sin pelado entre capas. En la estructura resultante, la capa de electrodo de combustible, la capa de electrodo de aire y el electrolito sólido fueron cada uno de aproximadamente 15 micrómetros.

A partir de estos resultados, se puede ver que una buena estructura laminada sin deformación se puede conseguir por laminación y disparar las diversas hojas utilizadas en el ejemplo.

La composición de una sección transversal de la estructura calcinada fue confirmada por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX). Los resultados se muestran en la Figura 7. Esto muestra que las capas se formaron con las composiciones destinadas para el separador, electrodo de aire, electrolito sólido y el electrodo de combustible.

(Ejemplo 2)

En este ejemplo, la pasta de carbono se serigrafó al laminar la hoja del separador a la hoja del electrodo de aire y la hoja del separador a la hoja del electrodo de combustible en el Ejemplo 1, y la calcinación se realizó como en el Ejemplo 1. Se demostró que la estructura resultante tenía espacios formados en las regiones donde se aplicó pasta de carbono al tiempo que seguía manteniendo la integridad general como una estructura. Esto muestra que se pueden formar canales de gas finos usando un material de evaporación.

[Ejemplo 3]

En este ejemplo, el polvo de LaCaSCr se combinó con 3YSZ (3 % en moles de óxido de circonio estabilizado con itrio) en cantidades de 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 % y 7 % de la masa del polvo de óxido y aproximadamente 10% en masa de nitrato de calcio, además de estos polvos de óxido, y se mezcló bien en un mortero. Este polvo mezclado se moldeó en una prensa uniaxial (1300 kgf / cm², 5 minutos), y se calcinó durante 5 horas en atmósfera a 1300 °C. Un ejemplo comparativo se preparó también por las mismas operaciones pero sin 3YSZ añadido (muestra del 0 % en masa de nitrato de calcio que contiene 3YSZ).

Se midieron el volumen y el peso del cuerpo sinterizado resultante, y la densidad calculada. Los resultados se muestran en la Figura 8. La Figura 9 muestra los resultados de microscopio electrónico de barrido (SEM) de observación de secciones transversales de los cuerpos sinterizados resultantes (muestras del 0 % en masa y el 1 % en masa).

Como se muestra en la Figura 8, la densidad del óxido de lantano-estroncio-calcio-cromo, que fue de 5,3 g / cm³ sin 3YSZ agregado se elevó a 6 % con 1 % en masa de 3YSZ añadida, y al 9 % con 5 % en masa añadida. Como se muestra en la Figura 9, además se confirmó por microscopía electrónica de barrido (SEM) que la adición de una pequeña cantidad de 3YSZ resultaba en granos de cristal más finos y más densos.

REIVINDICACIONES

1. Una estructura de apilamiento para una pila de combustible de óxido sólido, que comprende:

5 una pluralidad de pilas individuales apiladas, cada una con una capa de electrodo de combustible que comprende un electrodo de combustible y una capa de electrodo de aire que comprende un electrodo de aire, estando la capa de electrodo de combustible y la capa de electrodo de aire dispuestas una frente a la otra a ambos lados de un electrolito sólido;
 10 separadores dispuestos entre las pilas individuales apiladas para separar las pilas individuales; y una primera parte de sellado no porosa situada dentro de la capa de electrodo de aire, equivalente a cualquiera de los separadores o al electrolito sólido al menos en términos de características de expansión y contracción térmica, e integrada con un borde del electrodo de aire, y también con el separador adyacente y el electrolito sólido adyacente,
 15 una segunda parte de sellado no porosa situada dentro de la capa de electrodo de aire, equivalente a cualquiera de los separadores o al electrolito sólido al menos en términos de características de expansión y contracción térmica, e integrada con un borde del electrodo de aire, y también con el separador adyacente y el electrolito sólido adyacente, donde
 20 la estructura de apilamiento está formada de tal manera que una corriente de gas combustible se suministra al electrodo de combustible y una corriente de gas suministra aire al electrodo de aire, respectivamente, y las partes de sellado están integradas con un borde del electrodo de combustible y un borde del electrodo de aire, y también con el separador adyacente y el electrolito sólido adyacente por sinterización.

25 2. La estructura de apilamiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde las partes de sellado tienen la misma composición que uno del separador o el electrolito sólido.

3. La estructura de apilamiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, donde los espesores del electrolito sólido, la capa de electrodo de combustible y la capa de electrodo de aire en la pila individual son cada uno de al menos 1 μm pero no más de 150 μm .

30 4. La estructura de apilamiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde no se proporciona soporte de una sola pila con resistencia mecánica mejorada dentro de la pila individual.

35 5. La estructura de apilamiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde las partes de sellado comprenden una parte de uno del separador o el electrolito sólido que se extiende en la capa de electrodo de combustible o la capa de electrodo de aire.

40 6. La estructura de apilamiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde una unidad compuesta por la pila individual y uno o dos separadores que están combinados con la pila individual tiene una forma general plana.

7. La estructura de apilamiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el separador comprende un óxido de perovskita de lantano-cromo y circonia dopada con tierras raras.

45 8. Una pila de combustible de óxido sólido que comprende la estructura de apilamiento para una pila de combustible de óxido sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

9. Un sistema de pila de combustible de óxido sólido que comprende la estructura de apilamiento para una pila de combustible de óxido sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

50 10. La estructura de apilamiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde al menos dos de las pilas individuales apiladas están integradas por sinterización.

55 11. Un método para fabricar una pila de combustible de óxido sólido laminada en el que las pilas individuales, teniendo cada una una capa de electrodo de combustible que comprende un electrodo de combustible y una capa de electrodo de aire que comprende un electrodo de aire, estando dispuestas la capa de electrodo de combustible y la capa de electrodo de aire opuestas entre sí a cualquier lado de un electrolito sólido, están apiladas con un separador intermedio para separar las pilas individuales, comprendiendo el método para fabricar una pila de combustible de óxido sólido laminada las etapas de:

60 preparar un laminado mediante la repetición de las siguientes etapas (a) y (b);

(a) preparar una primera hoja que comprende un material de electrolito sólido que es un material de electrolito sólido o un material separador que es un material del separador y
 65 (b) preparar una segunda hoja que tiene una región de material de electrodo que comprende un material de electrodo de combustible o un material de electrodo de aire y una región de material de sellado para formar una parte de sellado no porosa que es equivalente al electrolito sólido o al separador en términos de al

menos las características de expansión y contracción térmica, y laminar esta segunda hoja sobre la primera hoja; y

tratar térmicamente el laminado y sinterizar de este modo el laminado.

5 12. El método para fabricar una pila de combustible de óxido sólido laminada de acuerdo con la reivindicación 11, donde la región del material de sellado de la segunda hoja tiene la misma composición que la primera hoja.

10 13. El método para fabricar una pila de combustible de óxido sólido laminada de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, donde la segunda hoja se prepara mediante colada en cinta.

15 14. El método para fabricar una pila de combustible de óxido sólido laminada de acuerdo con la reivindicación 13, donde la segunda hoja se prepara colando simultáneamente la región de material de electrodo y la región de material no poroso.

20 15. El método para fabricar una pila de combustible de óxido sólido laminada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, donde una capa de material de evaporación, que tiene un patrón de un conducto de gas combustible o un conducto de gas de aire y está compuesto de un material de evaporación que se va a eliminar mediante el tratamiento térmico, se proporciona en la primera hoja después de la etapa (a) pero antes de la etapa (b), y/o donde el material separador comprende un óxido de perovskita de lantano-cromo y circonia dopada con tierras raras.

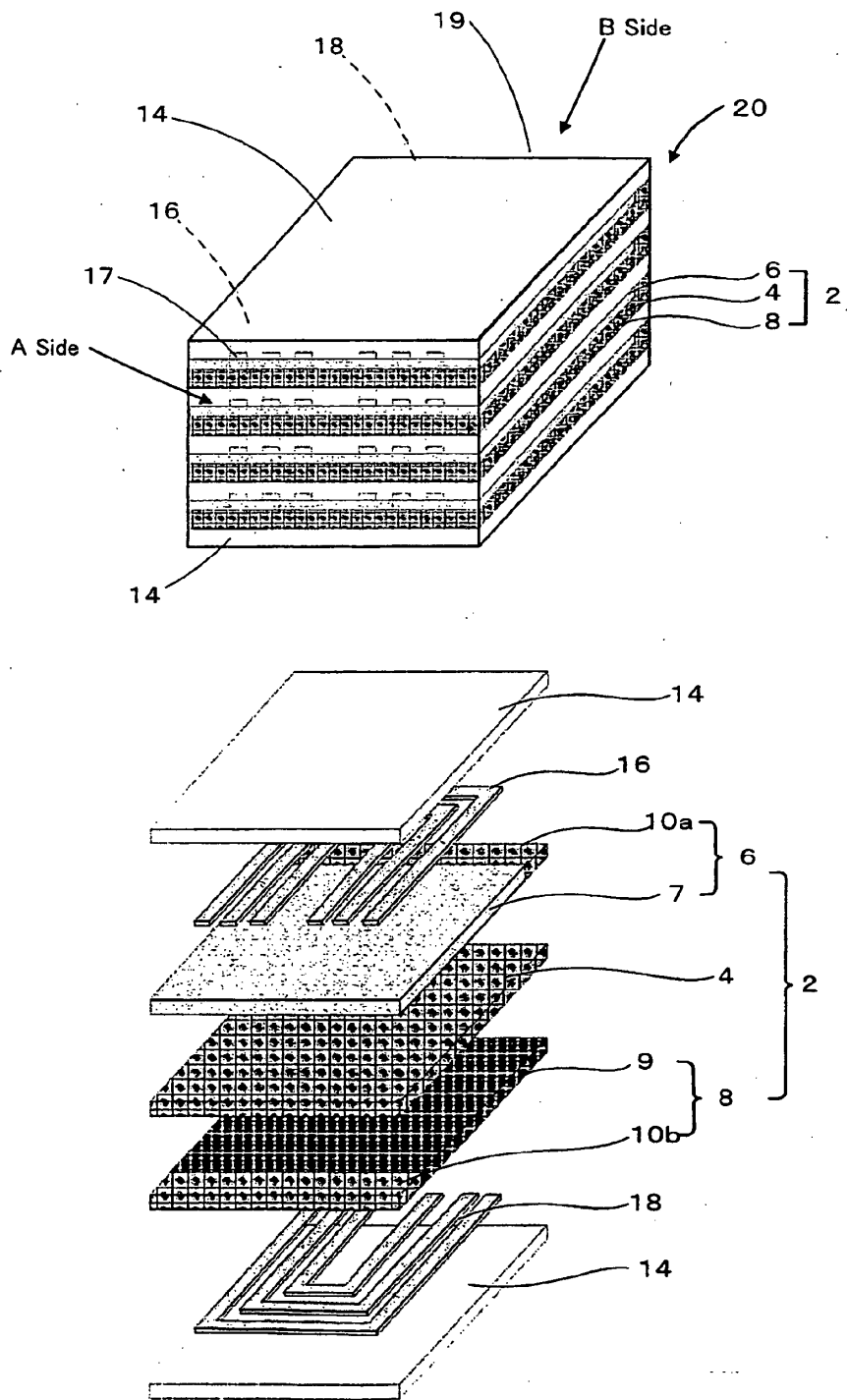


Fig.1

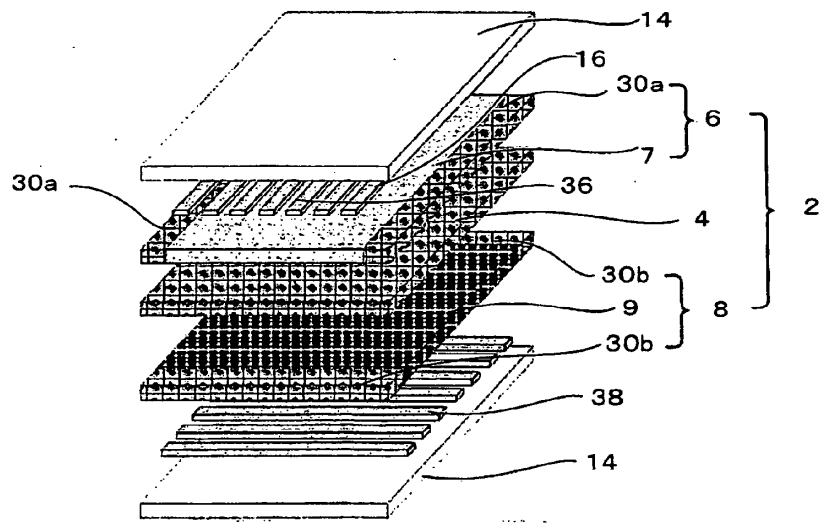
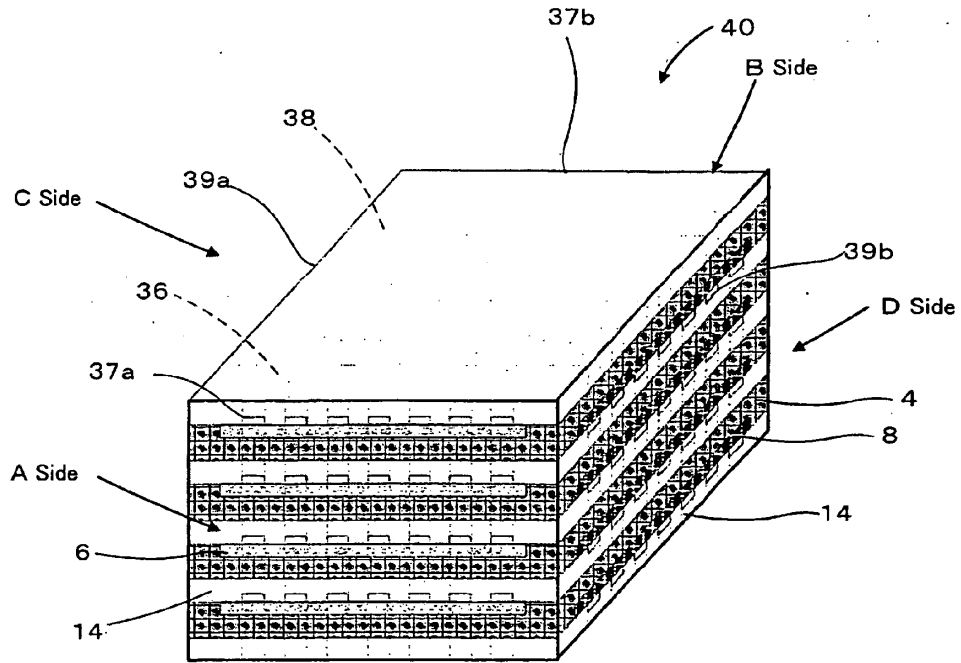


Fig.2

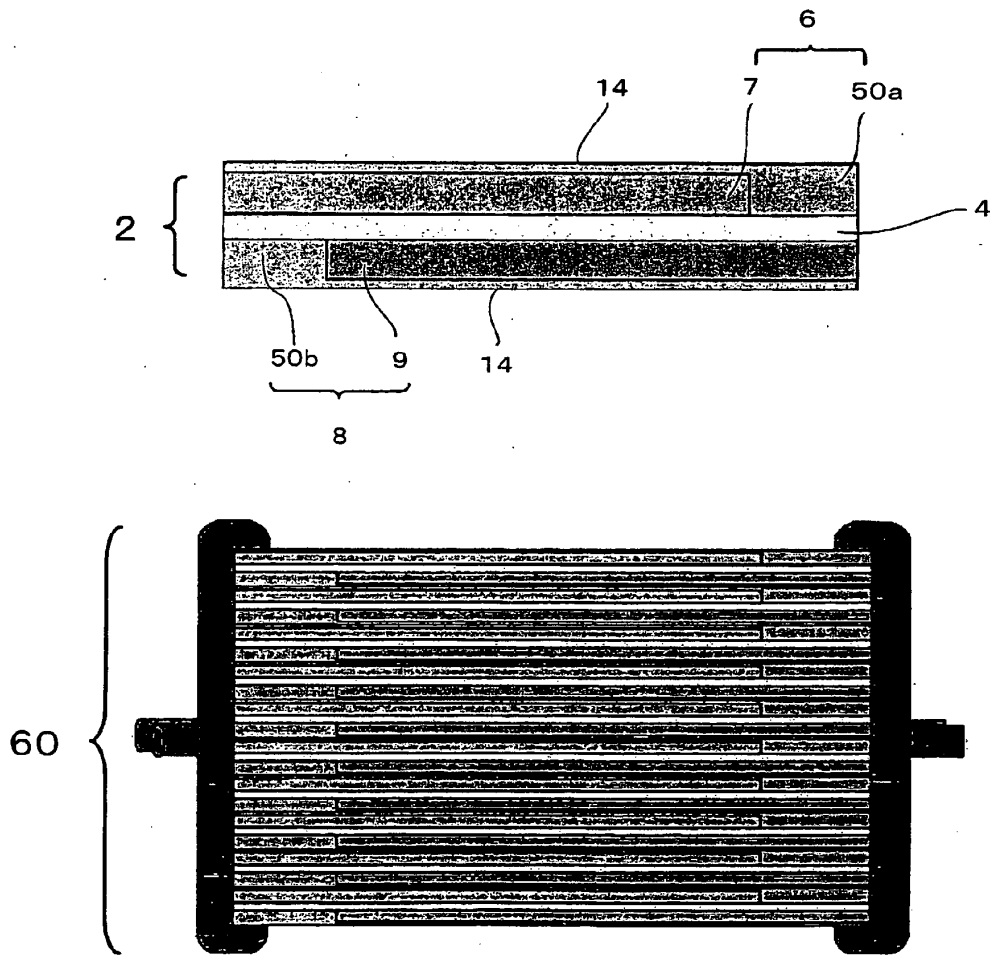


Fig.3



Fig.4

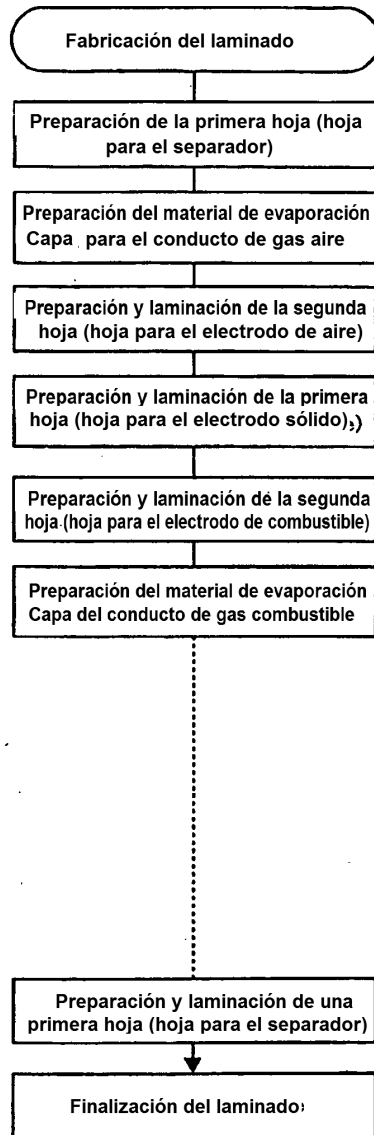
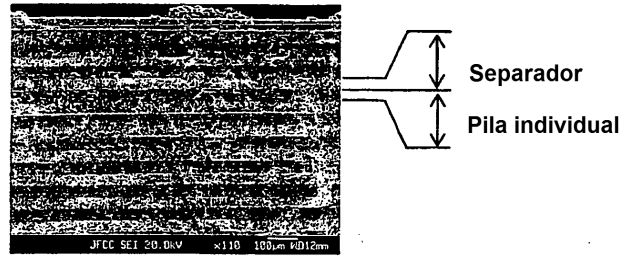


Fig.5



Laminado

Fig.6

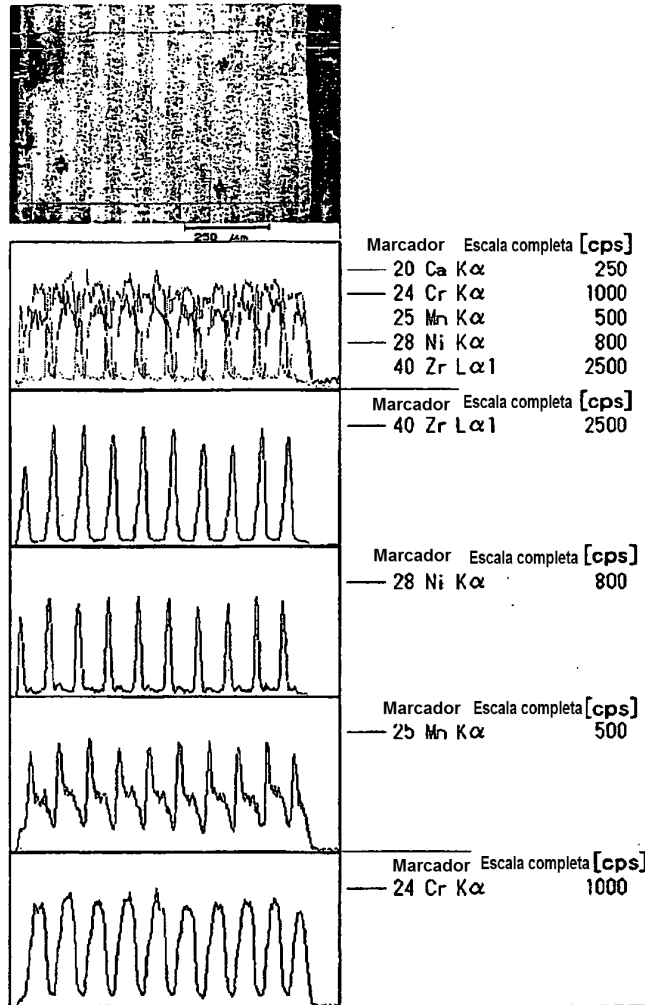


Fig.7

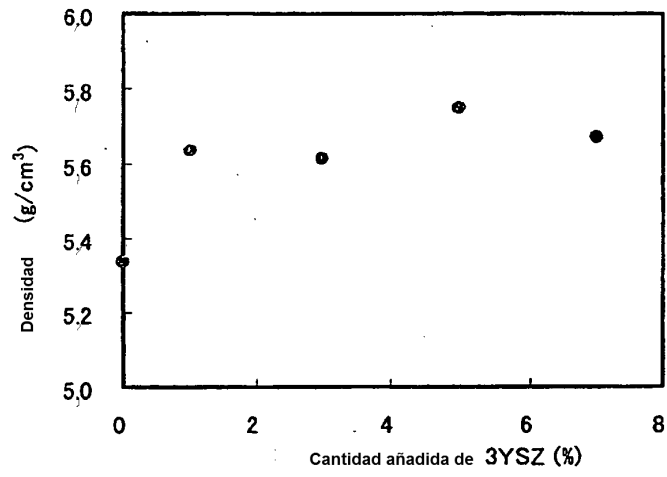


Fig.8

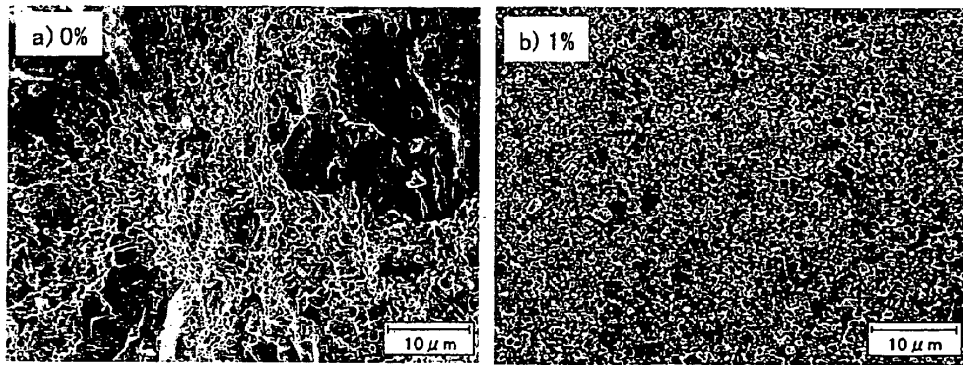


Fig.9