

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 104**

51 Int. Cl.:

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 8/24 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

C25B 9/00 (2006.01)

H01M 8/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2010 E 10784447 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2638587**

54 Título: **Método para producción de una batería de pilas de óxido sólido**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.06.2015

73 Titular/es:

**THE TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK
(50.0%)
Anker Engelundsvej 1 Bldg. 101A
2800 Kgs. Lyngby, DK y
HALDOR TOPSØE A/S (50.0%)**

72 Inventor/es:

**HENDRIKSEN, PETER VANG;
MIKKELSEN, LARS;
SØGAARD, MARTIN;
HØGH, JENS VALDEMAR THORVALD;
KIEBACH, WOLFF-RAGNAR y
JENSEN, KRESTEN J.N.L.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 538 104 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

Método para producción de una batería de pilas de óxido sólido.

La presente invención se refiere a un método para producir una estructura de batería de pilas de óxido sólido. En particular, la invención se refiere a un método para producir una nueva estructura de batería de pilas de óxido sólido proporcionando un precursor del catalizador en las capas de electrodo después que la batería ha sido ensamblada e iniciada. La estructura de la batería de pilas de óxido sólido producida por el método de la invención es particularmente adecuada para uso en aplicaciones de pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) y cubas de electrólisis de óxido sólido (SOEC).

Pila de óxido sólido (SOC) es el término genérico para tipos específicos de pilas electroquímicas, particularmente pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) y cubas de electrólisis de óxido sólido (SOEC) que contienen en cualquier caso una capa de electrólito sólido dispuesta entre dos electrodos. Un electrodo actúa como cátodo y el otro como ánodo. Normalmente, una estructura de batería de pilas de óxido sólido se forma ensamblando una pluralidad de pilas simples en una batería y proporcionando distribuidores internos y/o externos. Los distribuidores permiten la distribución apropiada del fluido de reacción en cada pila individual. El fluido de reacción adquiere normalmente la forma de un gas oxidante, tal como aire, y un combustible adecuado, tal como hidrógeno. En las SOFC el oxidante está en contacto con el cátodo, mientras que un combustible que se oxida en el proceso está en contacto con el ánodo. Inversamente, en las SOEC un combustible (como hidrógeno o CO) se produce en el cátodo por un proceso de reducción a partir de especies químicas suministradas como vapor de agua o CO₂, y se produce oxígeno en el ánodo.

Durante la preparación de las estructuras de pilas SOC, las pilas planas individuales se apilan junto con otros componentes tales como capas de interconexión, distribuidores de corriente y cierres herméticos. Subsiguientemente se adaptan distribuidores de gas a la batería. Después que la batería se ha ensamblado y se ha provisto de distribuidores, la batería se somete a un paso de acondicionamiento, en el cual la batería se sinterizada por tratamiento térmico a temperaturas usualmente superiores a 800 °C y a presión a fin de hacer herméticos los cierres y realizar el contacto eléctrico entre los componentes de la batería.

Una parte crucial de la preparación de la estructura de la batería de pilas de óxido sólido final es la provisión de actividad catalítica en los electrodos de las pilas individuales que forman la batería. Usualmente las baterías se ensamblan utilizando electrodos en los que el material catalítico es una parte inherente de los electrodos, por ejemplo ánodos de Ni/YSZ y cátodos de LSM/YSZ. Así pues, los electrodos son ya activos después del apilamiento y ensamblaje.

Alternativamente, la actividad catalítica en los electrodos puede proporcionarse en el proceso de fabricación de la batería propiamente dicho en lugar de utilizar electrodos ya activos. Esto puede hacerse por impregnación de los electrodos individuales con un catalizador adecuado tal como dióxido de cerio aditivado antes de la sinterización de los componentes de la batería y, conforme a ello, antes del ensamblaje de las pilas en una batería.

Esto se describe por ejemplo en EP-A-2.031.675, donde el electrodo (estructura anódica) se impregna con una solución precursora de dióxido de cerio que contiene un disolvente y un agente tensioactivo. Después de la impregnación, se realizan uno o más pasos de calcinación en el aire a aproximadamente 200 °C a fin de formar los óxidos de cerio deseados. De este modo se proporcionan en el electrodo partículas de dióxido de cerio de dimensiones nanométricas. Cuando un electrólito se adapta al electrodo antes de la impregnación arriba indicada, se realiza(n) también uno o más pasos de sinterización en una atmósfera reductora a temperatura superior a 1000 °C.

En otros casos, tal como se describe en WO-A-2007/025762, los electrodos se impregnan después de la sinterización de la batería. Alternativamente, la impregnación de los electrodos con un catalizador adecuado se realiza después de la sinterización de los componentes, pero antes del ensamblaje de los componentes en una batería, suprimiendo con ello el efecto negativo sobre la eficiencia ejercido por reacciones indeseables entre el catalizador y el material del electrodo o reacciones indeseables entre el catalizador y el material del electrólito.

En cualquier situación, se observa una mejora en la eficiencia de ánodo y cátodo en estas etapas de impregnación en el propio sitio de producción, realizándose típicamente la impregnación sobre la pila recién preparada, es decir después del paso de encendido del cátodo, de tal modo que el electrodo se vuelve receptivo a la impregnación. Normalmente se supone que el electrodo alcanza su máximo de receptividad para la impregnación en esta etapa de producción.

Sin embargo, se ha encontrado que el efecto beneficioso del catalizador de los electrodos se pierde parcial o totalmente después del calentamiento de las pilas por encima de 800 °C durante el ensamblaje y la iniciación de la batería. Además, cuando se pone subsiguientemente en operación, la actividad catalítica de los electrodos de la estructura de la batería se reduce a lo largo del tiempo debido por ejemplo a aglomeración o sinterización de níquel en los ánodos o degradación catódica debido a inestabilidad frente a la descomposición y las impurezas. Esto da como resultado una disminución global de la estructura de la batería de pilas de óxido sólido. Dicha pérdida de

eficiencia puede dejar la estructura de la batería fuera de las especificaciones requeridas dentro de una aplicación dada, por ejemplo en estructuras de baterías SOFC utilizadas en unidades de producción de energía, obligando así a su reemplazamiento. Esto es intensivo en costes y disuasorio cuando se consideran las perspectivas comerciales de la utilización de la tecnología de las pilas de óxido sólido.

- 5 Se ha encontrado ahora que es posible mejorar significativamente la eficiencia de la estructura de las pilas de óxido sólido que tienen electrodos que son ya catalíticamente activos por impregnación de los electrodos con un catalizador después que la batería ha sido ensamblada e iniciada, por ejemplo inmediatamente después que la pila se ha ensamblado en el laboratorio o sitio de producción, o más adelante a lo largo de la vida útil de la batería, particularmente después que la batería ha sido iniciada en el sitio de operación o aplicación. En este caso, se encuentra todavía que la eficiencia de la batería se mejora realmente.

Por tanto, la invención concierne a un método para producción y reactivación de una estructura de batería de pilas de óxido sólido proporcionando un precursor del catalizador en las capas del electrodo después que la pila ha sido ensamblada e iniciada.

- 15 Fig. 1 muestra la mejora de voltaje inesperada observada de la totalidad de las 10 pilas en una batería de pilas;
 Fig. 2 muestra la mejora de voltaje de una sola pila de la batería que comprende 10 pilas individuales;
 Fig. 3 muestra la historia de la batería, ilustrada representando gráficamente el voltaje medido bajo una carga de corriente dada, y
 20 Fig. 4 ilustra el aumento observado en el Voltaje en Circuito Abierto (OCV) de la batería después de la impregnación. El aumento en OCV se documenta en condiciones de test idénticas antes (1) y después (2) de la impregnación.

Así pues, la invención proporciona un método para producir una estructura de batería de pilas de óxido sólido. De acuerdo con ello, se proporciona un método para producir una estructura de batería de pilas de óxido sólido, comprendiendo dicha estructura un distribuidor interno, un distribuidor externo o una combinación de ambos, en el cual dicha estructura se ha ensamblado disponiendo una pluralidad de pilas individuales de óxido sólido en una batería, conteniendo cada una de las pilas individuales de óxido sólido capas de electrodo separadas por una capa de electrolito, y en donde dicha estructura ha sido iniciada,

comprendiendo el método los pasos de:

- 30 (a) impregnar un precursor del catalizador en el cátodo de la batería de pilas de óxido sólido por introducción únicamente de una solución del precursor del catalizador por el distribuidor interno o externo, y
 (b) secar subsiguientemente la solución del precursor del catalizador,

donde los pasos (a) y (b) se realizan al menos una vez después que la pila ha sido ensamblada e iniciada.

- 35 El término "iniciada" significa reducción en el ánodo y se refiere específicamente a un paso de proceso (iniciación) después del ensamblaje de la batería en el que la batería SOC se pre-acondiciona por aplicación de un gas reductor al ánodo a temperaturas superiores a 700 °C, usualmente superiores a 800 °C.

- 40 La iniciación puede tener lugar en el laboratorio o, asimismo, en el sitio de producción de la SOC. La misma puede tener lugar también en el sitio de operación o aplicación, por ejemplo, en un módulo que comprende las estructuras de baterías de pilas SOC. Así, la invención hace posible que tales estructuras de baterías SOC se produzcan in situ, es decir durante la operación en una aplicación dada, donde la iniciación se realiza como parte de la operación del módulo que comprende las estructuras de baterías SOC.

En conexión con la realización general anterior de la invención y una o más realizaciones que se describen más adelante, la capa catódica en el paso (a) es un cátodo ya activo.

Por el término "cátodo ya activo" se entiende un cátodo que posee inherentemente actividad catalítica.

- 45 Debería entenderse también que, antes de la iniciación, el ánodo contiene níquel en la forma de óxido de níquel aparte de cerio y gadolinio. El paso de iniciación reduce el NiO al elemento catalíticamente activo Ni.

- 50 En conexión con las realizaciones anteriores de la invención y una o más realizaciones que se describen más adelante, se proporciona un material catalíticamente activo en la capa catódica de la pila individual de óxido sólido sólo por una técnica de procesamiento cerámico convencional o por impregnación con un precursor del catalizador antes de la iniciación de la batería. Por tanto, el cátodo puede también estar provisto a propósito del material

5 catalítico después que la batería ha sido ensamblada, pero antes de la iniciación o incluso anteriormente en el proceso, es decir antes del ensamblaje de la batería. Conforme a esta realización, el cátodo puede ser un cátodo ya activo y en este caso posee actividad catalítica inherente, o el cátodo no tiene actividad catalítica inherente alguna y por tanto su actividad catalítica tiene que proporcionarse durante el proceso antes o después del ensamblaje de la batería.

La provisión del catalizador después del ensamblaje y la iniciación puede realizarse también inmediatamente después de la iniciación. Aun cuando el cátodo puede haberse provisto del catalizador antes del ensamblaje y la iniciación como es conocido en la técnica, una impregnación adicional inmediatamente después de la iniciación sirve inesperadamente como impregnación de acabado a fin de rellenar más los poros disponibles en el cátodo.

10 Por tanto, en conexión con las realizaciones anteriores de la invención y una o más realizaciones que se exponen más adelante, la invención comprende también realizar de nuevo las etapas (a) y (b) después que la batería ha estado en operación durante 1000 horas o más, por ejemplo 10.000 horas o más. Por esta razón, la invención comprende también repetir los pasos (a) y (b) a lo largo de la vida útil de la estructura de la batería de pilas de óxido sólido, es decir que los pasos (a) y (b) se realizan al menos 2 veces a lo largo de la vida útil de la estructura de la batería de pilas de óxido sólido. Dado que es probable que las partículas de catalizador pierdan actividad con el tiempo debido a engrosamiento, sinterización de las partículas o desactivación de la superficie debido a la acumulación de impurezas o reacción con partículas adyacentes, esta realización hace posible de manera sencilla la reactivación de la estructura de la batería de pilas de óxido sólido. Para ello, en lugar de reemplazar la estructura de la batería SOC, cuando la eficiencia cae por debajo de cierto nivel, se reactiva la batería completa por impregnación de los electrodos nuevamente en lo que puede considerarse como un paso de "ajuste de fijación". El método hace innecesario el reemplazamiento de baterías en unidades productoras de energía que se han degradado hasta quedar fuera de las especificaciones de eficiencia requeridas.

15 La impregnación de catalizador en el cátodo y el secado subsiguiente después de la iniciación hace posible la impregnación de más material catalítico en el cátodo. Para el ánodo SOFC, la mayor parte de la porosidad requerida del ánodo se forma de hecho durante la iniciación, es decir el paso de reducción anódica que tiene lugar después del ensamblaje de la batería. Se ha encontrado que el tratamiento térmico de las pilas individuales por encima de 800 °C durante el ensamblaje de la batería deteriora la eficiencia del cátodo cuando el catalizador se ha añadido por una ruta de impregnación durante la fabricación de las pilas. Por tanto, contrariamente a las técnicas conocidas, en las que los electrodos se consideraban más receptivos para impregnación en las pilas recién preparadas antes del ensamblaje de la batería o incluso después del ensamblaje pero antes de la iniciación, se ha encontrado ahora que la eficiencia de los electrodos y por tanto la eficiencia de las estructuras de baterías SOC se mejora por impregnación del precursor del catalizador en la estructura catódica después del ensamblaje y la iniciación de la batería.

20 Otra ventaja de la presente invención es que la cantidad de catalizador depositada en el cátodo y la dispersión global del catalizador en el cátodo son ambas menos sensibles al procedimiento de impregnación. Por tanto, en conexión con una o más de las realizaciones de la invención anteriores y descritas más adelante, la invención abarca también la impregnación del precursor del catalizador por medio de vertido o bombeo de una solución del precursor del catalizador a través de los distribuidores de la batería. Este vertido o bombeo implica hacer fluir abundantemente la solución, preferiblemente una solución acuosa, a través de los distribuidores de la batería y representa una vía sencilla, directa, elegante y bastante económica de proporcionar el catalizador al cátodo comparada con otros métodos de impregnación, adecuados pero mucho más complicados, tales como filtración a presión. Más preferiblemente, la impregnación se realiza por bombeo de la solución de catalizador a través de tuberías adaptadas a cualquiera de los distribuidores de la estructura de la batería de pilas de óxido sólido. Esto representa un procedimiento incluso más fácil y más sencillo que el vertido. El material elegido para la impregnación, tal como una sal del componente catalíticamente activo, está preferiblemente disuelto en solución acuosa, y la solución se envía por el distribuidor interno o externo a través de la batería en el lado catódico. Pueden utilizarse también soluciones orgánicas, suspensiones de partículas, masas fundidas y aerosoles. Las pilas se humedecen por un lado y la sal se deposita por secado, dejando así partículas pequeñas con alto efecto catalítico en el cátodo. La forma y composición de las partículas pueden cambiar durante el calentamiento subsiguiente a la temperatura de operación, debido a descomposición de los precursores y formación de partículas de óxido más estables. El proceso de consecución de una dispersión satisfactoria de la suspensión o solución del precursor en la estructura del cátodo se favorece poniendo la batería a vacío antes del secado y, opcionalmente, por adición de agentes tensioactivos adecuados a la solución. De acuerdo con ello, en conexión con una o más de las realizaciones anteriores y las que siguen, la invención abarca también proporcionar un vacío a la batería antes del paso de secado. El vacío se proporciona a la batería por ejemplo conectando una bomba de vacío al volumen del distribuidor o dejando la batería en una cámara de vacío, preferiblemente durante hasta 12 horas antes del paso de secado.

La batería puede operarse ahora normalmente pero con una resistencia específica de área (ASR) reducida y con ello una eficiencia mejorada debido a las partículas depositadas.

Debe entenderse que el término “secado” como se utiliza esta memoria define la eliminación de agua o cualquier otro disolvente utilizado en la solución del precursor del catalizador.

5 Otra ventaja adicional es que el catalizador puede depositarse adecuadamente por procedimientos de secado simples. Por tanto, en conexión con una o más de las realizaciones anteriores y siguientes la invención abarca secar la solución del precursor del catalizador por soplado de aire a través de la batería o calentamiento de la batería a 100 °C o temperatura superior (calcinación). Por ejemplo, puede soplarse aire a 100 °C o 200 °C a través de la batería, o la batería puede dejarse simplemente en un horno a 100 °C o 200 °C o temperatura superior. El óxido deseado del material precursor del catalizador se forma durante el paso de secado o en el calentamiento subsiguiente de la batería a la temperatura de operación.

10 El precursor del catalizador se selecciona preferiblemente del grupo constituido por LSM ($(La_{1-x}Sr_x)MnO_{3-\delta}$, $(Ln_{1-x}Sr_x)MnO_{3-\delta}$, $(Ln_{1-x}Sr_x)Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$, $(Y_{1-x}Ca_x)Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$, $(Gd_{1-x}Sr_x)Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$, $(Gd_{1-x}Ca_x)Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$, $(Y, Ca)Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$, dióxido de cerio, dióxido de cerio impurificado, dióxido de circonio, dióxido de circonio impurificado, $La(Ni, Fe)O_3$, $La(Ni, Co)O_3$, La_2NiO_4 , $Ln_{1-x}AE_{2x}TmO_4$, donde Tm es un metal de transición, Ln es un elemento lantánido y AE es un elemento alcalinotérreo, Pr_2O_3 ; y mezclas de los mismos. δ es un número correspondiente a la deficiencia de oxígeno en el retículo y es dependiente de la composición y la presión parcial de oxígeno real pO_2 (a medida que pO_2 disminuye, δ aumenta). El número está comprendido normalmente entre 0 y 0,3.

15 Otra opción deseada es la realización de impregnaciones diseñadas para mejorar la eficiencia por tolerancia mejorada a impurezas tales como SiO_2 o especies “venenosas” transportadas con el gas. Precursores para este propósito son MgO , CaO , Al_2O_3/MgO , $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $BaZrO_3$, CaO , SrO , BaO o los carbonatos $SrCO_3$, $CaCO_3$, o $BaCO_3$.

20 Más preferiblemente, el precursor del catalizador se proporciona como una solución acuosa de dióxido de cerio. Esta es la manera más económica y sencilla de proporcionar el catalizador.

25 Con objeto de promover la formación de partículas de catalizador de tamaño nanométrico en los electrodos, la solución, preferiblemente la solución acuosa, contiene un disolvente y un agente tensioactivo. Después de impregnación y calentamiento (calcinación) del al menos un electrodo, se forman partículas de dióxido de cerio de dimensiones nanométricas al eliminar el agente tensioactivo de la solución. Las partículas nanométricas se dispersan por todos los poros del electrodo y dan como resultado una mejor eficiencia del electrodo, dado que la resistencia específica de área se reduce. Las partículas nanométricas como se utiliza en esta memoria definen partículas que tienen un diámetro medio de partícula de 1-100 nm, preferiblemente 1 a 50 nm, más preferiblemente 5-40 nm, tal como 5-20 nm.

30 Se ha encontrado también que la eficiencia óptima en términos de menor ASR o mejora de voltaje en las pilas de la batería se obtiene cuando únicamente se impregna el cátodo en el paso (a).

35 Como resultado de la impregnación y secado después que la batería se ha ensamblado e iniciado, se obtiene una nueva estructura de las pilas de óxido sólido que tiene mejor eficiencia, es decir menor resistencia específica de área (ASR) y/o mayor densidad de potencia o mayor voltaje que las estructuras de pilas de óxido sólido en las cuales la impregnación de los electrodos se realiza simplemente antes de la iniciación, tal como antes del ensamblaje de la batería o incluso después del ensamblaje de la batería, pero antes de la iniciación, o donde los electrodos están ya activados.

40 La invención no sólo proporciona la producción de nuevas estructuras de batería SOC, sino que permite también la restauración de la actividad (reactivación) de estructuras de pilas de óxido sólido existentes cuyos electrodos poseían ya actividad catalítica, tales como los ánodos Ni/YSZ o cátodos LSM/YSZ ya activos arriba mencionados, así como estructuras de pilas de óxido sólido cuyos electrodos se han impregnado con catalizador con arreglo a técnicas conocidas antes del ensamblaje y la iniciación de la batería.

45 Se ha encontrado que baterías que tienen eficiencia eléctrica inferior debido a degradación a lo largo del uso durante muchos miles de horas pueden reactivarse de nuevo a la eficiencia inicial por adición de más material catalítico al cátodo por impregnación con precursores del catalizador en las baterías usadas.

50 Por tanto, la invención proporciona también una posibilidad de reactivar una estructura de batería de pilas de óxido sólido, en la cual dicha estructura comprende un distribuidor interno, distribuidor externo o una combinación de ambos, y en la cual dicha estructura se ha ensamblado disponiendo una pluralidad de pilas individuales de óxido sólido en una batería, conteniendo cada pila individual de óxido sólido capas de electrodo separadas por una capa de electrolito, por realización de los pasos de: (a) impregnación de un precursor de catalizador en las capas catódicas de la batería de pilas de óxido sólido por introducción de una solución del precursor del catalizador por el distribuidor interno o externo, y (b) secado subsiguiente de la solución del precursor del catalizador, en donde los pasos (a) y (b) se realizan después que la batería ha sido ensamblada e iniciada.

El término “reactivación” significa restablecimiento de la eficiencia de la estructura de la batería de pilas SOC en términos de ASR y/o densidad de potencia a un nivel igual a o como máximo 10% menor que la estructura de la batería de pilas SOC después de la iniciación.

5 La capa catódica en el paso (a) anterior es un cátodo ya activo. El material catalíticamente activo puede proporcionarse en la capa catódica de la pila individual de óxido sólido por una técnica de procesamiento cerámico convencional o por impregnación con un precursor del catalizador antes que la batería se haya iniciado. Esto hace posible, una vez más, prolongar la vida útil de la estructura de la batería SOC, esta vez en estructuras de batería SOC convencionales produciendo el catalizador sobre el cátodo antes que la batería haya sido ensamblada e iniciada, tal como en el documento WO-A-2007/025.762, por realización del paso de impregnación (a) y el paso de secado (b) en el sitio de operación o sitio del cliente.

El tratamiento de impregnación puede realizarse impregnando el precursor del catalizador y secándolo subsiguientemente al menos una vez después que la batería ha estado en operación durante 1000 horas o más, por ejemplo después de 10.000 horas o más, tal como 20.000 horas. Con ello se evita el reemplazamiento costoso de las estructuras de baterías de pilas SOC.

15 En conexión con la reactivación, la impregnación en el paso (a) se realiza, como ya se ha descrito anteriormente, preferiblemente por medio de vertido o bombeo de una solución de precursor del catalizador a través de los distribuidores de la batería. Más preferiblemente, la impregnación se realiza por bombeo de la solución del catalizador a través de tuberías adaptadas para cualquiera de los distribuidores de la estructura de la batería de pilas de óxido sólido. Esto representa un procedimiento incluso más fácil y sencillo que el vertido.

20 El secado en el paso (b) puede realizarse por soplado de aire a través de la batería o calentamiento de la batería a 200 °C o temperatura superior.

La selección de catalizador para uso cuando se reactiva la estructura de la batería de pilas SOC es también la misma que se ha descrito arriba. Adicionalmente, como se ha descrito arriba, el precursor del catalizador se proporciona preferiblemente como una solución acuosa de dióxido de cerio. Más preferiblemente, la solución acuosa contiene un disolvente y un agente tensioactivo.

25 El tratamiento puede realizarse una sola vez, pero se prefieren tratamientos repetidos con secado intermedio. La solución precursora puede variarse entre los tratamientos. De especial preferencia es un tratamiento con dióxido de cerio en el primer paso y nitrato de praseodimio en un paso subsiguiente.

30 La invención es adecuada para la producción de nuevas estructuras de baterías SOC con eficiencia y robustez mejoradas (mejor resistencia a la degradación cuando operan a temperaturas altas, v.g. superiores a 700 °C), así como para la reactivación de la eficiencia de estructuras de baterías SOC existentes, con indiferencia de si están soportadas por ánodo o metal.

35 Aunque la función primaria de los tratamientos es una mejora de la eficiencia eléctrica, el tratamiento tiene también otros efectos beneficiosos. Se ha encontrado que los tratamientos de impregnación/secado repetidos sirven también para mejorar el sellado de los compartimientos anódico y de gas. De hecho, el voltaje en circuito abierto de las baterías mejora después de los tratamientos (véase el Ejemplo 1 más adelante).

40 Se comprenderá que la invención no está limitada a un tratamiento que da meramente como resultado la mejora de la superficie externa del catalizador en la estructura del cátodo. El tratamiento en el que las nanopartículas se dispersan en la batería después de la iniciación o después de operación durante largo plazo puede mejorar la eficiencia eléctrica por una serie de mecanismos diferentes como: (a) proporcionar sitios activos para fases de barrido de materiales perjudiciales que en caso contrario bloquean los sitios activos para la reacción en el cátodo, (b) proporcionar nuevos sitios para la reacción en el cátodo compensando sitios que pueden haber sido bloqueados por impurezas originarias de los materiales de la pila o llevadas al cátodo por las corrientes de gas, tales como especies de Cr o S u otras, (c) proporcionar nuevos sitios para la reacción catódica a fin de compensar la pérdida de actividad por engrosamiento de las partículas y proporcionar un inhibidor de sinterización que contrarreste el engrosamiento ulterior de las partículas, y (d) proporcionar la adición de elementos específicos para compensar la pérdida de estos elementos específicos en los lugares deseados que ocurre durante la operación.

La invención se ilustrará a continuación por los ejemplos que siguen.

Ejemplo 1

50 Este ejemplo muestra la eficiencia en términos de mejora de voltaje de una estructura de pilas de combustible de óxido sólido a 760 °C, que contiene 10 pilas individuales y preparada conforme a la invención, en la cual el cátodo de las pilas individuales de óxido sólido se ha impregnado con un precursor del catalizador después que la pila ha sido ensamblada e iniciada. Las capas de electrodo de las pilas individuales de óxido sólido no se han impregnado con

un precursor del catalizador antes del ensamblaje e iniciación de la batería, pero contienen el material activo ya en la forma de un ánodo Ni/YSZ y un cátodo LSM/YSZ. Dicho otro modo, los electrodos son ya activos.

Después del ensamblaje y la iniciación (reducción anódica) el cátodo se impregna con material catalítico (79% CeO₂, 21% GdO_{1/2}).

- 5 Cantidades apropiadas de las sales nitrato (en este caso nitrato de Ce y nitrato de Gd) se disuelven en agua desionizada. Se añade un agente tensioactivo adecuado (v.g. P 123) con agitación. Para el caso específico, la concentración era 1,5 M (concentración molar). La solución se hizo fluir abundantemente a través de los compartimientos distribuidores de la batería. El volumen del distribuidor se conecta a un recipiente que contiene la solución. Se conecta una bomba de vacío al otro punto de acceso de gas del compartimiento específico, y la
- 10 solución se hace fluir abundantemente a través del compartimiento a una tasa de 30 ml/min, estableciendo una presión negativa por la vía de la bomba de vacío. Subsiguientemente, la batería se puso en una cámara de vacío y la presión se redujo a 100 mbar, manteniéndose dicho valor hasta que ya no se detectó evaporación adicional del disolvente. Por último, la batería se calentó a 350 °C a una tasa de 100 K/h y se enfrió posteriormente.

La eficiencia se midió en términos de mejora del voltaje de las pilas de la batería operada a 0,22 A/cm² y 760 °C.

- 15 La Figura 1 muestra la mejora de voltaje de la totalidad de las 10 pilas en la batería. Se observa que con la impregnación del cátodo, a 20 A el voltaje aumenta inesperadamente aproximadamente 40 mV como promedio (diferencia entre barras inferiores y superiores) excepto para las pilas extremas 1 y 10.

- El tratamiento reseñado era beneficioso también para la hermeticidad a los gases de la batería como se ilustra por un Aumento en el Voltaje en Circuito Abierto (OCV) de la batería después de la impregnación. Esto se ilustra en la
- 20 Figura 4, donde se documenta un aumento de 20 mV del OCV después de impregnación (línea 2) en condiciones de test idénticas antes (1) y después (2) de la impregnación.

Ejemplo 2

- Este ejemplo muestra la eficiencia en términos de mejora del voltaje de una estructura de pilas de combustible de óxido sólido a 680 °C, que contiene 10 pilas individuales y preparada conforme a la invención, en la cual el cátodo de las pilas individuales de óxido sólido ha sido impregnado con un precursor del catalizador después del
- 25 ensamblaje y la iniciación de la batería. Las capas de electrodo de las pilas individuales de óxido sólido no se han impregnado con un precursor del catalizador antes del ensamblaje y la iniciación de la batería, pero contienen el material activo ya en la forma de un ánodo Ni/YSZ y un cátodo LSM/YSZ. Dicho de otro modo, los electrodos son ya activos.

- 30 Después del ensamblaje y la iniciación (reducción anódica) el cátodo se impregna con material catalítico (79% CeO₂, 21% GdO_{1/2}).

- La eficiencia se midió en términos de mejora del voltaje de las pilas de la batería a 0,22 A/cm² y 680 °C. En el ánodo: H₂ = 150 l/h + N₂ = 100 l/h y en el cátodo aire = 960 l/h. La Figura 2 muestra la mejora de voltaje de la pila individual
- 35 número 8 de la batería que comprendía 10 pilas individuales. Se observa que con la impregnación del cátodo, a 20 A el voltaje aumenta ahora aproximadamente 100 mV, desde 0,75 V en la curva inferior a 0,85 V en la curva superior. Se observaron aumentos de voltaje similares para las otras pilas de la batería. Como promedio, el voltaje aumenta aproximadamente 100 mV a través de todas las pilas.

Ejemplo 3

- 40 Una batería de 10 pilas de 12 × 12 cm basada en pilas soportadas anódicamente con ánodos de Ni/YSZ y cátodos de LSM/YSZ se ensambló de acuerdo con procedimientos normales. Algunas de las pilas se habían impregnado con un precursor de CGO antes del ensamblaje de la batería realizado inmediatamente después del encendido del cátodo. La eficiencia eléctrica de estas pilas no podía distinguirse de las no impregnadas. La batería se operó a ~700 °C bajo una carga de corriente de 25 A que alimentaba 150 l/hora de hidrógeno al compartimiento anódico.
- 45 Después de aproximadamente 400 horas de operación, se dio por terminada la operación de la batería y se enfrió la misma. Después de aproximadamente 30 días de almacenamiento en las condiciones del ambiente se puso de nuevo en operación la batería, pero esta vez en un nuevo sitio en un laboratorio diferente. La eficiencia inicial estaba próxima a la observada durante el primer periodo de test, pero al cabo de ~100 horas de operación la eficiencia eléctrica de varias pilas comenzó a degradarse. Después de 1100 horas de operación, la batería se enfrió de nuevo
- 50 y los electrodos se impregnaron con un precursor de dióxido de cerio como se describe el Ejemplo 1. Se observó una mejora acusada de la eficiencia eléctrica cuando la batería se puso de nuevo en funcionamiento después de la infiltración, llevando la eficiencia eléctrica a valores incluso mayores que la eficiencia inicial registrada. Esto se muestra en la Figura 3, en la que se ilustra la historia de la batería representado gráficamente el voltaje medido bajo

una carga de corriente de 25 A en las 3 etapas de test diferentes arriba reseñadas (test en el primer laboratorio (1), test en el segundo laboratorio (2), y test después del impregnación (3)).

Este ejemplo demuestra que:

- 5 - la impregnación antes del ensamblaje de la batería no es tan eficiente no es tan eficiente como cuando el proceso se realiza después del ensamblaje de la batería (en este caso después de 1100 horas de operación), y
- el tratamiento reseñado puede utilizarse para restablecer la eficiencia eléctrica de una batería degradada después de mil horas de test (en un sitio diferente del sitio de producción).

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una estructura de batería de pilas de óxido sólido, comprendiendo dicha estructura un distribuidor interno, un distribuidor externo o una combinación de ambos, en el cual dicha estructura se ha ensamblado disponiendo una pluralidad de pilas individuales de óxido sólido en una batería, conteniendo cada una de las pilas individuales de óxido sólido capas de electrodo separadas por una capa de electrolito, y en el cual dicha estructura ha sido iniciada,
- 5
- comprendiendo el método los pasos de:
- (a) impregnar un precursor del catalizador en el cátodo de la batería de pilas de óxido sólido por introducción únicamente de una solución del precursor del catalizador por el distribuidor interno o externo, y
- 10 (b) secar subsiguientemente la solución del precursor del catalizador,
- en donde los pasos (a) y (b) se realizan al menos una vez después que la pila ha sido ensamblada e iniciada, y en donde los pasos (a) y (b) se realizan de nuevo después que la pila ha estado en funcionamiento durante 1000 horas o más a fin de reimpregnar la batería.
2. Método conforme a la reivindicación 1, en donde el cátodo en el paso (a) es ya activo.
- 15 3. Método conforme a la reivindicación 1 ó 2, en el cual el material catalítico activo se proporciona en al menos una de las capas de electrodo de la pila individual de óxido sólido por una técnica de procesamiento cerámico convencional, o por una impregnación con un precursor del catalizador antes de la iniciación de la batería.
4. Método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende impregnar el precursor del catalizador por medio de vertido o bombeo de una solución del precursor del catalizador a través de los distribuidores de la batería.
- 20 5. Método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende proporcionar un vacío a la batería antes del paso de secado.
6. Método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende secar la solución del precursor del catalizador por soplado de aire a través de la batería o calentamiento de la batería a 100 °C o temperatura más alta.
- 25 7. Método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el precursor del catalizador se selecciona del grupo de LSM $(La_{1-x}Sr_x)MnO_{3-\delta}$, $(Ln_{1-x}Sr_x)MnO_{3-\delta}$, $(Ln_{1-x}Sr_x)Fe_{1-y}CO_yO_{3-\delta}$, $(Y_{1-x}Ca_x)Fe_{1-y}CO_yO_{3-\delta}$, $(Gd_{1-x}Sr_x)Fe_{1-y}CO_yO_{3-\delta}$, $(Gd_{1-x}Ca_x)Fe_{1-y}CO_yO_{3-\delta}$, $(Y, Ca)Fe_{1-y}CO_yO_{3-\delta}$, dióxido de cerio, dióxido de cerio impurificado, dióxido de circonio, dióxido de circonio impurificado $La(Ni, Fe)O_3$, $La(Ni, Co)O_3$, La_2NiO_4 , $Ln_{1-x}AE_{2x}TmO_4$, donde TM es un metal de transición, Ln es un elemento lantánido, y AE es un elemento alcalinotérreo, Pr_2O_3 ; y mezclas de los mismos.
- 30 8. Método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el precursor del catalizador se selecciona de MgO , CaO , Al_2O_3/MgO , $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $BaZrO_3$, CaO , SrO , BaO o los carbonatos $SrCO_3$, $CaCO_3$, o $BaCO_3$.
- 35 9. Método conforme a la reivindicación 7, en donde el precursor del catalizador se proporciona como una solución acuosa de dióxido de cerio.
10. Método conforme a la reivindicación 9, en donde la solución acuosa contiene un disolvente y un agente tensioactivo.

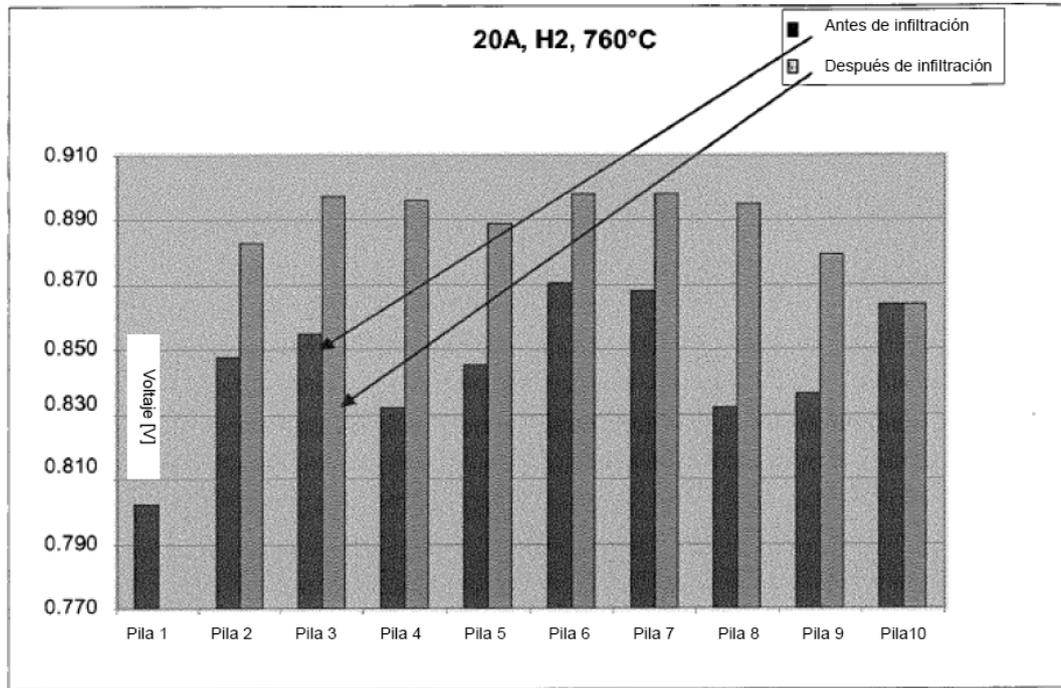


FIG. 1

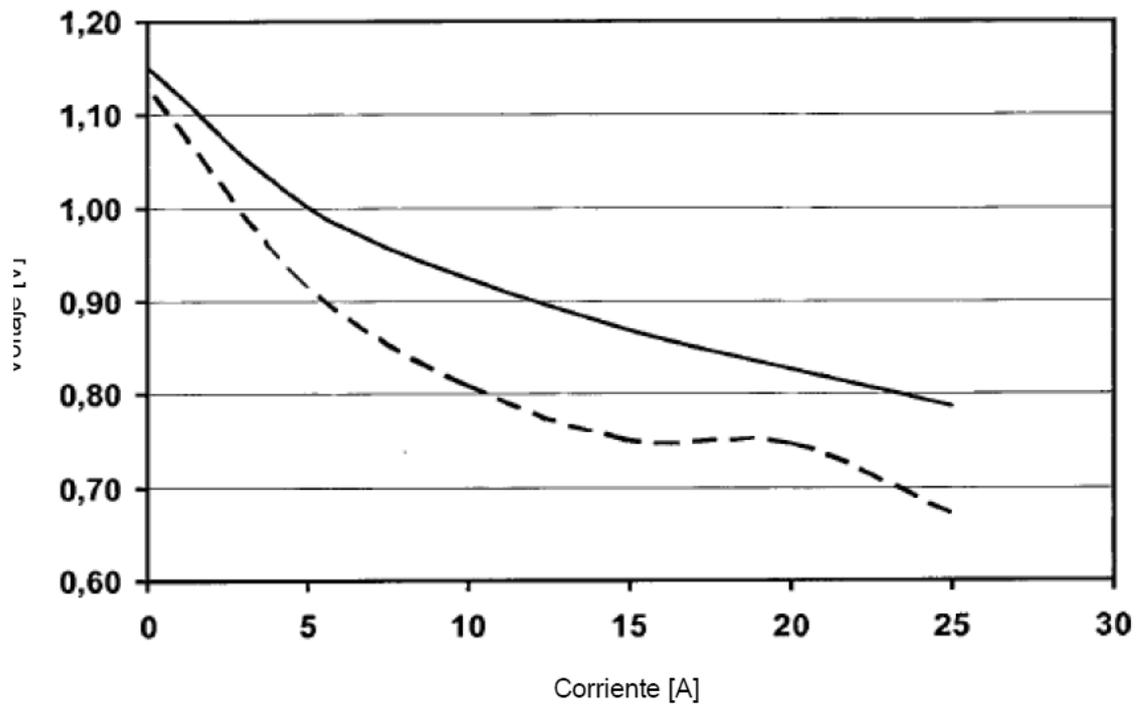


FIG. 2

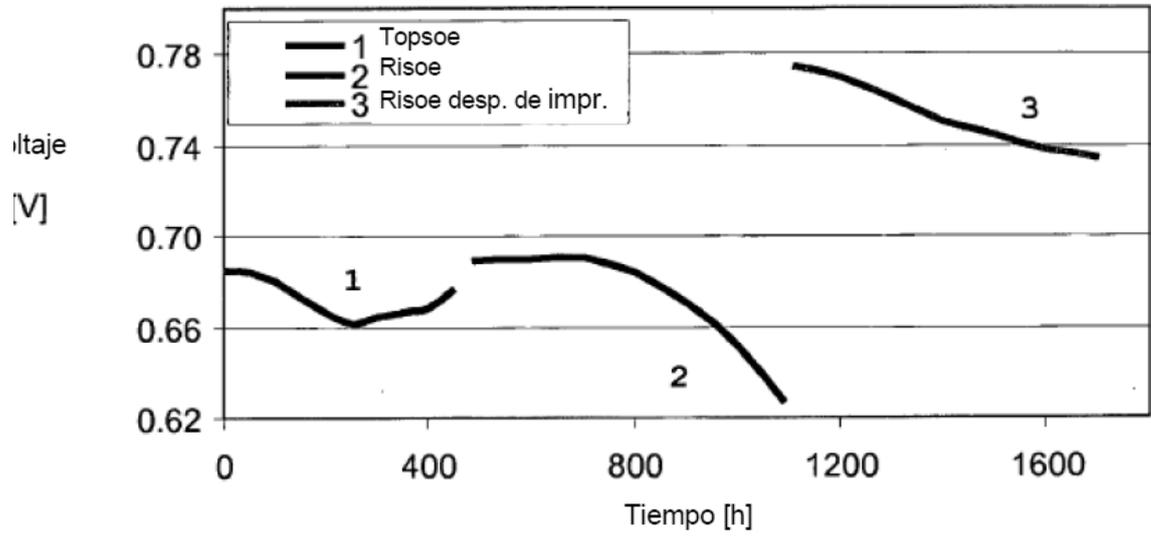


FIG. 3

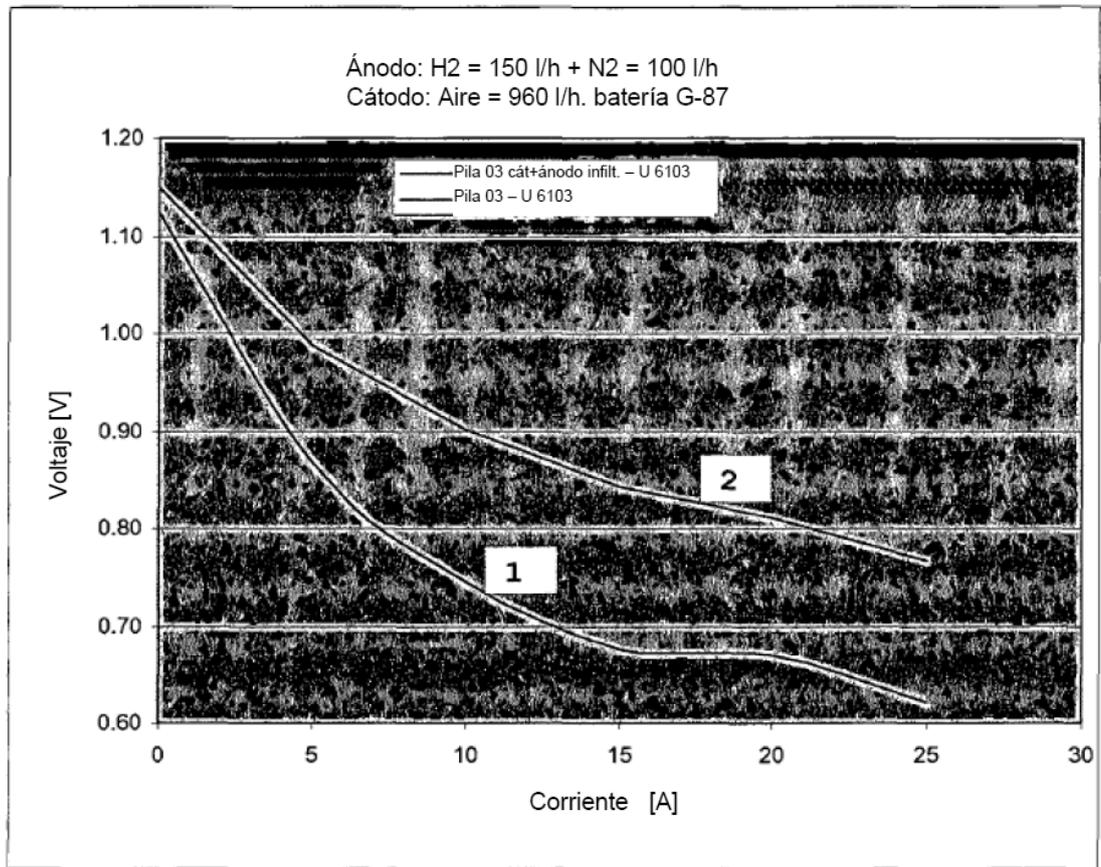


FIG. 4