

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 981**

51 Int. Cl.:

**H01M 8/12** (2006.01)  
**C01B 13/02** (2006.01)  
**C04B 38/00** (2006.01)  
**H01M 4/86** (2006.01)  
**H01M 4/88** (2006.01)  
**H01M 4/90** (2006.01)  
**H01M 12/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2013 E 13002420 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2015 EP 2669984**

54 Título: **Sistema estratificado de ánodo para aplicaciones electroquímicas, así como procedimiento para su fabricación**

30 Prioridad:

**02.06.2012 DE 102012011081**

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

**15.07.2015**

73 Titular/es:

**FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH (100.0%)  
52425 Jülich, DE**

72 Inventor/es:

**HAN, FENG;  
MENZLER, NORBERT H. y  
BUCHKREMER, HANS PETER**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 540 981 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

Sistema estratificado de ánodo para aplicaciones electroquímicas, así como procedimiento para su fabricación

5 La invención se refiere a un sistema estratificado de ánodo para aplicaciones electroquímicas, en particular para pilas de combustible, para membranas de transporte de oxígeno o también para baterías de metales-óxidos de metales. Además, la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un sistema estratificado de ánodo-electrolito de este tipo.

Estado de la técnica

10 Pilas de combustible de electrolito sólido (en inglés, solid oxide fuel cells (SOFC)) se consideran como una de las unidades más eficaces y no contaminantes para la transformación directa de energía química en electricidad. Para la comercialización de SOFCs se han de garantizar tanto la estabilidad a largo plazo como también la fiabilidad del sistema y se han de reducir los costes de fabricación.

15 Hoy en día se encuentran en un primer plano, por una parte, SOFCs para nuevos campos de aplicación y condiciones (p. ej., temperatura de trabajo reducida, uso como grupo electrógeno de a bordo), inteligibilidad de degradación y aumento de la robustez de las piezas componentes y, por otra parte, potenciales de optimización de costes.

20 Como reto mayor se considera, entre otros, la reducción de la temperatura de trabajo a 650 °C hasta 700 °C, manteniendo al mismo tiempo un suministro de potencia adecuado del sistema. Mediante el funcionamiento de las pilas a temperaturas reducidas, se espera para ellas una vida útil y una estabilidad de las SOFCs claramente mejoradas. Al mismo tiempo, con ello se pueden reducir eficazmente de manera adicional los costes de fabricación del sistema de SOFC, dado que para la fabricación se pueden emplear materiales económicos tales como, por ejemplo, aceros ferríticos.

Las SOFCs son conocidas para su empleo a temperaturas moderadas entre 700°C y 800°C en las que en las dos caras del electrolito conforme a las normas están dispuestas capas intermedias basadas en cerio y dióxido de zirconio estabilizado con ytrio (YSZ).

25 Óxido de cerio dotado con gadolinio (GDC, o también, en inglés, ceria-gadolinia (CGO)) presenta la ventaja de una conductividad iónica muy elevada y de una muy buena estabilidad química, en particular frente a CO<sub>2</sub> a temperaturas entre 600 °C y 850 °C. No obstante, una atmósfera de gas combustible reductora conduce en el material que presenta cerio, a menudo, a una conductividad electrónica que sería desventajosa para su empleo como electrolito. Como solución de este problema ya se describió un electrolito de doble capa de CGO/YSZ con una  
30 capa de YSZ delgada con propiedades bloqueantes de electrones que se aplicó sobre los electrolitos con contenido en cerio [1].

No obstante, reacciones de cuerpos sólidos y procesos de difusión entre el YSZ y el material que comprende cerio de la capa intermedia conducen, en particular ya durante la fabricación de las SOFC y a temperaturas de sinterización en torno a 1200 °C, de manera desventajosa a una degeneración del electrolito.

35 Dado que tanto YSZ como también cerio son bien compatibles con el níquel, se continúan reforzando las reacciones de los cuerpos sólidos y procesos de difusión en presencia de níquel. Con ello, estos problemas se manifiestan particularmente cuando YSZ se emplea como electrolito y un cermet de YSZ-Ni dotado con cerio se emplea como etapa funcional de ánodo típica.

40 En virtud de la elevada conductividad electrónica a temperaturas por encima de 600 °C, óxido de cerio dotado con gadolinio (GDC) es inadecuado, por otra parte, como electrolito, en tanto no esté prevista barrera electrónica alguna.

Por otro lado, la conductividad iónica de materiales de YSZ ya no es suficiente, por norma general, para las aplicaciones de una SOFC a temperaturas de trabajo reducidas, de modo que en este caso se puede recurrir ventajosamente a óxido de cerio dotado con gadolinio (GDC).

45 Ya en 2006 se llevaron a cabo investigaciones para el rendimiento de pilas con electrolitos bicapa. Éstos se componían de una primera capa que comprende óxido de cerio dotado con gadolinio (GDC) que, en relación a la conductividad de iones, se considera como un candidato muy prometedor para la aplicación en una pila de combustible de óxido sólido que estaba revestida con una capa muy fina a base de dióxido de zirconio estabilizado

con ytrio (YSZ) como capa de bloqueo electrónica. Este electrolito de GDC/YSZ bicapa se dispuso sobre un cátodo estándar de SOFC a base de manganita de lantano dotada con estroncio (LSM) [2].

5 Bajo los distintos conceptos para la fabricación de una SOFC se ha manifestado como muy prometedor un modo de proceder para la pila de combustible sustentada en ánodo. El elemento mecánicamente soportante es en este caso un soporte a base de un material de ánodo (sustrato, soporte) que se fabrica a través de un proceso de prensado, colada o laminación. Después de la sinterización previa del sustrato o de un tratamiento de verde en verde (el tratamiento de verde tiene lugar en piezas componentes secadas que contienen todavía coadyuvantes orgánicos), se aplican el ánodo propiamente dicho (capa funcional de ánodo) y el electrolito, por ejemplo, mediante colada de barbotina en vacío, serigrafía, revestimiento por rodillo o un procedimiento y, a continuación, el electrolito se sinteriza de forma estanca a los gases. La aplicación del cátodo tiene lugar a continuación, por norma general, a través de serigrafía con subsiguiente tratamiento térmico.

Alternativamente a un soporte a base de un material de ánodo, puede emplearse también un soporte metálico, p. ej., de acero ITM, Crofer<sup>®</sup> 22APU o una aleación análoga [3].

15 En el caso de utilizar esta estructura de soporte metálica, los procesos de revestimiento subsiguientes tienen lugar de forma análoga, es decir, con la tecnología de la cerámica, o a través de inyección térmica [4]. Se ha de considerar a este respecto que en el primer caso las sinterizaciones han de llevarse a cabo exclusivamente en vacío o bajo gas inerte con el fin de impedir una oxidación del soporte.

20 En el caso de asociaciones de ánodo-electrolito fabricadas de este modo, que son adecuadas para su empleo a temperaturas de trabajo entre 600 °C y 750 °C y en las que, como sustrato de ánodo o como ánodo se emplea Ni(O)-YSZ y como electrolito GDC, se manifiestan de manera conocida reacciones de cuerpos sólidos en la superficie límite entre el YSZ y el óxido de cerio que conducen desventajosamente a una clara reducción de la conductividad iónica.

25 A partir de [5] son conocidas, por ejemplo, investigaciones, en las que se describen las reacciones de cuerpos sólidos y procesos de interdifusión en la superficie límite de YSZ, por una parte, con óxido de cerio dotado con gadolinio (GDC) y, por otra parte, con cermet de YSZ-Ni dotado con cerio que se manifiestan ya durante la fabricación, en particular en el caso de una etapa de sinterización a temperaturas en torno a aprox. 1200 °C. Se ha demostrado que mediante una capa intermedia incorporada que comprende CeO<sub>2</sub>, en particular mediante una capa intermedia delgada, con un grosor de 1 μm, con la fórmula empírica Ce<sub>0,43</sub>Zr<sub>0,43</sub>Gd<sub>0,10</sub>Y<sub>0,04</sub>O<sub>1,93</sub> se pueden suprimir las reacciones de cuerpos sólidos y procesos de difusión en una superficie límite de YSZ/GDC, también en presencia de níquel.

30 A partir del documento US 2008/0138669 A1 se conoce un ánodo tolerante al azufre para una pila de combustible de electrolito sólido (SOFC). El sistema de ánodo bicapa presenta una 1ª capa preferiblemente de lantano-titanato de estroncio (LST) o lantano-vanadato de estroncio (LSV) y, opcionalmente, dióxido de zirconio dotado con ytrio (YSZ). La 2ª capa, en la que tiene lugar la oxidación de hidrógeno molecular, presenta óxido de cerio dotado con gadolinio y níquel, pudiendo estar entremezclada la 2ª capa opcionalmente también, además, con YSZ como fase separada.

#### Misión y solución

40 La misión de la invención es proporcionar un sistema estratificado de ánodo para una pila de combustible sustentada por ánodo que puede hacerse funcionar para su empleo a temperaturas moderadas por debajo de 600 °C y que, por una parte, sea adecuada para el empleo de un electrolito que comprende óxido de cerio dotado con gadolinio (GDC), pero que, por otra parte, presente predominantemente el dióxido de zirconio económico como material de ánodo y electrolito. Además, es misión de la invención proporcionar un procedimiento para la fabricación de un sistema estratificado de ánodo de este tipo para la aplicación electroquímica.

#### Objeto de la invención

45 Objeto de la invención es un sistema estratificado de ánodo para una aplicación electroquímica, en particular para una SOFC, que pueda ser hecho funcionar ventajosamente en el intervalo de temperaturas por debajo de 600 °C. Sin embargo, se ha comprobado que un sistema estratificado de ánodo de este tipo puede emplearse también ventajosamente para membranas de transporte de oxígeno o también para baterías de metales-óxidos de metales.

50 El sistema estratificado de ánodo de acuerdo con la invención comprende una primera capa con la función de una capa de soporte mecánica (soporte), así como una segunda capa, dispuesta sobre la anterior, con la función de un ánodo (capa funcional de ánodo). En la capa funcional de ánodo discurren los procesos electroquímicos del lado del

ánodo. La microestructura y el grosor de la capa funcional de ánodo deben estar diseñados para ello de manera adecuada y correspondiente. Además, la capa funcional de ánodo debe compensar regularmente la mayor aspereza de la capa de soporte (primera capa), con el fin de posibilitar en la siguiente etapa el revestimiento con un electrolito estanco a los gases.

#### 5 1ª capa

10 La primera capa (capa de soporte) presenta un dióxido de zirconio, ventajosamente un dióxido de zirconio dotado con ytrio o escandio (YSZ o SSZ). Tanto la capa de soporte como también la capa de ánodo presentan, además, adicionalmente catalizadores en forma de níquel u óxido de níquel. La proporción de NiO asciende en este caso a 20 - 80% en peso, ventajosamente a 50 - 70% en peso. El NiO se emplea en forma de polvo con un  $d_{50}$  de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ , ventajosamente de 0,3 a 1  $\mu\text{m}$ . En la medida en que como primera capa se elija un material de ánodo de NiO/YSZ típico, se ha de tener en cuenta que mediante diferentes relaciones de mezcladura de los dos componentes pueden variarse la microestructura, la contracción y la conductividad electrónica en función de esta relación. En particular, la conductividad electrónica depende de la correspondiente relación de mezcla. Por YSZ se quiere dar a entender en este caso un dióxido de zirconio estabilizado con 8% en moles de ytrio. La granulometría del YSZ se encuentra típicamente entre  $d_{10} = 0,2$  y  $d_{90} = 5$   $\mu\text{m}$ , ventajosamente entre  $d_{10} = 0,5$  y  $d_{90} = 2$   $\mu\text{m}$ . El valor  $d_{50}$  del YSZ se encuentra regularmente en torno a  $\sim 1$   $\mu\text{m}$ .

20 La primera capa del sistema de capas está configurada, por norma general, de manera porosa con el fin de poder conducir, en el caso de empleo en una pila de combustible, el correspondiente agente de accionamiento, por ejemplo el combustible o el agente oxidante. La porosidad se encuentra en este caso entre 20 y 80% en vol., ventajosamente entre 30 y 50% en vol. Los poros de la primera capa presentan en este caso un diámetro medio de poros en el intervalo de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ .

25 En el caso de una capa de soporte de ánodos para un SOFC, el agente de accionamiento puede ser, por ejemplo, hidrógeno o también metano. En su función como un soporte mecánico, esta primera capa presenta un grosor de capa de al menos 200  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, se ha manifestado ventajoso un grosor de capa de al menos 300  $\mu\text{m}$ , en particular de en torno a 500  $\mu\text{m}$ . Capas más gruesas de 1000  $\mu\text{m}$  no son necesarias por norma general, pero son posibles. Capas de soporte gruesas aumentan los costes de los materiales, pero eventualmente pueden ser convenientes por motivos de estabilidad (p. ej., en el caso de una SOFC sustentada por metal). En particular, se ha de tener en cuenta que estructuras de soporte más gruesas deberían presentar una proporción en volumen de porosidad mayor, con el fin de minimizar las pérdidas por difusión de gas (ventajosamente  $> 35\%$  en vol.) y pueden, pero no deben presentar estructuras de soporte más delgadas de porosidades menores ( $< 35\%$  en vol).

#### 30 2ª capa

35 La capa funcional del ánodo está dispuesta como segunda capa sobre la primera capa y tiene la función del ánodo propiamente dicho. En una primera forma de realización presenta un óxido de cerio dotado. Ventajosamente, en este caso se emplea un óxido de cerio dotado con gadolinio (GDC). Alternativas adecuadas a ello serían, en otras formas de realización, también óxido de cerio dotado con óxido de samario (SmDC). Ambos materiales se pueden adquirir en el comercio con una dotación de 10% en peso y 20% en peso. El tamaño medio de los granos del polvo de GDC empleado se encuentra regularmente entre 0,1 y 2  $\mu\text{m}$ , ventajosamente entre 0,3 y 1  $\mu\text{m}$ .

Una tercera alternativa podría ser también el uso de óxido de lantano-estroncio-galio-magnesio (LSGM) como componente principal de la segunda capa.

40 La capa funcional de ánodo (segunda capa) presenta, tal como se ha mencionado precedentemente, además, un catalizador en forma de níquel u óxido de níquel. La proporción de NiO asciende en este caso a 20 - 80% en peso, ventajosamente a 50 - 70% en peso. El NiO se emplea en forma de polvo con un  $d_{50}$  de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ , ventajosamente con una  $d_{50}$  de 0,3 a 1  $\mu\text{m}$ . NiO/GDC es ya conocido como material de ánodo para el empleo de una SOFC sustentada en ánodo y ha sido fabricado varias veces. Una composición típica es, por ejemplo, NiO-Gd<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>1,95</sub> (Ni-GDC).

45 La segunda capa del sistema estratificado está configurada asimismo de manera suficientemente porosa con el fin de no impedir un abastecimiento de gas de una capa que se une a la misma. La porosidad total de la doble capa puede encontrarse en este caso en el mismo orden de magnitud que la de la capa de soporte sola, pero también puede estar más finamente dividida y ser menor, dado que el grosor de capa está claramente reducido. Los poros de la segunda capa presentan un diámetro medio de poros en el intervalo de 0,05 a 1  $\mu\text{m}$ , en el caso ideal de 0,1 a 0,5  $\mu\text{m}$ .

Para el caso de que el sistema estratificado de acuerdo con la invención represente un ánodo, el agente de accionamiento debe acceder, por ejemplo, de la primera capa (capa de soporte), a través de la segunda capa (capa funcional del ánodo), hasta el electrolito que se une a ellas, con el fin de que pueda tener lugar la transformación electroquímica en el así denominado límite de 3 fases.

- 5 Para garantizar procesos electroquímicos de este tipo se ha manifestado suficiente un grosor de capa de aprox. 10  $\mu\text{m}$  para una segunda capa finamente estructurada (capa funcional de ánodo). En función de la aspereza de la primera capa es necesario, sin embargo, un grosor de 3 a 50  $\mu\text{m}$ , ventajosamente de 5 a 20  $\mu\text{m}$ , con el fin de compensar la aspereza de la superficie de la primera capa. La segunda capa presenta actualmente de acuerdo con la experiencia un grosor de capa de al menos 10  $\mu\text{m}$ .
- 10 Los poros de la segunda capa están configurados regularmente menores y están distribuidos de manera más homogénea que los de la primera capa. Esto se realiza regularmente mediante el empleo de partículas de partida más pequeñas que, en parte, también pueden ser además adicionalmente molidas. Como procedimientos de aplicación para la segunda capa se han manifestado como particularmente adecuados: serigrafía, colada de barbotina en vacío, inyección de polvo en húmedo, colada de láminas, revestimiento con rodillos.
- 15 Para el transporte de un agente de accionamiento de la primera a la segunda capa, la segunda capa actúa, por lo tanto, de forma limitante del transporte. Con el fin de garantizar, en el caso de empleo en una pila de combustible, un abastecimiento suficiente de la zona de la superficie de la primera capa que estaría prevista para el contacto con un electrolito, con el gas del ánodo como agente de accionamiento (límite de 3 fases), la segunda capa (capa funcional de ánodo) no debería rebasar regularmente, por motivos de técnica de flujo, un grosor de capa de más de 100  $\mu\text{m}$ .
- 20 Por el límite de 3 fases en una pila de combustible se entiende la superficie límite entre agente de accionamiento gaseoso o líquido, la fase eléctricamente conductora del electrodo incluido el catalizador y la fase conductora de los iones del electrolito, en la que tiene lugar la reacción electroquímica. Cuanto mayor sea este límite de 3 fases, tanto mayor será la reacción electroquímica y, con ello, la efectividad de la pila de combustible. Por lo tanto, la segunda capa se configura en su función como capa funcional de ánodo, con el grano más fino posible y con muchos pequeños poros (microporosa), con el fin de obtener una superficie lo más activa posible.
- 25

### 3ª capa intermedia

- Ya en la producción de un sistema estratificado de ánodo de este tipo, en la medida en que se ajusten temperaturas por encima de aprox. 1100 a 1200  $^{\circ}\text{C}$ , o a lo más tardar en el caso de empleo y funcionamiento de este sistema estratificado a este tipo de temperaturas, se producen en la superficie límite entre la primera y la segunda capa regularmente procesos de interdifusión claros y reacciones de cuerpos sólidos. Una reacción de cuerpos sólidos de este tipo en forma de procesos de interdifusión se examinó para los materiales YSZ y GDC, por una parte, e YSZ y dióxido de zirconio dotado con cerio, por otra parte, ya de forma amplia por Tsoga et al. [5]. En este caso se comprobó, entre otros, que se configura una capa límite estrecha, de aprox. 2 a 10  $\mu\text{m}$  de anchura (capa intermedia) en la que se produce una interdifusión. En el caso del presente ejemplo, se manifiesta una interdifusión de zirconio, ytrio, cerio y gadolinio. La composición de esta capa intermedia en la que se ajustan los correspondientes gradientes de concentraciones de los elementos antes mencionados, se determinó como  $\text{Ce}_{0,37}\text{Zr}_{0,38}\text{Gd}_{0,18}\text{Y}_{0,07}\text{O}_{1,87}$ . Además, se encontró que en presencia de níquel se redujo la difusión de cerio en la red de YSZ. Tsoga et al [5] proponen prever una delgada capa, de aprox. 1  $\mu\text{m}$  de grosor, con la composición  $\text{Ce}_{0,37}\text{Zr}_{0,38}\text{Gd}_{0,18}\text{Y}_{0,07}\text{O}_{1,87}$  como barrera de difusión en la superficie límite de YSZ-GDC, con el fin de inhibir las reacciones de cuerpos sólidos y procesos de interdifusión.
- 30
- 35
- 40

En el marco de la invención se reconoció, sin embargo, que una capa intermedia incorporada explícitamente de este tipo no es necesaria en el sistema estratificado de ánodo de acuerdo con la invención. Al contrario, de manera consciente se asume durante la etapa de sinterización una reacción de cuerpos sólidos entre la primera capa que presenta el zirconio y la segunda capa que presenta el cerio.

- 45 Sorprendentemente, se encontró que esto no tiene influencia negativa alguna sobre la eficiencia funcional del ánodo. Se ha de asegurar únicamente que la segunda capa siga presentando además una zona no modificada también después de la configuración de una capa intermedia generada en virtud de procesos de interdifusión que comprende el material del ánodo puro con un espesor de capa todavía suficiente, con el fin de garantizar de esta forma una funcionalidad suficiente para los procesos electroquímicos que discurren en ella. Esto se da, de forma regular, en el caso de un espesor de capa resultante para la zona no modificada de al menos 5  $\mu\text{m}$ . Dado que, de acuerdo con la experiencia, mediante la reacción de cuerpos sólidos entre la primera capa que presenta zirconio y la segunda capa que presenta cerio se configura una capa intermedia con un grosor de capa de aprox. 5  $\mu\text{m}$ , se ha manifestado totalmente suficiente una aplicación de la segunda capa con un grosor de capa de aprox. 10  $\mu\text{m}$ . A pesar de una
- 50

configuración condicionada por la producción de la capa intermedia que presenta tanto zirconio como cerio, este sistema bicapa puede emplearse ventajosamente como ánodo en una pila de combustible.

5 El ánodo bicapa de acuerdo con la invención presenta, por consiguiente, la gran ventaja de que puede seguir siendo empleado el YSZ conocido y económico predominantemente como material de soporte de ánodo y únicamente está prevista una delgada capa de material basado en cerio como capa funcional del ánodo para el contacto con el electrolito. Con ello, en comparación con una pila de combustible con un ánodo de NiO-GDC se puede reducir el consumo de óxidos de tierras raras ventajosamente en más de 97%. De nuevo, esto conduce a una clara reducción de los costes de fabricación, sin que con ello se tengan que temer mermas en el rendimiento. La capacidad de rendimiento de un ánodo bicapa de este tipo se examinó como sigue y se describe en la parte descriptiva especial.

10 El sistema estratificado de ánodo bicapa de acuerdo con la invención no está limitado a la aplicación en una pila de combustible. Sería asimismo imaginable un empleo como sustrato (soporte) o capa o capas intermedias para una membrana de separación de gases o una batería de metal-óxido de metal.

15 Con el fin de poder emitir una afirmación sobre la funcionalidad real de las unidades de sustrato/ánodos en una pila de combustible, se fabricaron pilas de combustible completas con el sistema estratificado de ánodo de acuerdo con la invención y se caracterizaron electroquímicamente. Para ello, sobre el sistema estratificado de ánodo de acuerdo con la invención (sustrato con revestimiento de ánodo) se aplicó primeramente un electrolito lo más delgado posible y estanco a los gases que comprende óxido de cerio dotado con gadolinio.

20 Para el revestimiento del electrolito se pueden concebir tres técnicas de procedimiento básicas. La más difundida son procesos de revestimiento químicos en húmedo con subsiguiente sinterización. Además, existen aspiraciones de segregar electrolitos a través de procesos de revestimiento térmicos. Esto tiene la ventaja de que se puede renunciar a una sinterización adicional. Finalmente, también son interesantes procesos de deposición en fase gaseosa físicos tales como PVD o bombardeo iónico en fase gaseosa, en particular cuando se aspira a capas de electrolito delgadas. Aquí, en principio, tampoco es necesario un tratamiento térmico subsiguiente. Ventajosamente se emplearon procesos de revestimiento químicos en húmedo con subsiguiente sinterización.

25 A continuación de los electrolitos aplicados se dispuso un cátodo adecuado a base de polvo de  $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$  (LSCF) o de  $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_{3+\delta}$  (LSC) sobre el electrolito y la pila de combustible se sometió a uno o varios ensayos de rendimiento tal como se dan a conocer, por ejemplo, en [5].

#### Parte descriptiva especial

30 En lo que sigue se explica con mayor detalle la invención con ayuda de un ejemplo de realización, sin que con ello se dé una limitación del margen de protección.

35 En una disposición de ensayo se dispuso un sistema estratificado bicapa de acuerdo con la invención con una capa de electrolito (E) dispuesta sobre el mismo tal como se realizaría para su empleo en una pila de combustible. El sistema estratificado bicapa forma en este caso el ánodo de una pila de combustible sustentada por ánodo. La primera capa sirve como estructura de soporte mecánica y como distribuidor de corriente. La primera capa abarca óxido de zirconio estabilizado con ytrio (YSZ) entremezclado con óxido de níquel como catalizador y presenta un grosor de capa correspondiente de aprox. 500  $\mu\text{m}$ . Dispuesta sobre ello se encuentra la segunda capa como capa funcional propiamente dicha de un ánodo. Ésta comprende asimismo óxido de cerio dotado con gadolinio (GDC) entremezclado con óxido de níquel como catalizador y presenta un grosor de capa de aprox. 10  $\mu\text{m}$ .

40 Ambas capas están configuradas de manera porosa de modo que el agente de accionamiento empleado en esta pila de combustible puede acceder en cantidad suficiente a través del ánodo (soporte más capa funcional) al electrolito dispuesto contiguo. Para ello, las dos capas presentan una porosidad total de 40 a 50% en vol.

45 Como electrolito se empleó una capa que comprende asimismo óxido de cerio dotado con gadolinio (GDC) con un espesor de capa de aprox. 1  $\mu\text{m}$ . A diferencia de la segunda capa del sistema estratificado de ánodo, el electrolito no está configurado, sin embargo, de modo estanco a los gases, de manera que el combustible y el agente oxidante no se pueden mezclar. Para examinar la estanqueidad a los gases se midió una tasa de fuga menor que  $2 \times 10^{-5}$  hPa  $\text{dm}^3/(\text{cm}^2\text{s})$  con helio a  $\Delta p = 1000$  hPa y convertido a  $\Delta p = 100$  hPa. Alternativamente, se midió una tasa de fuga de aprox.  $8 \times 10^{-6}$  hPa  $\text{dm}^3/(\text{cm}^2\text{s})$  con aire (método de aumento de presión) a  $\Delta p = 1000$  hPa y convertido a  $\Delta p = 100$  hPa.

50 En la superficie límite entre la primera y la segunda capa del ánodo se formaba durante la etapa de sinterización, a temperaturas por encima de aprox. 1100  $^{\circ}\text{C}$  y en virtud de procesos de interdifusión, una capa intermedia en la que

se entremezclaban zirconio, ytrio y níquel de la primera capa con gadolinio, cerio y níquel de la segunda capa (Ce-Gd-Y-Zr, véase la Fig. 1). Esta capa presenta un grosor de capa de hasta 5  $\mu\text{m}$ .

Seguidamente se presentan ejemplos de realización concretos.

### a) Procedimiento para la producción de la capa de soporte

- 5 La capa de soporte se produjo con ayuda de la colada en lámina. En este caso, 40% en peso de polvo de 8YSZ con un tamaño de partícula  $d_{50} < 0,5 \mu\text{m}$  se mezclaron con 60% en peso de NiO con un tamaño de partícula  $d_{50} < 1 \mu\text{m}$ . El cuerpo verde se secó a temperatura ambiente y se sinterizó a 1230 °C durante 3 horas (tasa de caldeo 3 K/h).

### b) Procedimiento para la aplicación de la capa de ánodo

- 10 La etapa funcional del ánodo se aplicó sobre la capa de soporte a través del proceso de colada de barbotina en vacío. Se empleó una mezcla a base de 40% en peso de polvo de GDC con un tamaño de partícula  $d_{50}$  en torno a 0,3  $\mu\text{m}$  y 60% en peso de NiO con un tamaño de partícula  $d_{50} < 1 \mu\text{m}$ . El sistema estratificado se secó a temperatura ambiente o, alternativamente, a aprox. 60°C y, a continuación, se calcinó a aprox. 1000 °C durante 1 hora (tasa de caldeo, asimismo 3 K/h).

### c) Procedimiento para la aplicación de la capa de electrolito

- 15 La capa de electrolito se aplicó con un grosor de capa entre 1 y 2  $\mu\text{m}$  a través de un revestimiento de rotación (en inglés, spin-coating) o a través de un revestimiento por inmersión (en inglés, dip-coating) con una nano-suspensión de GDC al 1% en peso. El tamaño medio de partícula  $d_{50}$  de las partículas de GDC en la suspensión asciende a menos de 100 nm. La capa de GDC se sinteriza a continuación a aprox. 1400 °C durante 3 horas, con el fin de configurar de esta forma la capa de electrolito GDC estanca a los gases.

### d) Procedimiento para la aplicación de un cátodo adecuado

El cátodo se aplicó sobre el electrolito con ayuda de la serigrafía. Para ello, se empleó material de pasta de cátodo a base de polvo de LSCF o LSC secado por pulverización.

### e) Verificación de la capacidad de rendimiento

- 25 En una primera serie de ensayos se produjo una asociación estratificada bicapa que, como primera capa, presentaba un soporte a base de NiO-YSZ con un grosor de capa de 500  $\mu\text{m}$  y, como segunda capa, un ánodo de NiO-GDC dispuesto sobre el anterior, con un grosor de capa de 10  $\mu\text{m}$ . El sistema estratificado se sinterizó a temperaturas de hasta 1400 °C durante 5 horas, se enfrió y luego se redujo en una atmósfera de Ar/H<sub>2</sub> a 900 °C.

- 30 Para fines comparativos se produjo otra asociación estratificada de ánodo bicapa que como primera capa presenta una capa de soporte a base de NiO-YSZ con un grosor de capa de 500  $\mu\text{m}$  y una capa de ánodo de NiO-YSZ dispuesta sobre la anterior como segunda capa con un grosor de capa de 10  $\mu\text{m}$ . Este sistema estratificado se sinterizó asimismo a temperaturas de hasta 1400 °C durante 5 horas, se enfrió y luego se redujo, asimismo en una atmósfera de Ar/H<sub>2</sub> a 900 °C.

- 35 La conductividad de la capa funcional de ánodo depende, entre otros, de la infiltración de níquel (percolación de níquel) y de su formación de red. Se encontró que la producción de la capa del ánodo con una proporción de 60% en peso de NiO presenta asimismo una conductividad suficientemente buena al igual que la capa de soporte. Esto pudo determinarse con ayuda de investigaciones con un microscopio electrónico de barrido (REM o en inglés scanning electron microscope, SEM) y el denominado mapeo elemental. Según ello, entre los dos sistemas estratificados (YSZ + GDC e YSZ + YSZ) no se manifestaron diferencias significativas en la distribución de níquel.

- 40 El procedimiento del mapeo elemental tiene lugar en este caso como sigue: al incidir el rayo de electrones durante el análisis por microscopía de barrido de electrones se forma radiación de rayos X que es característica para los elementos químicos alcanzados por el rayo de electrones. Si se hace un barrido de la superficie de una muestra punto por punto, entonces para cada punto se puede determinar la composición química. Si a los diferentes elementos que interesan se les asigna un color/contraste, entonces pueden generarse imágenes de distribución en color a modo de mapa de los elementos (mapeos de elementos). Para ello, pueden utilizarse tanto las señales del análisis REM/EDX como también del análisis REM/WDX.
- 45

Las investigaciones respecto a la conductividad tuvieron lugar como se recoge en lo que sigue. En los dos sistemas se midió la conductividad eléctrica, en cada caso transversalmente al sistema estratificado. La conductividad eléctrica del ánodo se midió con ayuda de una disposición de medición de 4 puntos en función de la temperatura. Para ello, las muestras se pusieron en contacto en estado sinterizado final y reducido con hilo de plata y barniz conductor de plata. A través de la separación de la toma variable de la tensión de la aportación de corriente, la resistencia de la tubería de alimentación no se incorpora en el resultado de la medición. Después de determinar la anchura, altura y longitud de las muestras tuvo lugar, a continuación, bajo condiciones reductoras en la atmósfera de Ar/H<sub>2</sub> al 4% en el intervalo de temperaturas de la temperatura ambiente hasta 900 °C, la medición de la conductividad eléctrica. En cada uno de los puntos de medición se registró la caída de tensión con ayuda de un multímetro. A partir de las dimensiones de las muestras determinadas en cada caso en tres puntos y de los valores para la intensidad de corriente I y la tensión U resultó la conductividad eléctrica.

En una aproximación, los resultados del ensayo de los dos sistemas estratificados a comparar eran asimismo equiparables. Las conductividades se movían en cada caso en torno a aprox. 10.000 S/cm a la temperatura ambiente, de modo que se pudo comprobar la idoneidad en principio del sistema estratificado de ánodo de acuerdo con la invención.

Documentos citados en la solicitud:

- [1] A. Tsoga, A. Gupta, A. Naomidis, D. Skarmoutsos, P. Nikolopoulos, "Performance of a Double-Layer CGO/YSZ Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cell", *Ionics* Vol. 4 (1998) 234 - 240.
- [2] C. Brahim, A. Ringuede, E. Gourba, M. Cassir, A. Billard, P. Briois, "Electrical properties of thin bilayered YSZ/GDC SOFC electrolyte elaborated by sputtering", *Journal of Power Sources* Vol.: 156, Cuaderno: 1 (2006) 45 - 49.
- [3] M. Lang, P. Szabo, Z. Ilhan, S. Cinque, T. Franco, G. Schiller, "Development of solid oxide fuel cells and short stacks for mobile application", *J. Fuel Cell Science and Technology* Vol. 4 (4) (2007), 384 - 391.
- [4] A. Tsoga, A. Gupta, A. Naomidis, P. Nikolopoulos, "Gadolinia-doped ceria and yttrium-stabilized zirconia interfaces: regarding their application for SOFC technology", *Acta mater*, Vol. 48 (2000) 4709 - 4714.
- [5] V. A. C. Haanappel, M. J. Smith, "A review of standardising SOFC measurement and quality assurance at FZJ", *J. Power Sources* 171 (2007), 169 - 178.



**REIVINDICACIONES**

1. Sistema estratificado de ánodo poroso para aplicaciones electroquímicas que comprende al menos dos capas, en donde la primera capa, como capa de soporte, presenta dióxido de zirconio, y la segunda capa, como capa funcional prevista para el contacto con un electrolito, presenta óxido de cerio dotado, caracterizado por que
- 5           -        el sistema estratificado de ánodo poroso presenta una porosidad total de al menos 30% en vol., y por que
- tanto la primera como la segunda capa presenta adicionalmente óxido de níquel con una proporción de 20 - 80% en peso o níquel.
2. Sistema estratificado de ánodo poroso según la reivindicación 1, en el que la primera capa presenta un dióxido de zirconio dotado con ytrio o escandio, o la segunda capa presenta un óxido de cerio dotado con gadolinio o samario.
- 10
3. Sistema estratificado de ánodo poroso según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la primera capa presenta zirconio dotado con ytrio y la segunda capa presenta óxido de cerio dotado con gadolinio o samario como componente principal.
4. Sistema estratificado de ánodo poroso según una de las reivindicaciones precedentes, en el que tanto la primera capa como la segunda capa presentan en cada caso diámetros medios de los poros menores que 1  $\mu\text{m}$ .
- 15
5. Sistema estratificado poroso según una de las reivindicaciones precedentes, en el que los poros de la segunda capa son regularmente menores y están distribuidos de manera más homogénea que los de la primera capa y, en particular, presentan un diámetro medio de los poros menor que 300  $\mu\text{m}$ .
6. Sistema estratificado de ánodo poroso según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la primera capa, como capa de soporte mecánico, presenta un grosor de capa entre 200 y 1000  $\mu\text{m}$ , ventajosamente mayor que 300  $\mu\text{m}$ , y la segunda capa, como capa funcional de ánodo, presenta un grosor de capa entre 3 y 20  $\mu\text{m}$ , en particular entre 5 y 15  $\mu\text{m}$ .
- 20
7. Sistema estratificado de ánodo poroso según una de las reivindicaciones 3 a 6 precedentes, con una capa intermedia dispuesta entre las dos capas, la cual presenta tanto zirconio como cerio, y presenta un grosor de capa menor que 20  $\mu\text{m}$ , en particular un grosor de capa entre 1 y 10  $\mu\text{m}$ .
- 25
8. Uso de un sistema estratificado de ánodo poroso según una de las reivindicaciones 1 a 7 precedentes como ánodo en una pila de combustible de alta temperatura, en particular una pila de combustible de alta temperatura que está prevista para temperaturas de trabajo entre 400 °C y 750 °C, ventajosamente por debajo de 650 °C.
9. Procedimiento para la fabricación de un sistema estratificado de ánodo poroso con una porosidad total de al menos 30% en vol., con las etapas
- 30
- sobre una primera capa de soporte, que comprende dióxido de zirconio se aplica una segunda capa funcional como ánodo que comprende óxido de cerio dotado, presentando tanto la primera como la segunda capa adicionalmente óxido de níquel con una proporción de 20-80% en peso o níquel,
- 35
- para la primera capa se emplea un polvo que comprende dióxido de zirconio con un tamaño de partícula de  $d_{50} < 0,5 \mu\text{m}$  y níquel u óxido de níquel con un tamaño de partícula de  $d_{50} < 1 \mu\text{m}$ ,
- para la segunda capa se emplea un polvo que comprende cerio con un tamaño de partícula de  $d_{50} \leq 0,3 \mu\text{m}$  y níquel u óxido de níquel con un tamaño de partícula de  $d_{50} < 1 \mu\text{m}$ .
10. Procedimiento para la fabricación de un sistema estratificado de ánodo poroso según la reivindicación 9 precedente, en el que para la primera etapa se emplea zirconio dotado con ytrio o escandio, y para la segunda capa se emplea óxido de cerio dotado con gadolinio o samario como componente principal.
- 40
11. Procedimiento para la fabricación de un sistema estratificado de ánodo poroso según una de las reivindicaciones 9 a 10 precedentes, en el que la porosidad de la primera capa se ajusta mayor que en el caso de la segunda capa.

12. Procedimiento para la fabricación de un sistema estratificado de ánodo poroso según una de las reivindicaciones 9 a 11 precedentes, en el que tanto la primera capa como la segunda capa se producen en cada caso con diámetros de poros medios menores que  $< 1 \mu\text{m}$ .