

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 062**

51 Int. Cl.:

H01M 8/24	(2006.01) H01M 8/126	(2006.01)
H01M 8/00	(2006.01) H01M 8/0276	(2006.01)
H01M 8/04	(2006.01)	
H01M 8/02	(2006.01)	
H01M 8/12	(2006.01)	
H01M 8/243	(2006.01)	
H01M 8/0271	(2006.01)	
H01M 8/124	(2006.01)	
H01M 8/1246	(2006.01)	
H01M 8/1253	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2013 E 13191802 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 2731185**

54 Título: **Pila de combustible de óxido sólido y sistema de pila de combustible**

30 Prioridad:

07.11.2012 JP 2012245706

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

26.09.2017

73 Titular/es:

**CONNEX SYSTEMS CORPORATION (100.0%)
448-5 Kajii-cho, Rm 207 Kamigyo-ku,
Kyoto-shi, Kyoto 602-0841, JP**

72 Inventor/es:

KACHI, NAOYOSHI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 634 062 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

Pila de combustible de óxido sólido y sistema de pila de combustible

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a una pila de combustible que es útil como una fuente de alimentación estacionaria o una fuente de alimentación para objetos móviles tales como coches, y como una fuente de alimentación portátil. En particular, la presente invención se refiere a una pila de combustible que tiene un aparato de regeneración de gas combustible y a un sistema de pila de combustible que usa la pila de combustible.

10 Una pila de combustible es un medio para generar energía suministrando gas combustible. Se espera que la pila de combustible sea aplicable como un aparato de almacenamiento de energía de tamaño medio, estacionario, o como una fuente motriz para coches eléctricos o coches híbridos. Además, está en progreso la investigación y desarrollo para usar la pila de combustible como una fuente de alimentación para instrumentos portátiles, tales como teléfonos móviles y ordenadores portátiles, realizando una reducción de peso y miniaturizando la pila de combustible.

15 Puesto que la eficiencia de la energía eléctrica obtenida a partir de una pila de combustible, en principio, es alta, podría ser un dispositivo de almacenamiento de energía eficiente si puede conservarse la energía. Además, puesto que la pila de combustible es un modo de generación de energía que tiene una baja carga medioambiental, se espera que la pila de combustible sea clave para resolver los problemas globales respecto a energía y medio ambiente.

20 Entre las pilas de combustible, se conoce una pila de combustible de óxido sólido (SOFC) que usa un electrolito sólido inorgánico que tiene conductividad de oxígeno, como un excelente aparato de generación de energía respetuoso con el medio ambiente, que tiene una alta eficiencia de generación de energía.

25 Sin embargo, una pila de combustible requiere el desarrollo de una infraestructura a gran escala, tal como una conducción o equipo de tipo cilindro de gas a alta presión, para el suministro de gas combustible tal como hidrógeno o monóxido de carbono. Además, incluso el metanol, que se obtiene de forma relativamente fácil como una fuente de gas combustible, tiene el problema de que el establecimiento de la distribución del mismo tardaría numerosos años.

30 Por lo tanto, como una contramedida para estos problemas, el documento JP 4821937 B propone una pila de combustible de óxido sólido utilizable repetidamente que no requiere un equipo de infraestructura para el suministro de gas, en que se proporciona un miembro de generación de hidrógeno, tal como hierro, que genera hidrógeno haciéndolo reaccionar con agua, al cuerpo de la pila de combustible, el hidrógeno generado desde el miembro de generación de hidrógeno se suministra a un electrodo de combustible, y el miembro de generación de hidrógeno se reduce mediante carga eléctrica.

35 Adicionalmente, el documento JP 2011-40285 A propone una pila de combustible de óxido sólido en la que se introduce carbono en estado sólido en un lado del electrodo de combustible del cuerpo de la pila de combustible, el carbono en estado sólido se oxida por generación de energía para generar dióxido de carbono, el dióxido de carbono generado se convierte en monóxido de carbono y el monóxido de carbono se suministra de nuevo al electrodo de combustible.

40 Como se describe en los documentos JP 4821937 B y JP 2011-40285 A, se han propuesto pilas de combustible de óxido sólido novedosas que regeneran el gas combustible dentro del sistema usando polvo de hierro o carbono. La pila de combustible de óxido sólido que tiene una constitución para regenerar gas combustible en su sistema como se ha descrito anteriormente se denomina SOFC autónoma.

Sumario de la invención

45 Los documentos JP 4821937 B y JP 2011-40285 A describen que, puesto que no es necesaria la infraestructura para suministrar combustible, la pila de combustible puede miniaturizarse fácilmente. Sin embargo, actualmente, al ser pilas de tipo de alta temperatura, estas pilas no sólo requieren un mecanismo de generación de energía, sino también un mecanismo de calentamiento y un mecanismo de retención de calor, y esto conduce al problema de que ocupan mucho espacio.

50 Además, el documento JP 4821937 B describe que si el espacio entre el electrodo de combustible y el miembro de generación de hidrógeno se forma en un espacio completamente sellado, no es necesario reponer hidrógeno y agua desde el exterior, y puede producirse una pila de combustible utilizable repetidamente. El "espacio completamente sellado" mencionado en la presente memoria, que es un requisito estricto relacionado con la hermeticidad, no es necesario para pilas de combustible convencionales. Esto se debe a que en las pilas de combustible convencionales, el gas combustible se suministra continuamente, e incluso si el gas combustible se filtra ligeramente fuera del sistema, esto influye en pequeña medida sobre la capacidad de generación de energía.

Sin embargo, en una pila de combustible de óxido sólido que opera particularmente a una alta temperatura de

- aproximadamente 300°C a 1.000°C, en la práctica es extremadamente difícil producir el espacio sellado hermético desde el que no se filtre el gas combustible. En una región de alta temperatura, por encima de 300°C, es imposible usar caucho resistente al calor o una junta fabricada de una sustancia orgánica usada normalmente para producir espacios sellados herméticos, y los medios de sellado utilizables están limitados a una junta metálica, una pasta cerámica, y similares. Basándose en el documento JP 4821937 B, usando una junta metálica, una pasta cerámica, o vidrio fundido, se formó un espacio sellado entre el electrodo de combustible y el miembro de generación de hidrógeno para constituir una pila de combustible de óxido sólido, el espacio sellado se llenó con gas hidrógeno, y se midió una tensión de circuito abierto. Como resultado, después de aproximadamente 5 horas desde la inyección del gas, la tensión descendió rápidamente a aproximadamente 0 V. Esto muestra que en una región de alta temperatura, una junta metálica o una pasta cerámica pueden asegurar la hermeticidad sólo durante aproximadamente unas horas. La razón por la que la hermeticidad no puede asegurarse fácilmente en una región de alta temperatura es que, por ejemplo, puesto que los materiales que se van a conectar y el material sellante tienen coeficientes de expansión térmica diferentes, cuando aumenta la temperatura, la hermeticidad se ve afectada debido a la expansión y ruptura del material sellante. Adicionalmente, durante el funcionamiento de una pila de combustible, un periodo de reposo a temperatura ambiente y un periodo de operación a alta temperatura se alternan entre sí intermitentemente, y la duración de uso de la misma es superior a varios años. El método convencional para mantener la hermeticidad que sella la parte a alta temperatura usando metales, cerámicos, vidrio fundido, y similares tiene una alta posibilidad de que la hermeticidad pueda deteriorarse debido a la repetición de expansión y contracción de los materiales, y carece de fiabilidad.
- Además, cuando la pila de combustible de óxido sólido opera repetidamente a una alta temperatura de aproximadamente 300°C a 1.000°C, el propio óxido sólido no soporta el impacto térmico y, en muchos casos, se agrieta. Similarmente al material sellante, si el óxido sólido se agrieta él mismo, la hermeticidad del espacio sellado se ve afectada.
- En la pila de combustible descrita en el documento JP 4821937 B, ocurren simultáneamente una reacción de oxidación-reducción electroquímica basada en la carga y descarga en la pila de combustible, y una reacción de oxidación-reducción química en el miembro de generación de hidrógeno. Está implicada agua o hidrógeno en ambas reacciones y, debido a la filtración de agua o hidrógeno desde el espacio sellado, cambia la velocidad de reacción y el estado de equilibrio de cada reacción, y por consiguiente, las propiedades de la pila de combustible se ven influidas en gran medida por la filtración del gas interno. Además, incluso en la pila de combustible descrita en el documento JP 2011-40285 A, se reutiliza el dióxido de carbono generado en el momento de la descarga convirtiéndolo en monóxido de carbono, y de esta manera, similarmente al documento JP 4821937 B, la filtración de dióxido de carbono desde el espacio sellado influye en gran medida en las propiedades de la pila de combustible. Por consiguiente, el conocimiento sobre qué grado de filtración del gas interno es necesario suprimir para obtener una batería recargable adecuada para su uso práctico es extremadamente importante para fabricar las pilas de combustible descritas en los documentos JP 4821937 B y JP 2011-40285 A adecuadas para un uso práctico. En la práctica, los inventores de la presente invención crearon diseños para estudiar las pilas de combustible descritas en los documentos JP 4821937 B y JP 2011-40285 A, y realizaron experimentos. Como resultado, encontraron que, dependiendo de la hermeticidad del electrodo de combustible y el miembro de generación de hidrógeno, cambiaban notablemente propiedades tales como el ciclo de vida y la capacidad de la pila de combustible.
- Además, puesto que las pilas de combustible anteriores son sistemas sellados, ocurre fácilmente fallo mecánico debido al cambio en la presión interna, y las invenciones convencionales han propuesto polvo de hierro, carbono en estado sólido, y similares como material combustible de ánodo. Sin embargo, ha habido una demanda del uso de chatarra, sustancias orgánicas sólidas tales como residuos domésticos, y similares, que pueden obtenerse más fácilmente, que el material combustible de ánodo.
- Basándose en las circunstancias anteriores, un primer objeto de la presente invención es proporcionar una pila de combustible compacta que pueda realizar eficientemente el calentamiento y en la que se reduce el espacio ocupado por un material aislante térmico. Además, un segundo objeto de la presente invención es proporcionar una pila de combustible que haga posible sellar un espacio cerrado de gas en una región de alta temperatura y que tenga una parte de sellado que pueda abrirse y cerrarse repetidamente. Además, un tercer objeto de la presente invención es proporcionar una pila de combustible que tenga un mecanismo de regulación de presión que pueda mantener una presión del espacio cerrado de gas dentro de un intervalo predeterminado durante la operación. Además, un cuarto objeto de la presente invención es proporcionar una pila de combustible que pueda generar energía usando, como material combustible de ánodo, una sustancia tal como chatarra, compuestos orgánicos sólidos o líquidos tales como residuos domésticos, y similares que se introducen desde el exterior de la pila de combustible, y agua.
- La presente invención proporciona una pila de combustible que comprende: un electrolito sólido hermético que conduce iones de oxígeno; un ánodo que está formado en una superficie del electrolito sólido y oxida un gas reductor en un gas de oxidación cuando se descarga; un cátodo que está formado en otra superficie del electrolito sólido y reduce el oxígeno en iones de oxígeno cuando se descarga; un material combustible de ánodo que genera el gas reductor y se convierte él mismo en un óxido al reaccionar con el gas de oxidación; una parte de calentamiento para calentar y mantener el electrolito sólido y el material combustible de ánodo a una temperatura igual a o mayor que un sella predeterminado; y una parte de sellado que está instalada en el electrolito sólido, forma un espacio sellado que sella el ánodo y el material combustible de ánodo junto con el electrolito sólido y la parte de

- calentamiento, y puede abrirse y cerrarse repetidamente, en donde cuando el espacio sellado se sella usando caucho resistente al calor o una junta fabricada de una sustancia orgánica, y se hace funcionar la pila de combustible, un elemento de calentamiento de la parte de calentamiento está separado de la parte de sellado por una distancia L, de tal manera que se mantiene una tasa de fuga de helio del espacio sellado durante el funcionamiento de la pila de combustible a 1×10^{-2} Pa m³/s o una tasa inferior.
- Preferiblemente, el electrolito sólido es cilíndrico, el cátodo está formado en una forma cilíndrica a lo largo de la superficie externa del electrolito sólido cilíndrico, el ánodo está formado en una forma cilíndrica a lo largo de la superficie interna del electrolito sólido, el material combustible de ánodo es cilíndrico y está dispuesto dentro del ánodo, la parte de calentamiento es columnar y está dispuesta dentro del material combustible de ánodo cilíndrico, el electrolito sólido cilíndrico aloja dentro del mismo el ánodo cilíndrico, el material combustible de ánodo cilíndrico, y la parte de calentamiento columnar dispuesta dentro del material combustible de ánodo cilíndrico, un extremo del electrolito sólido cilíndrico está bloqueado, y otro extremo del electrolito sólido cilíndrico está sellado mediante la parte de sellado que es penetrada por la parte de calentamiento columnar y está en contacto cercano con la superficie externa de la parte de calentamiento columnar.
- Preferiblemente, la parte de sellado incluye un tapón de sellado que está conectado a un extremo del electrolito sólido cilíndrico mediante una de cobresoldadura, soldadura láser, soldadura TIG, estañosoldadura, soldadura ultrasónica, sellado de juntas, y sellado de junta tórica, o mediante una combinación de estos.
- Preferiblemente, el gas reductor es hidrógeno, monóxido de carbono, monóxido de nitrógeno, o un gas mixto de estos, y el material combustible de ánodo comprende partículas de hierro o polvo de hierro y un material con memoria de forma que comprende un material resistente a la sinterización seleccionado entre óxido de aluminio, dióxido de silicio, óxido de magnesio, óxido de zirconio y una mezcla de estos, al menos una parte de la superficie del material combustible de ánodo está cubierta con el material con memoria de forma, y una proporción de una masa del material con memoria de forma basada en el material combustible de ánodo es de 0,1% a 5%.
- Preferiblemente, el ánodo reduce el gas de oxidación en el gas reductor cuando se carga, el cátodo oxida los iones de oxígeno en oxígeno cuando se carga, y el óxido del material combustible de ánodo genera el gas de oxidación y se convierte él mismo en el material combustible de ánodo al reaccionar de forma reversible con el gas reductor.
- Preferiblemente, el material combustible de ánodo es al menos una clase de sustancia seleccionada de un grupo que consiste en litio, sodio, magnesio, calcio, aluminio, silicio, cinc, hierro, plomo, estaño, níquel, carbono, y una sustancia que contiene al menos una o más clases de elementos entre los anteriores como un componente principal.
- Preferiblemente, el electrolito sólido es uno de un óxido que tiene una estructura de fluorita, un óxido que tiene una estructura de perovskita, y un óxido que tiene una estructura de apatita, o una combinación de estos, o alternativamente, el electrolito sólido es uno de zirconia estabilizada con itria, un óxido de cerio-gadolinio, un compuesto BIMEVOX representado por $\text{Bi}_2\text{M}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{5,5-3x/2-\delta}$ (M es un metal de transición), galato de lantano, cerato de bario, y $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$, o una combinación de estos.
- Preferiblemente, el material combustible de ánodo es un módulo llevado en un receptáculo, una bolsa, o una caja y es desmontable, acoplable, y reemplazable.
- El material combustible de ánodo puede no estar eléctricamente en contacto con el ánodo, y el material combustible de ánodo puede sí estar eléctricamente en contacto con el ánodo.
- Preferiblemente, el espacio sellado incluye una parte de absorción de presión compuesta de un fuelle y/o un absorbedor de gas para mantener la presión interna dentro de un intervalo predeterminado.
- Preferiblemente, la parte de sellado se mantiene a una temperatura igual a o menor que 300°C.
- La presente invención proporciona un sistema de pila de combustible que comprende una pluralidad de pilas de combustible descritas anteriormente que están conectadas entre sí en serie o en paralelo. Preferiblemente, el sistema de pila de combustible comprende además un material combustible de ánodo usado en común.
- La presente invención proporciona una pila de combustible que comprende: un electrolito sólido cilíndrico que tiene conductividad de iones y hermeticidad y conduce iones de oxígeno desde una superficie externa del mismo hasta una superficie interna del mismo; un cátodo cilíndrico que está formado sobre la superficie externa del electrolito sólido y reduce el oxígeno en iones de oxígeno cuando se descarga; un ánodo cilíndrico que está formado sobre la superficie interna del electrolito sólido y oxida el gas reductor que se usa como combustible cuando se descarga en gas de oxidación usando los iones de oxígeno conducidos desde la superficie externa del electrolito sólido hasta la superficie interna del mismo; un material combustible de ánodo columnar que está dispuesto dentro del ánodo y reduce el gas de oxidación para generar el gas reductor y se convierte él mismo en un óxido al reaccionar con el gas de oxidación oxidado por el ánodo; y una parte de calentamiento cilíndrica que está dispuesta fuera del cátodo y calienta al menos el electrolito sólido para mantener una parte del electrolito sólido a una temperatura igual a o mayor que un nivel predeterminado, en donde ambos extremos del electrolito sólido cilíndrico están bloqueados y se forma un espacio sellado en que el ánodo cilíndrico y el material combustible de ánodo columnar están sellados

dentro del electrolito sólido cilíndrico, al menos uno de ambos extremos del electrolito sólido cilíndrico está bloqueado por una parte de sellado, la parte de sellado puede desmontarse repetidamente, y un elemento de calentamiento de la parte de calentamiento está separado de la parte de sellado por una distancia L tal que la temperatura de la parte de sellado resulta menor que 300°C durante el funcionamiento de la pila de combustible.

- 5 La presente invención proporciona una pila de combustible que comprende: un electrolito sólido que tiene conductividad de iones y hermeticidad y conduce iones de oxígeno desde una superficie delantera del mismo hasta una superficie trasera del mismo; un cátodo que está formado sobre la superficie delantera del electrolito sólido y reduce el oxígeno en iones de oxígeno cuando se descarga; un ánodo que está formado sobre la superficie trasera del electrolito sólido y oxida el gas reductor que se usa como combustible cuando se descarga en gas de oxidación usando los iones de oxígeno conducidos desde la superficie delantera del electrolito sólido hasta la superficie trasera del mismo; un material combustible de ánodo que reduce el gas de oxidación para generar el gas reductor y se convierte él mismo en un óxido al reaccionar con el gas de oxidación oxidado por el ánodo; una parte de calentamiento que calienta al menos el electrolito sólido para mantener una parte del electrolito sólido a una temperatura igual a o mayor que un nivel predeterminado; y al menos una parte de sellado que forma un espacio sellado junto con el electrolito sólido, en donde el espacio sellado aloja el ánodo y el material combustible de ánodo, la al menos una parte de sellado puede desmontarse repetidamente, y un elemento de calentamiento de la parte de calentamiento está separado de la parte de sellado por una distancia L predeterminada, tal que la temperatura de la parte de sellado resulta menor que 300°C durante el funcionamiento de la pila de combustible.

20 De acuerdo con la presente invención, puede proporcionarse una pila de combustible compacta que puede realizar eficientemente el calentamiento.

Además, de acuerdo con la presente invención, puede proporcionarse una pila de combustible que puede mantener las propiedades de sellado de un espacio cerrado de gas incluso en una región de alta temperatura, y tiene una parte de sellado que puede abrirse y cerrarse repetidamente.

25 Además, de acuerdo con la presente invención, puede mantenerse una presión del espacio cerrado de gas dentro de un intervalo predeterminado durante la operación.

Adicionalmente, de acuerdo con la presente invención, puede generarse energía usando, como combustible, un compuesto orgánico que se introduce en el espacio cerrado desde el exterior de la pila de combustible y agua.

Breve descripción de los dibujos

30 La FIG. 1 es una vista que muestra la constitución completa de una pila de combustible de acuerdo con una primera realización de la presente invención.

La FIG. 2 es una vista en sección transversal de la pila de combustible de acuerdo con la primera realización de la presente invención.

La FIG. 3 es una vista para ilustrar el funcionamiento de la pila de combustible de acuerdo con la primera realización de la presente invención.

35 La FIG. 4 es una vista que muestra la constitución completa de una pila de combustible de acuerdo con una segunda realización de la presente invención.

La FIG. 5 es una vista que muestra la constitución completa de una pila de combustible de acuerdo con una tercera realización de la presente invención.

40 La FIG. 6 es un gráfico para comparar un gradiente de temperatura en un caso donde un material aislante térmico está instalado en una región de transición de temperatura con un gradiente de temperatura en un caso donde este no está instalado, en la FIG. 5.

La FIG. 7 es una vista que muestra la constitución completa de una pila de combustible de acuerdo con un ejemplo modificado de la tercera realización de la presente invención.

45 La FIG. 8 es una vista que muestra la constitución completa de acuerdo con una cuarta realización de la presente invención.

La FIG. 9 es una vista en sección transversal de la pila de combustible de acuerdo con la cuarta realización de la presente invención.

La FIG. 10 es una vista que muestra la constitución completa de una pila de combustible de acuerdo con una quinta realización de la presente invención.

50 La FIG. 11 es una vista que muestra la constitución completa de una pila de combustible de acuerdo con una sexta realización de la presente invención.

La FIG. 12 es una vista que muestra la constitución completa de una pila de combustible de acuerdo con una séptima realización de la presente invención.

La FIG. 13 es una vista que muestra la constitución completa de una pila de combustible de acuerdo con una octava realización de la presente invención.

5 La FIG. 14 es una vista en planta de una pila de combustible de acuerdo con una novena realización de la presente invención.

La FIG. 15 es una vista en sección transversal que muestra la constitución completa de una pila de combustible de acuerdo con la novena realización de la presente invención.

10 La FIG. 16 es una vista que muestra la constitución completa de una pila de combustible de acuerdo con una décima realización de la presente invención.

La FIG. 17 es una vista que muestra la constitución completa de una pila de combustible de acuerdo con una undécima realización de la presente invención.

15 La FIG. 18A es una vista para ilustrar el funcionamiento de la pila de combustible de acuerdo con la undécima realización de la presente invención, y la FIG. 18B es un gráfico que muestra las propiedades de descarga de acuerdo con la undécima realización de la presente invención.

Las FIGS. 19A y 19B son vistas en sección transversal de una pila de combustible de acuerdo con una duodécima realización de la presente invención, la FIG. 19C es una vista en perspectiva de la pila de combustible, y la FIG. 19D es una vista en sección transversal ampliada de una parte de pila de combustible de la misma.

20 La FIG. 20 es una vista que muestra el cambio en la capacidad provocado por el uso repetido de una pila de combustible preparada en el Ejemplo 1.

Descripción detallada de la invención

En lo sucesivo en la presente memoria, se describirán las realizaciones de la presente invención basándose en los dibujos adjuntos.

Primera realización

25 La FIG. 1 muestra la constitución completa de una pila 1 de combustible de acuerdo con la primera realización de la presente invención, y la FIG. 2 muestra una vista en sección transversal obtenida cuando la pila 1 de combustible de la FIG. 1 se corta a lo largo de la sección transversal A-A.

30 Como muestran claramente las FIGS. 1 y 2, la pila 1 de combustible incluye un cátodo 2, un electrolito sólido 3, un ánodo 4, y un material 5 combustible de ánodo (y una cubierta 6 de combustible de ánodo) cada uno de los cuales está formado en una forma cilíndrica, en este orden desde el exterior, e incluye una parte 7 de calentamiento en el centro del material 5 combustible de ánodo.

El cátodo 2, el electrolito sólido 3, y el ánodo 4 están en contacto cercano entre sí, y entre el ánodo 4 y el material 5 combustible de ánodo (y la cubierta 6 de combustible de ánodo), se dispone un hueco predeterminado para evitar que el ánodo 4 y el material 5 combustible de ánodo entren en contacto entre sí.

35 Un extremo del electrolito sólido 3 cilíndrico está bloqueado, el otro extremo del mismo está provisto de un capuchón 12 que tiene un orificio pasante 11, y una parte 7 de calentamiento está insertada en el orificio pasante 11 sin una holgura. Por consiguiente, dentro del electrolito sólido 3 cilíndrico, se forma un espacio 13 sellado mediante el capuchón 12 y la parte 7 de calentamiento. Además, el ánodo 4 y el material 5 combustible de ánodo están sellados por el espacio 13 sellado,

40 Además, para mantener la presión interna del espacio 13 sellado dentro de un intervalo predeterminado, se instala una parte 15 de absorción de presión conectada al espacio 13 sellado a través de una trayectoria 14 de conexión.

Además, un colector 22 de corriente de cátodo y un colector 23 de corriente de ánodo están conectados al cátodo 2 y al ánodo 4, respectivamente, y conducen hacia fuera como terminales.

45 El cátodo 2 está formado, por ejemplo de $\text{La}_{1-x}\text{SrMnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{SrCoO}_3$ ($0 < x < 3$, preferiblemente, x es igual a aproximadamente 0,1 a 0,3), $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$, y similares. Este electrodo no sólo tiene la función de un catalizador en una reacción de reducción de oxígeno y una reacción de oxidación, sino que también tiene conductividad de electrones, permeabilidad a gas, y estabilidad en una atmósfera oxidativa.

50 El electrolito sólido 3 está formado de materiales inorgánicos que muestran conductividad de iones oxígeno a 300°C o una temperatura mayor. Algunos ejemplos de materiales inorgánicos incluyen óxidos que tienen una estructura de fluorita, óxidos que tienen una estructura de perovskita, óxidos que tienen una estructura de apatita, y

combinaciones de estos. En particular, algunos ejemplos del material preferible en los óxidos que tienen una estructura de fluorita incluyen zirconia estabilizada con itria representada por $(\text{ZrO}_2)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($0 < x < 1$), óxidos de cerio-gadolinio representados por $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-s}$ ($0 < x < 1$, $s < 2$), un compuesto BIMEVOX que contiene bismuto y vanadio y está representado por $\text{Bi}_2\text{M}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{5.5-\delta}$ (M es un metal de transición tal como Mg y Cu, $0 < x < 1$, $\delta < 5,5$), combinaciones de estos, y similares. Algunos ejemplos del material preferible en el óxido que tiene una estructura de perovskita incluyen galato de lantano, cerato de bario, óxidos representado por $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $\delta < 3$), combinaciones de estos, y similares.

Estos materiales son herméticos y estancos al agua y no son permeables al agua. Además, estos materiales prácticamente no conducen iones de oxígeno a temperatura ambiente. Por lo tanto, es preferible que el electrolito sólido 3 se caliente y mantenga a una temperatura por encima de 300°C y preferiblemente a 500°C a 900°C, cuando se hace funcionar la pila 1 de combustible.

Los electrolitos sólidos generalmente presentan una hermeticidad tal que no permite que un gas reductor, un gas de oxidación, o aire les permeen. En particular, se requiere que el electrolito sólido 3 usado en la presente invención tenga una hermeticidad con la que se mantiene una tasa de fuga de helio del espacio 13 sellado a 1×10^{-2} Pa m³/s o una tasa inferior. Además, para mejorar la conductividad de iones oxígeno, el electrolito sólido 3 preferiblemente tiene una forma de película, una forma de placa, una forma de lámina, o una combinación de estos.

El ánodo 4 está formado de, por ejemplo, níquel o platino. El ánodo 4 no sólo tiene la función de catalizador en las reacciones de oxidación y reducción de un gas combustible tal como hidrógeno o monóxido de carbono, sino que también tiene conductividad de electrones, permeabilidad a gas, y estabilidad en una atmósfera reductora en presencia de vapor de agua. Cuando se usa níquel en solitario como el ánodo 4, esto conduce a problemas de que la función del mismo se deteriora a medida que progresa la sinterización, y el coeficiente de expansión térmica del mismo resulta diferente de el del electrolito sólido 3. Por lo tanto, es preferible que el ánodo 4 que se use esté formado en cermet con zirconia estabilizada con itria.

El material 5 combustible de ánodo está formado de, por ejemplo, al menos una clase de polvo o similares seleccionado de un grupo que consiste en litio, sodio, magnesio, calcio, aluminio, silicio, cinc, hierro, plomo, carbono, y aleaciones que contienen una o más clases de estos elementos, como un componente principal. Además, como se describe posteriormente, el material 5 combustible de ánodo puede formarse mezclando el polvo anterior o similares con óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, y una mezcla de estos como un material con memoria de forma. El polvo de metales tales como aluminio, silicio, cinc, y magnesio o el polvo de aleaciones que contienen una o más clases de elementos entre aluminio, silicio, cinc, y magnesio como un componente principal, no reacciona fácilmente con agua a temperatura ambiente de 20°C a 30°C, pero cuando se calienta, reaccionan fácilmente con agua. Por consiguiente, son particularmente efectivos cuando se usa hidrógeno como gas combustible.

La temperatura de operación del material 5 combustible de ánodo no está particularmente limitada. Sin embargo, cuando se usa hidrógeno como gas reductor, si se calienta el interior del material 5 combustible de ánodo y se mantiene a 100°C o una temperatura mayor, el agua generada en el ánodo 4 se convierte en vapor de agua y se difunde a todo el material 5 combustible de ánodo y, por consiguiente, la reacción entre el agua y el material 5 combustible de ánodo ocurre más eficientemente. Adicionalmente, cuando se usa un metal tal como aluminio, silicio, cinc, o magnesio o una aleación que contiene una o más clases de elementos entre aluminio, silicio, cinc, y magnesio como un componente principal, como el material 5 combustible de ánodo, si se calienta el interior del material 5 combustible de ánodo y se mantiene a 100°C o una temperatura mayor, el material reacciona fácilmente con agua, y por consiguiente, ocurre una reacción de generación de hidrógeno más eficientemente.

Es preferible que el material 5 combustible de ánodo esté revestido con un material con memoria de forma como un óxido metálico que está en un estado de oxidación todo el tiempo cuando una presión parcial de gas de oxidación es igual a o mayor que 1/1.000 de una presión parcial de gas reductor y tiene un punto de fusión de 1.000°C o mayor. Si está revestido con un material con memoria de forma de este tipo, se inhibe la sinterización del material combustible de ánodo, y puede realizarse repetidamente la reacción de oxidación-reducción. La proporción de una masa del material con memoria de forma contenida en el material 5 combustible de ánodo no está particularmente limitada. Sin embargo, para no suprimir excesivamente la velocidad de la reacción de oxidación-reducción, la proporción es preferiblemente de 0,1% a 5%. Los ejemplos preferibles del material con memoria de forma incluyen óxido de aluminio, dióxido de silicio, óxido de magnesio, óxido de zirconio, y una mezcla de estos. Estos tienen un punto de fusión particularmente alto y ejercen un excelente efecto inhibitorio de la sinterización.

Además, al ser un material barato y hacer fácil que la oxidación-reducción pueda darse reversiblemente, el hierro es un ejemplo preferible del material 5 combustible de ánodo. Si se reviste polvo de hierro con el material con memoria de forma formado de óxido de aluminio, dióxido de silicio, óxido de magnesio, óxido de zirconio, o una mezcla de estos, se inhibe la sinterización del polvo de hierro, y la reacción de oxidación-reducción puede realizarse repetidamente. Los métodos de revestimiento del hierro con el material con memoria de forma no están particularmente limitados. Sin embargo, como un método de revestimiento del hierro con óxido de aluminio, por ejemplo, hay un método que consiste en añadir nitrato de aluminio y hierro u óxido de hierro a un disolvente tal como agua o etanol, evaporar el disolvente por calentamiento con agitación, y después cocer el producto resultante durante aproximadamente 2 horas de 400°C a 800°C. Como un método de revestimiento del hierro con dióxido de

silicio, por ejemplo, hay un método que consiste en añadir tetraetil ortosilicato y hierro u óxido de hierro a un disolvente tal como agua o etanol, evaporar el disolvente por calentamiento con agitación, y después calcinar el producto resultante durante aproximadamente 2 horas a 200°C a 800°C.

5 La cubierta 6 de combustible de ánodo desempeña un papel de contener el material 5 combustible de ánodo. Para acelerar la reacción entre el material 5 combustible de ánodo y el gas de oxidación, es preferible que la cubierta 6 de combustible de ánodo tenga una forma de malla o una forma porosa. Los ejemplos preferibles de la cubierta 6 de combustible de ánodo incluyen fibra cerámica, una malla metálica revestida con cerámicos, y alúmina porosa de baja densidad. Cuando la cubierta 6 de combustible de ánodo tiene una forma porosa, la porosidad es preferiblemente de 20% o mayor. Esto se debe a que, dependiendo de la porosidad de la cubierta 6 de combustible de ánodo, varían las características de salida de la pila de combustible, y cuanto mayor es la porosidad, más mejora la salida.

La cubierta 6 de combustible de ánodo tiene una forma anular que es larga y delgada en una dirección longitudinal y está instalada alrededor de la parte 7 de calentamiento mientras se mantiene el material 5 combustible de ánodo en el interior de la misma.

15 La parte 7 de calentamiento está compuesta de un elemento 8 de calentamiento y una cubierta 9 del elemento de calentamiento, formada alrededor del elemento 8 de calentamiento, y el elemento 8 de calentamiento está conectado a los cableados 10a y 10b. Los ejemplos del elemento 8 de calentamiento incluyen un elemento de calentamiento de resistencia, un calentador de arco, un calentador de inducción, un calentador dieléctrico, un calentador de microondas, un calentador de gas, un calentador de plasma, un calentador de lámpara, y un calentador de infrarrojos. Entre estos, los ejemplos del elemento de calentamiento de resistencia incluyen Ni-Cr, SiC, C, MoSi₂, y similares. Los cableados 10a y 10b son líneas para transmitir información sobre potencia o temperatura. Además, la cubierta 9 del elemento de calentamiento fabricada de cerámicos o un metal sella el elemento 8 de calentamiento y evita que el elemento 8 de calentamiento se deteriore por entrar en contacto con hidrógeno, vapor de agua, y otras sustancias dañinas o vapor de las mismas.

25 Al ser suministrado con energía desde los cableados 10a y 10b, el elemento 8 de calentamiento puede calentarse hasta una temperatura de aproximadamente 850°C a 1.000°C. En el Ejemplo 1, el elemento 8 de calentamiento está constituido por un calentador de hilo de nicromo, y la cubierta 9 del elemento de calentamiento está constituida de acero inoxidable. Además, los cableados 10a y 10b están emparejados para formar grupos de cables eléctricos sencillos o múltiples. En ocasiones, los cableados 10a y 10b están en forma de sólo un par de trayectorias usadas como una trayectoria para suministrar energía al elemento de calentamiento y, en ocasiones, están en forma de una combinación del par de trayectorias mencionado anteriormente, y un par de trayectorias para formar cables de señal de termopar dispuestos cerca del elemento de calentamiento.

30 La parte 7 de calentamiento desempeña un papel de controlar la pila de combustible para que esté a una temperatura predeterminada haciendo que el elemento 8 de calentamiento se caliente hasta una temperatura de aproximadamente 650°C a 1.000°C. En la fase inicial de la operación, la parte 7 de calentamiento calienta y mantiene el electrolito sólido 3 a una temperatura predeterminada. Cuando la pila de combustible está en un estado de operación estacionario, la parte 7 de calentamiento puede mantener una temperatura de operación estacionaria calentando o enfriando la pila de combustible. Además, la parte 7 de calentamiento puede estar equipada con un aparato de control externo puede ajustar o cambiar externamente las condiciones de control de temperatura tales como una temperatura preestablecida. La parte 7 de calentamiento puede estar equipada también con un controlador para controlar la temperatura del elemento 8 de calentamiento y, de esta manera, la velocidad de reacción de la pila de combustible resulta controlable de forma autónoma de acuerdo con la temperatura de la parte 7 de calentamiento. Algunos ejemplos de la parte 7 de calentamiento incluyen una combinación del elemento 8 de calentamiento y la cubierta 9 del elemento de calentamiento y una combinación de estos con una turbina de aire. La turbina de aire desempeña el papel de un enfriador. Soplando aire en la cubierta 9 del elemento de calentamiento, se enfría el elemento 8 de calentamiento, y se controla la temperatura del elemento 8 de calentamiento.

El espacio 13 sellado está formado del electrolito sólido 3 cilíndrico, uno de cuyos extremos está sellado, el capuchón 12 que está instalado en el otro extremo del electrolito sólido 3 cilíndrico y tiene el orificio pasante 11 por el que penetra la parte 7 de calentamiento, y la cubierta 9 del elemento de calentamiento de la parte 7 de calentamiento.

50 El capuchón 12 está unido herméticamente al otro extremo del electrolito sólido 3 por medio de adhesión epoxi o similar, y el orificio pasante 11 del capuchón 12 también está unido herméticamente a la cubierta 9 del elemento de calentamiento por medio de adhesión epoxi o similar. Por consiguiente, el espacio 13 sellado del electrolito sólido 3 se sella mediante el capuchón 12 y la cubierta 9 del elemento de calentamiento,

55 El ánodo 4 y el material 5 combustible de ánodo están presentes dentro del espacio 13 sellado, y un grado de hermeticidad tiene que estar a un nivel en que una tasa de fuga de helio del espacio 13 sellado se mantenga a 1×10^{-2} Pa·m³/s o una tasa inferior.

Adicionalmente, se le proporciona a la pila 1 de combustible la trayectoria 14 de conexión para comunicarse con el espacio 13 sellado, y la trayectoria 14 de conexión está conectada a la parte 15 de absorción de presión. La parte 15

de absorción de presión está fabricada, por ejemplo, de un fuelle metálico o un diafragma y absorbe la fluctuación de presión causada por el vapor de agua generado dentro del espacio 13 sellado, manteniendo así la presión interna del espacio 13 sellado dentro de un intervalo predeterminado.

5 El material del colector 22 de corriente de cátodo no está particularmente limitado. Sin embargo, es preferible que el material tenga estabilidad en una atmósfera oxidativa, y los ejemplos del mismo incluyen titanio, acero inoxidable, plata, y aleaciones que los contienen como un componente principal. Otros ejemplos del mismo incluyen los materiales obtenidos depositando níquel, titanio, acero inoxidable, plata, o aleaciones que los contienen como un componente principal con platino u oro.

10 El material del colector 23 de corriente de ánodo no está particularmente limitado. Sin embargo, los materiales son preferiblemente metales no oxidados en una región de razón de presión parcial donde un valor logarítmico de un valor obtenido dividiendo una presión parcial de gas de oxidación por una presión parcial de gas reductor resulta ser de 4,5 o menor. Los ejemplos del mismo incluyen plata, platino, oro, cobre, titanio acero inoxidable, y aleaciones que los contienen como un componente principal. En la presente memoria, el "componente principal" se refiere a un componente que se obtiene en una cantidad de 80% en masa o mayor y, más preferiblemente, en una cantidad de
15 90% en masa o mayor, basado en la aleación completa.

A continuación, se describirá el funcionamiento de la pila 1 de combustible.

La FIG. 3 es una vista esquemática que muestra el funcionamiento de la pila 1 de combustible de acuerdo con la primera realización de la presente invención.

20 La pila 1 de combustible incluye el cátodo 2, el electrolito sólido 3, el ánodo 4, y el material 5 combustible de ánodo. El cátodo 2, el electrolito sólido 3, y el ánodo 4 están en contacto cercano con y conectados entre sí, y el ánodo 4 y el material 5 combustible de ánodo están instalados dentro del espacio 13 sellado que está formado por el electrolito sólido 3.

25 Cuando el cátodo 2, el electrolito sólido 3, el ánodo 4, y el material 5 combustible de ánodo se calientan a aproximadamente 850°C a 1.000°C mediante la parte 7 de calentamiento que no se muestra en la FIG. 3, el oxígeno exterior ($1/2 O_2$) es absorbido por el cátodo 2, se mueve en forma de iones de oxígeno (O^{2-}) en el interior del electrolito sólido 3 desde el cátodo 2 hasta el ánodo 4, y oxida el hidrógeno (H_2) que hay dentro del espacio sellado en el ánodo 4 para generar agua (H_2O).

Mediante esta reacción, fluye una carga eléctrica $2e^-$ de los iones de oxígeno (O^{2-}) desde el ánodo 4 hasta el cátodo 2 a través del cableado, con lo que fluye corriente desde el cátodo 2 hasta el ánodo 4.

30 El agua (H_2O) generada reacciona con el material 5 combustible de ánodo (xM) como vapor de agua, oxida el material 5 combustible de ánodo (xM) (transforma el material 5 combustible de ánodo en M_xO), y se convierte de nuevo en hidrógeno (H_2).

35 El hidrógeno (H_2) generado en el material 5 combustible de ánodo reacciona de nuevo con los iones de oxígeno (O^{2-}) en el ánodo 4 y se convierte en agua (H_2O). En consecuencia, a menos que el material 5 combustible de ánodo no pueda oxidarse más, la pila 1 de combustible puede descargarse.

40 Durante la carga, ocurre una reacción inversa de la cubierta de la descarga. En el ánodo 4 de la pila 1 de combustible, el agua (H_2O) recibe cargas eléctricas y se descompone en iones de oxígeno (O^{2-}) e hidrógeno (H_2). Los iones de oxígeno (O^{2-}) se mueven desde el ánodo 4 hasta el cátodo 2 a través del electrolito sólido 3, y el material 5 combustible de ánodo (M_xO) oxidado es reducido por el hidrógeno (H_2), con lo que vuelve al material 5 combustible de ánodo (xM) no estando oxidado y agua (H_2O). El agua (H_2O) generada recibe adicionalmente cargas eléctricas en el ánodo 4 y se descompone en iones de oxígeno (O^{2-}) e hidrógeno (H_2). Por consiguiente, durante la carga, la reacción anterior se repite hasta que el material 5 combustible de ánodo (M_xO) oxidado se reduce totalmente.

45 En la parte 7 de calentamiento, cuando se suministra energía al elemento 8 de calentamiento desde los cableados 10a y 10b, el elemento 8 de calentamiento genera calor, con lo que se calienta el material 5 combustible de ánodo, el ánodo 4, el electrolito sólido 3, y el cátodo 2 alrededor de la cubierta 9 del elemento de calentamiento. Después de aumentar la temperatura a un nivel predeterminado, la parte 7 de calentamiento mantiene continuamente la temperatura a un nivel apropiado para hacer funcionar la pila de combustible.

50 Además, la presión atmosférica interna del espacio 13 sellado se regula a través de la trayectoria 14 de conexión y la parte 15 de absorción de presión que no se muestran en la FIG. 3. Por consiguiente, la presión atmosférica interna del espacio 13 sellado no aumenta anormalmente, ni siquiera cuando el calentamiento lo realiza la parte 7 de calentamiento y el vapor de agua generado en el ánodo 4, y se mantienen las propiedades de sellado del espacio 13 sellado.

55 Como se ha descrito anteriormente, la pila 1 de combustible de acuerdo con la primera realización realiza el calentamiento desde el interior de la pila de combustible formada en una forma cilíndrica. Por lo tanto, la propia pila

de combustible puede hacerse compacta aumentando la densidad de energía por unidad de volumen de la pila.

Segunda realización

5 En la primera realización, el otro extremo del electrolito sólido 3 cilíndrico, uno de cuyos extremos está bloqueado, se sella con el capuchón 12, con lo que se forma el espacio 13 sellado en el que se sellan el ánodo 4 y el material 5 combustible de ánodo.

Además, en la primera realización, para generar energía, la pila 1 de combustible (el cátodo 2, el electrolito sólido 3, el ánodo 4, y el material 5 combustible de ánodo) se calientan mediante la parte 7 de calentamiento hasta aproximadamente 850°C a 1.000°C. Por lo tanto, con un medio de sellado que se abra y cierre fácilmente, no puede mantenerse de forma rigurosa el estado sellado del espacio 13 sellado.

10 Por consiguiente, por ejemplo, en la constitución de la primera realización, si el espacio 13 sellado está sellado mediante el medio de sellado previsto durante la sustitución del material 5 combustible de ánodo, el espacio no queda suficientemente sellado, por lo que se acorta la vida de la pila de combustible.

15 Una pila 101 de combustible de acuerdo con la segunda realización es una contramedida para los problemas anteriores que tiene el medio de sellado anterior, y la FIG. 4 es una vista que muestra la constitución completa de la pila 101 de combustible de acuerdo con la segunda realización. La constitución de la segunda realización difiere de la de la primera realización, en términos de la constitución de una parte 16 de sellado que sella el electrolito sólido 3 cilíndrico.

20 Como se muestra en la FIG. 4, el electrolito sólido 3 cilíndrico de la pila 101 de combustible está formado en una forma larga y delgada, y el elemento 8 de calentamiento de la parte 7 de calentamiento está separado de la parte 16 de sellado en el otro extremo del electrolito sólido 3 cilíndrico por una distancia L suficiente para formar un espacio (región de transición de temperatura) indicado mediante líneas discontinuas de puntos.

25 Además, la parte 16 de sellado está compuesta por una junta tórica 17 y un tapón 18 de sellado fabricado de un metal. El tapón 18 de sellado está provisto de un orificio pasante 11a por el que penetra la cubierta 9 del elemento de calentamiento de la parte 7 de calentamiento y una trayectoria 19 de suministro (válvula de aguja) que puede abrirse o cerrarse mediante una válvula 20, y la cubierta 9 del elemento de calentamiento está conectada al orificio pasante 11a. La junta tórica 17 está constituida por caucho de silicona resistente al calor o similar, y sella el espacio entre el tapón 18 de sellado y el electrolito sólido 3 cilíndrico. Para sellar suficientemente el espacio, puede usarse un adhesivo, tal como pasta cerámica, al mismo tiempo.

30 En un estado donde aún no se ha realizado la descarga, el gas reductor llena el espacio 13 sellado donde están presentes el ánodo 4 y el material 5 combustible de ánodo. El gas reductor se suministra a través de la trayectoria 19 de suministro que pasa a través del tapón 18 de sellado y la válvula 20 y, en el momento de la operación (descarga), la válvula se cierra para formar un espacio cerrado.

35 El gas reductor no está particularmente limitado siempre y cuando sea un gas redox, y los ejemplos del mismo incluyen hidrógeno, monóxido de carbono, monóxido de nitrógeno, y un gas mixto de estos. Mediante la reacción en el momento de la descarga, el gas reductor se oxida en el ánodo 4 y se convierte en gas de oxidación. El gas de oxidación reacciona con el material 5 combustible de ánodo, con lo que se forma el gas reductor y un óxido del material combustible de ánodo. Esta reacción continúa hasta que se detiene la reacción entre el gas de oxidación y el material combustible de ánodo. El gas inyectado en el espacio sellado puede no ser un gas reductor y puede ser un gas de oxidación.

40 En la pila 101 de combustible de acuerdo con la segunda realización, el espacio 13 sellado está sellado mediante la parte 16 de sellado compuesta por la junta tórica 17 y el tapón 18 de sellado. Puesto que la parte 16 de sellado es fácilmente desmontable, el material 5 combustible de ánodo que ya ha experimentado la reacción puede reemplazarse de forma sencilla.

45 Si la temperatura supera los 300°C, las propiedades de sellado de la parte 16 de sellado se deterioran notablemente, por lo que es necesario mantener la temperatura de la parte 16 de sellado a 300°C o menos.

50 En la segunda realización, la pila 101 de combustible incluye la parte 16 de sellado compuesta de la junta tórica 17 y el tapón 18 de sellado como se ha descrito anteriormente. Por consiguiente, si la parte 16 de sellado se abre para retirar el material 5 combustible de ánodo, que se ha oxidado al reaccionar con el gas de oxidación, del espacio 13 sellado, el material 5 combustible de ánodo no utilizado se instala de nuevo en la cubierta 6 de combustible de ánodo, y la parte 16 de sellado se cierra, el material 5 combustible de ánodo oxidado puede reemplazarse con el material 5 combustible de ánodo no utilizado.

55 Cuando se desea acortar el tiempo que se tarda en cargar la pila de combustible de la presente invención, simplemente reemplazando el material 5 combustible de ánodo y suministrando gas de oxidación, puede obtenerse gas reductor nuevamente. Esto es, resulta factible lo que se denomina carga rápida. Para facilitar la sustitución y reposición del material 5 combustible de ánodo, es preferible que la cubierta 6 de combustible de ánodo que aloja el

material 5 combustible de ánodo sea, por ejemplo, un recipiente fabricado de cerámicos, una resina, o un metal que está perforado o es poroso o tiene una forma de bolsa.

En el momento de reemplazar el material 5 combustible de ánodo, el gas reductor, el gas de oxidación, y el material 5 combustible de ánodo sin reaccionar, están presentes como una mezcla dentro de la cubierta 6 de combustible de ánodo. Por consiguiente, cuando se usa un gas tal como hidrógeno, que tiene un amplio intervalo de explosión, como el gas reductor, si la cubierta 6 de combustible de ánodo se abre al exterior tal cual, existe la posibilidad de que el oxígeno exterior pueda reaccionar con el gas reductor y explotar. Para evitar tal riesgo, por ejemplo, es deseable inyectar fluido inerte tal como aceite fluorado en la cubierta 6 de combustible de ánodo para cubrir y enfriar el material 5 combustible de ánodo en la cubierta 6 de combustible de ánodo con el fluido inerte, y abrir después la cubierta en un espacio abierto. La cubierta de combustible de ánodo puede estar formada en un módulo y puede tener la forma de un receptáculo, una bolsa, o una caja.

Tercera realización

En la segunda realización, la parte 7 de calentamiento (particularmente, el elemento 8 de calentamiento) está separada de la parte 16 de sellado por una distancia L predeterminada para formar un espacio (región de transición de temperatura), para así mejorar la durabilidad del cuerpo de la pila 101 de combustible. Como se muestra en la FIG. 5, además de la constitución de la segunda realización, puede instalarse un material aislante térmico 26 en una pila 201 de combustible de manera que cubra el electrolito sólido 3 que se extiende desde el extremo del cátodo 2 (cerca del elemento 8 de calentamiento de la parte 7 de calentamiento) hasta la parte 16 de sellado en el otro extremo del electrolito sólido 3. En el electrolito sólido 3 de la FIG. 5, la parte correspondiente al elemento 8 de calentamiento es una región de calentamiento, la parte desde el extremo del elemento 8 de calentamiento hasta el extremo de la parte 16 de sellado es una región de transición de temperatura, y la parte correspondiente a la parte 16 de sellado es una región de sellado.

El material aislante térmico 26 está constituido por, por ejemplo, un compacto cerámico, fibra cerámica, lana de vidrio o lana de roca. En la presente realización, el elemento 8 de calentamiento se pone en una cubierta fabricada de SUS304, que es acero inoxidable basado en austenita pero, para mejorar adicionalmente la resistencia a la corrosión, puede ponerse en una cubierta de Inconel o cerámico. Además, el elemento 8 de calentamiento de la presente realización tiene un termopar de tipo vaina en el interior del mismo y, por consiguiente, la temperatura puede controlarse con precisión de una manera sencilla.

Si se proporciona el material aislante térmico 26 de manera que cubra el electrolito sólido 3 que se extiende desde las proximidades de la región de transición de temperatura a la región de sellado, la pendiente de un gradiente de temperatura en la región de transición de temperatura resulta moderada, como se muestra en la FIG. 6, y es posible mitigar suficientemente el impacto térmico aplicado al electrolito sólido 3 y evitar el agrietamiento del electrolito sólido 3.

Por consiguiente, comparada con la segunda realización, la pila 201 de combustible de acuerdo con la tercera realización puede evitar el agrietamiento del electrolito sólido 3 y mantener o mejorar el ciclo de vida de la pila de combustible, puesto que el electrolito sólido 3 que se extiende desde la parte 7 de calentamiento hasta la parte 16 de sellado está protegido con el material aislante térmico 26.

Además, como un ejemplo modificado de la tercera realización, puede disponerse un material aislante térmico 26b para cubrir todo el electrolito sólido 3, como se muestra en la FIG. 7.

Las pilas 1, 101 y 201 de combustible descritas anteriormente que incluyen la parte 7 de calentamiento dentro del electrolito sólido 3 tienen un material aislante térmico no mostrado en los dibujos en una parte correspondiente a la parte 7 de calentamiento del electrolito sólido 3, tal y como para evitar el agrietamiento del electrolito sólido 3 resultante del impacto térmico provocado por un rápido descenso de la temperatura que ocurre cuando el electrolito sólido 3 entra en contacto directo con el aire exterior. Por lo tanto, el material aislante térmico correspondiente a la parte 7 de calentamiento y no mostrado en los dibujos puede conectarse al material aislante térmico 26 que se extiende desde las cercanías de la región de transición de temperatura hasta la región de sellado para formar el material aislante térmico 26b. En esta cubierta, el material aislante térmico, no mostrado en los dibujos, y el material aislante térmico 26b tienen una constitución que permite que el oxígeno se mueva por el cátodo 2 que está en los alrededores del electrolito sólido 3. Además, en lugar de conectar el colector 23 de corriente de ánodo al tapón 18 de sellado y usando el tapón 18 de sellado como un terminal anódico, como se muestra en la FIG. 7, puede instalarse un terminal anódico 27 de forma que penetre el tapón 18 de sellado, y puede fijarse herméticamente el terminal anódico 27 al tapón 18 de sellado mediante epoxi o similares.

Si el material aislante térmico 26b está dispuesto en toda el área del electrolito sólido 3, puede reducirse el cambio de temperatura en la parte correspondiente a la parte 7 de calentamiento del electrolito sólido 3, y puede mitigarse el impacto térmico aplicado al electrolito sólido 3. Por lo tanto, puede evitarse el agrietamiento del electrolito sólido 3.

Cuarta realización

En la primera realización, el calentamiento se realiza desde el interior de la pila de combustible, aunque puede

realizarse desde el exterior de la pila de combustible.

La FIG. 8 muestra la constitución completa de una pila 301 de combustible de acuerdo con una cuarta realización, y la FIG. 9 muestra una vista en sección transversal obtenida cortando la pila 301 de combustible mostrada en la FIG. 8 a lo largo de la sección transversal B-B.

- 5 La constitución de la cuarta realización difiere de la de la primera realización, en términos de la forma y disposición del material 5 combustible de ánodo y una cubierta 6a de combustible de ánodo, la forma y disposición de una parte 7a de calentamiento, y la forma de un capuchón 12a.

10 Como se muestra en las FIGS. 8 y 9, en la cuarta realización, la parte 7a de calentamiento que tiene una forma de rosquilla está dispuesta alrededor del cátodo 2, de manera que rodea cilíndricamente el cátodo 2. Además, la cubierta 6a de combustible de ánodo cilíndrica, que incluye el material 5 combustible de ánodo, se extiende desde el capuchón 12a, y el material 5 combustible de ánodo está dispuesto en el centro del espacio 13 sellado. El capuchón 12a no tiene el orificio pasante 11 y sella el espacio 13 sellado uniéndose herméticamente al extremo del electrolito sólido 3 cilíndrico.

15 En la pila 301 de combustible de acuerdo con la cuarta realización, la parte 7a de calentamiento, que genera calor al ser suministrada con energía, calienta el cátodo 2, el electrolito sólido 3, el ánodo 4, y el material 5 combustible de ánodo que están instalados en el interior de la misma. Por lo tanto, similarmente a la primera realización, puede aumentarse la densidad de energía por unidad de volumen de la pila y, por consiguiente, la propia pila de combustible puede miniaturizarse justo igual que en la primera realización.

Quinta realización

- 20 En la primera y cuarta realizaciones, el otro extremo del electrolito sólido 3 cilíndrico, uno de cuyos extremos se ha cerrado, se sella mediante el capuchón 12 o el capuchón 12a, con lo que se forma el espacio 13 sellado en el que se sellan el ánodo 4 y el material 5 combustible de ánodo.

25 Además, en la primera y cuarta realizaciones, la pila 1 de combustible o la pila 301 de combustible (el cátodo 2, el electrolito sólido 3, el ánodo 4, y el material 5 combustible de ánodo se) se calienta(n) mediante la parte 7 de calentamiento o la parte 7a de calentamiento hasta aproximadamente 850°C a 1.000°C en el momento de generar energía. Por consiguiente, el estado sellado del espacio 13 sellado no puede mantenerse suficientemente mediante una parte de sellado que puede abrirse o cerrarse de forma sencilla.

30 En consecuencia, por ejemplo, en la primera y cuarta realizaciones, si el espacio 13 sellado se sella mediante una parte de sellado prevista durante la sustitución del material 5 combustible de ánodo, el espacio no está suficientemente sellado, por lo que se acorta la vida de la pila de combustible.

35 Se ha creado una pila 401 de combustible de acuerdo con la quinta realización como una contramedida para el medio de sellado descrito anteriormente similarmente a la segunda realización. La FIG. 10 es una vista que muestra la constitución completa de la pila 401 de combustible de acuerdo con la quinta realización. La constitución de la quinta realización difiere de la de la cuarta realización, en términos de la constitución de la parte 16 de sellado que sella el electrolito sólido 3 cilíndrico.

Como se muestra en la FIG. 10, el electrolito sólido 3 cilíndrico de la pila 401 de combustible tiene una forma larga y delgada, y la parte de un elemento 8a de calentamiento de la parte 7a de calentamiento está separada de la parte 16 de sellado en el otro extremo del electrolito sólido 3 por una distancia L suficiente para formar un espacio (región de transición de temperatura) indicado mediante líneas discontinuas de puntos.

40 Además, la parte 16 de sellado está compuesta por la junta tórica 17 y el tapón 18 de sellado fabricado de un metal, y la trayectoria 19 de suministro y la válvula 20 están instaladas en el tapón 18 de sellado. La junta tórica 17 está constituida con caucho de silicona resistente al calor o similar, y sella el espacio entre el tapón 18 de sellado y el electrolito sólido 3 cilíndrico. Para sellar suficientemente el espacio, puede usarse al mismo tiempo un adhesivo tal como pasta cerámica.

45 En el estado donde aún no se ha realizado la descarga, un gas reductor llena el espacio 13 sellado donde están presentes el ánodo 4 y el material 5 combustible de ánodo. El gas reductor se suministra a través de la trayectoria 19 de suministro que pasa a través del tapón 18 de sellado y la válvula 20 y, en el momento de la operación (descarga), la válvula se cierra para formar un espacio cerrado.

50 El gas reductor no está particularmente limitado siempre y cuando sea un gas redox, y los ejemplos del mismo incluyen hidrógeno, monóxido de carbono, monóxido de nitrógeno, y un gas mixto de estos. Mediante la reacción en el momento de la descarga, el gas reductor se oxida en el ánodo 4 y se convierte en gas de oxidación. El gas de oxidación reacciona con el material 5 combustible de ánodo, con lo que se forma gas reductor y un óxido del material combustible de ánodo. Esta reacción continúa hasta que se detiene la reacción entre el gas de oxidación y el material combustible de ánodo. El gas inyectado en el espacio sellado puede no ser un gas reductor y puede ser
55 un gas de oxidación.

En la pila 401 de combustible de acuerdo con la quinta realización, el espacio 13 sellado está sellado mediante la parte 16 de sellado compuesta de la junta tórica 17 y el tapón 18 de sellado. Puesto que la parte 16 de sellado es fácilmente desmontable, el material 5 combustible de ánodo que ha experimentado la reacción puede reemplazarse de forma sencilla.

- 5 Si la temperatura alcanza 350°C o mayor, las propiedades de sellado de la parte 16 de sellado se deterioran notablemente, por lo que es necesario mantener la temperatura de la parte 16 de sellado por debajo de 350°C.

La siguiente Tabla 1 muestra la relación entre el gradiente de temperatura desde la parte 7a de calentamiento (particularmente, el elemento 8a de calentamiento) hasta la parte 16 de sellado, la presencia o ausencia de la parte 15 de absorción de presión, y el ciclo de vida de la pila de combustible, que se obtiene a partir de la pila 401 de combustible mediante experimentos.

10 Análogamente al Ejemplo 1 descrito posteriormente, la pila 401 de combustible está constituida por un electrolito sólido que se obtiene instalando un cátodo y un ánodo en un tubo de protección de zirconia estabilizada con itria que tiene un diámetro externo de 12,7 mm, un diámetro interno de 9,5 mm, y una longitud de 300 mm. En esta pila de combustible, se instala un termopar en la superficie del electrolito sólido para medir un gradiente de temperatura de la parte 7a de calentamiento en el extremo de la parte 16 de sellado.

15 Las pilas de combustible A a D mostradas en la Tabla 1 son diferentes entre sí, en términos de la distancia L para el espacio (región de transición de temperatura) entre la parte 7a de calentamiento y la parte 16 de sellado y la presencia o ausencia de la parte 15 de absorción de presión.

[Tabla 1]

	Gradiente de temperatura	Presencia o ausencia de la parte de absorción de presión	Ciclo de vida
Pila de combustible A	200°C/cm	Ausente	20 veces
Pila de combustible B	150°C/cm	Ausente	200 veces
Pila de combustible C	100°C/cm	Ausente	500 veces
Pila de combustible D	100°C/cm	Presente	1000 veces

- 20 Mediante el calor generado por el elemento de calentamiento compuesto de cables de calentamiento eléctrico o similares, la parte 7a de calentamiento (y el elemento 8a de calentamiento) se calientan hasta aproximadamente 850°C a 1.000°C, y es necesario mantener la parte 16 de sellado a 300°C o una temperatura inferior. Por consiguiente, el gradiente de temperatura puede calcularse como de 550 a 700 (°C) / L (cm).

25 Por lo tanto, de acuerdo con la Tabla 1, cuando la parte 7 de calentamiento se mantiene a una temperatura de aproximadamente 1.000°C, la distancia L entre el elemento 8 de calentamiento y la parte 16 de sellado es preferiblemente 7,0 cm o más larga, de tal manera que el gradiente de temperatura sea de aproximadamente 100°C/cm.

30 En la quinta realización, similarmente a la segunda realización, la pila 401 de combustible incluye la parte 16 de sellado compuesta de la junta tórica 17 y el tapón 18 de sellado, como se ha descrito anteriormente. Por consiguiente, si la parte 16 de sellado se abre para retirar el material 5 combustible de ánodo, que se ha oxidado al reaccionar con el gas de oxidación, desde el espacio 13 sellado, se instala de nuevo un material 5 combustible de ánodo no utilizado en la cubierta 6 de combustible de ánodo, y se cierra la parte 16 de sellado, de manera que el material 5 combustible de ánodo oxidado puede reemplazarse con el material 5 combustible de ánodo no utilizado.

35 Cuando se desea acortar el tiempo que tarda en cargarse la pila de combustible de la presente invención, simplemente reemplazando el material 5 combustible de ánodo y suministrando gas de oxidación, puede obtenerse gas reductor nuevamente. Esto es, resulta factible la denominada carga rápida. Para facilitar la sustitución y reposición del material 5 combustible de ánodo, es preferible que la cubierta 6 de combustible de ánodo que aloja el material 5 combustible de ánodo sea, por ejemplo, un recipiente fabricado de cerámicos, una resina, o un metal que está perforado o es poroso o tiene una forma de bolsa.

40 En el momento de reemplazar el material 5 combustible de ánodo, el gas reductor, el gas de oxidación, y el material 5 combustible de ánodo sin reaccionar están presentes como una mezcla en la cubierta 6 de combustible de ánodo. Por consiguiente, cuando se usa un gas tal como hidrógeno que tiene un amplio intervalo de explosión como el gas reductor, si la cubierta 6 de combustible de ánodo se abre al exterior tal cual, existe la posibilidad de que el oxígeno exterior pueda reaccionar con el gas reductor y explotar. Para evitar tal riesgo, por ejemplo, es deseable inyectar un fluido inerte, tal como aceite fluorado, en la cubierta 6 de combustible de ánodo para cubrir y enfriar el material 5 combustible de ánodo en la cubierta 6 de combustible de ánodo con el fluido inerte, y abrir después la cubierta en un

espacio abierto.

Sexta realización

5 En la quinta realización, la parte 7a de calentamiento (particularmente, el elemento 8a de calentamiento) está separada de la parte 16 de sellado por una distancia L predeterminada para mejorar la durabilidad del cuerpo de la pila 101 de combustible. Además de la constitución de la quinta realización, similarmente a la tercera realización, puede instalarse un material 26a aislante térmico en una pila 501 de combustible como se muestra en la FIG. 11. El material 26a aislante térmico está instalado en la parte (región de transición de temperatura) del electrolito sólido 3 entre el elemento 8a de calentamiento de la parte 7a de calentamiento y la parte 16 de sellado en el otro extremo del electrolito sólido 3, que está indicado por las líneas discontinuas de puntos. Es preferible que el material 26a aislante térmico cubra también la parte del electrolito sólido 3 correspondiente a la parte 16 de sellado, como se muestra en la FIG. 11.

15 El material 26a aislante térmico está constituido, por ejemplo, por lana de vidrio o lana de roca. Si se proporciona el material 26a aislante térmico a la parte del electrolito sólido 3 entre el elemento 8a de calentamiento y la parte 16 de sellado en el otro extremo del electrolito sólido 3, puede evitarse el agrietamiento del electrolito sólido 3 provocado por impacto térmico, y la distancia L entre la parte 7a de calentamiento (particularmente, el elemento 8a de calentamiento) y la parte 16 de sellado puede acortarse más que en la quinta realización.

20 En consecuencia, comparada con la quinta realización, la pila 501 de combustible de acuerdo con la sexta realización puede evitar el agrietamiento del electrolito sólido 3, y la propia pila de combustible puede hacerse más compacta mientras se mantiene o aumenta un ciclo de vida de la pila de combustible, puesto que el electrolito sólido 3 entre la parte 7a de calentamiento y la parte 16 de sellado está protegido con el material 26a aislante térmico.

Séptima realización

25 En la primera a sexta realizaciones, un extremo del electrolito sólido 3 cilíndrico está bloqueado, el otro extremo del mismo está abierto, y el electrolito sólido 3 está sellado mediante el capuchón 12 o el capuchón 12a, o la parte 16 de sellado. Sin embargo, puede emplearse una constitución en la que ambos extremos del electrolito sólido cilíndrico estén abiertos, y cada uno de ambos extremos se cierre herméticamente mediante el capuchón 12 o el capuchón 12a, o la parte 16 de sellado.

30 Por ejemplo, como se muestra en la FIG. 12, un extremo de una pila 601 de combustible está provisto de una parte 16a de sellado que está suficientemente alejada de la parte 7a de calentamiento y sellada mediante la junta tórica 17 y un tapón 18a de sellado. Además, el otro extremo de la pila de combustible está provisto también de una parte 16 de sellado que está suficientemente alejada de la parte 7a de calentamiento y sellada mediante la junta tórica 17 y el tapón 18 de sellado. Análogamente a la tercera realización, en la parte 16 de sellado en el otro extremo de la pila de combustible, están instaladas la trayectoria 19 de suministro que penetra en el tapón 18 de sellado y la válvula 20.

35 En la pila 601 de combustible de acuerdo con la séptima realización, ambos extremos de la misma pueden estar abiertos. Por consiguiente, el material 5 combustible de ánodo que ha experimentado la reacción puede reemplazarse de una forma más sencilla.

Octava realización

Además, por ejemplo, como se muestra en la FIG. 13, puede usarse un material 21 sellante para formar el espacio 13 sellado en una pila 701 de combustible.

40 Como se muestra en la FIG. 13, la pila 701 de combustible de acuerdo con la octava realización incluye un tubo 24 cerámico poroso que tiene una forma cilíndrica hueca. Sobre la superficie del tubo 24 cerámico poroso, se disponen, en este orden, el ánodo 4 cilíndrico, el electrolito sólido 3 cilíndrico, y el cátodo 2 cilíndrico. La superficie externa del ánodo 4 está cubierta completamente con el electrolito sólido 3.

El electrolito sólido 3 tiene hermeticidad, no permitiendo que permeen el gas combustible o el aire. Además, el electrolito sólido 3 mostrado en la FIG. 13 está formado en una forma de película fina.

45 Ambos extremos del tubo 24 cerámico poroso están sellados mediante las partes 16 y 16a de sellado, compuestas de las juntas tóricas 17 y los tapones de sellado 18 y 18a fabricados de un metal. Las partes del tubo 24 cerámico poroso entre los tapones 18 y 18a de sellado y el electrolito sólido 3 están revestidas con el material 21 sellante y, por consiguiente, el espacio 13 sellado está formado dentro del tubo 24 cerámico poroso.

50 Es preferible que el material 21 sellante desempeñe también un papel de una capa aislante térmica que haga moderado al gradiente de temperatura. Si se proporciona el material 21 sellante, pueden acortarse las distancias L entre la parte 7a de calentamiento y las partes de sellado 16 y 16a, y la propia pila de combustible puede hacerse compacta.

El colector 22 de corriente de cátodo y el colector 23 de corriente de ánodo están conectados al cátodo 2 y el ánodo 4, respectivamente. Además, el colector 22 de corriente de cátodo y el colector 23 de corriente de ánodo penetran

en el material 21 sellante y están conectados al tapón 18a de sellado en un lado y el tapón 18 de sellado en el otro lado, respectivamente. Por consiguiente, los dos tapones 18 y 18a de sellado puede utilizarse como un terminal anódico y un terminal catódico de la pila de combustible.

5 En la pila 701 de combustible de acuerdo con la octava realización, la periferia del colector 23 de corriente de ánodo que penetra en el electrolito sólido 3 se mantiene en un estado hermético mediante el material 21 sellante. Por lo tanto, el estado hermético del espacio 13 sellado se mantiene de forma más fiable que en la pila 601 de combustible de la séptima realización.

10 Además, en la pila 701 de combustible de la octava realización, el electrolito sólido 3 puede formarse más finamente que en la primera a séptima realizaciones. En consecuencia, es posible mejorar la permeabilidad de iones de oxígeno y mejorar la capacidad de generación de energía de la pila de combustible.

Novena realización

La FIG. 14 es un dibujo de una pila 801 de combustible de acuerdo con la novena realización que se observa justo desde arriba, y la FIG. 15 es una vista en sección transversal de la pila 801 de combustible de acuerdo con la novena realización que se observa directamente desde un lado de la misma.

15 En las FIGS. 14 y 15, la parte de la pila de combustible está constituida por un cátodo 32, un electrolito sólido 33, un ánodo 34, el material 35 combustible de ánodo, y una cubierta 36 del ánodo. Mediante el electrolito sólido 33, se sellan una junta tórica 38, y la cubierta 39 de una pila de combustible, el ánodo 34, el material 35 combustible de ánodo, y la cubierta 36 del ánodo. Además, una parte 37a de calentamiento está instalada en la posición por encima del cátodo 32, y una parte 37b de calentamiento está instalada en la parte por debajo de la cubierta 39 de la pila de combustible, respectivamente. La cubierta 39 de la pila de combustible es una cubierta de metal compuesta de una parte de superficie inferior y una parte de superficie de pared. Una trayectoria 19 de suministro está dispuesta en la parte de superficie de pared, y una válvula 20 está dispuesta en la trayectoria 19 de suministro. A través de la válvula 20 y la trayectoria 19 de suministro, se suministra gas reductor a un espacio 40 sellado donde está presente el material 35 combustible de ánodo. Se conduce un colector 22 de corriente de cátodo fuera del cátodo 32 y se usa como un terminal catódico, y se conduce un colector 23 de corriente de ánodo fuera del ánodo 34 y se conecta a la cubierta 39 de la pila de combustible. La cubierta 39 de la pila de combustible se usa como un terminal anódico.

El funcionamiento de la pila 801 de combustible de acuerdo con la novena realización es el misma que en la primera a octava realizaciones.

Décima realización

30 La pila de combustible puede incluir una parte más de la pila de combustible en lugar de la cubierta 39 de la pila de combustible de la novena realización.

35 Como se muestra en la FIG. 16, una pila 901 de combustible de acuerdo con una décima realización incluye partes de la pila de combustible compuestas por el cátodo 32, el electrolito sólido 33, y el ánodo 34 en posiciones verticalmente simétricas. Mediante dos electrolitos sólidos 33, una cubierta 41 cilíndrica, y dos juntas tóricas 38, se forma el espacio 40 sellado. En el espacio 40 sellado, se disponen dos ánodos 34, un material 35 combustible de ánodo, y una cubierta 36 del ánodo. Además, las partes 37a y 37b de calentamiento están dispuestas, respectivamente, de manera que contienen dos cátodos 32 entre la parte superior y la parte inferior. La cubierta 41 cilíndrica está provista de una trayectoria 19 de suministro en la parte de superficie de pared, y una válvula 20 está dispuesta en la trayectoria 19 de suministro. A través de la válvula 20 y la trayectoria 19 de suministro, se suministra gas reductor al espacio 40 sellado donde está presente el material 35 de ánodo.

45 Los colectores 22 de corriente de cátodo conducen hacia fuera de los cátodos 32, respectivamente, y se usan como terminales catódicos. Los colectores 23 de corriente de ánodo conducen hacia fuera de los ánodos 34, respectivamente, y se conectan a la cubierta 41 cilíndrica, y la cubierta 41 cilíndrica se usa como terminal anódico. Por consiguiente, la pila 901 de combustible tiene una constitución en la que dos partes de la pila de combustible están conectadas entre sí en paralelo. La pila de combustible puede tener también una constitución en la que al menos uno de colectores 23 de corriente de ánodo no está conectado a la cubierta 41 cilíndrica.

El funcionamiento de la pila 901 de combustible de acuerdo con la décima realización es el mismo que en la primera a novena realizaciones.

Undécima realización

50 A diferencia de la primera a décima realizaciones, una pila 1001 de combustible de acuerdo con una undécima realización mostrada en la FIG. 17 usa, como un material 25 combustible de ánodo, una sustancia que puede obtenerse fácilmente como residuos domésticos o residuos industriales, tal como compuestos orgánicos sólidos o líquidos incluyendo plásticos, carbohidratos y trozos de fibra, chatarra general o similares, y agua. Pueden instalarse opcionalmente la parte 15 de absorción de presión y un absorbedor 28 de gas.

La FIG. 18A es una vista esquemática que muestra el funcionamiento de la pila 1001 de combustible de acuerdo con la undécima realización.

La pila 1001 de combustible incluye el cátodo 2, el electrolito sólido 3, el ánodo 4, y el material 25 combustible de ánodo. El cátodo 2, el electrolito sólido 3, y el ánodo 4 están en contacto cercano y conectados entre sí, y el ánodo 4 y el material 25 combustible de ánodo están instalados dentro del espacio 13 sellado formado por el electrolito sólido 3.

Es necesario que la pila 1001 de combustible esté constituida para descargar el dióxido de carbono que se genera en el momento de la generación de energía. Por consiguiente, como se muestra en la FIG. 17, esta pila de combustible tiene un constituyente para descargar o absorber dióxido de carbono tal como la parte 15 de absorción de presión fabricada de un fuelle, un diafragma, un globo, o similares, conectado a la trayectoria 14 de conexión, o el absorbedor 28 de gas fabricado de un compuesto alcalino, o una válvula para líquidos (tubería o similares puestos en un líquido).

Cuando el cátodo 2, el electrolito sólido 3, el ánodo 4, y el material 25 combustible de ánodo son calentados por la parte 7 de calentamiento, no mostrada en la FIG. 18A, a una temperatura por encima de 300°C (preferiblemente 850°C a 1.000°C), se carboniza un compuesto sólido orgánico haciéndolo reaccionar con vapor de agua de alta temperatura en una atmósfera libre de oxígeno y se convierte en carbono (C). Como resultado, ocurre una reacción química en la que el carbono (C) reacciona con agua (vapor de agua: H₂O) para producir monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), e hidrógeno (H₂). Simultáneamente, en la parte de la pila de combustible, ocurre una reacción de la pila de combustible en la que el oxígeno exterior (1/2 O₂) se ioniza en el cátodo 2, los iones de oxígeno (O²⁻) que se han movido desde el cátodo 2 hasta el ánodo 4 dentro del electrolito sólido 3, reaccionan con el monóxido de carbono (CO), que se genera a partir del material 25 combustible de ánodo, y se convierten en dióxido de carbono (CO₂), y el CO₂ reacciona con el hidrógeno (H₂) para producir agua (H₂O). Esta reacción de la pila de combustible es una de las reacciones que se considera que ocurren dentro de la pila 1001 de combustible, y los detalles de la misma no se han aclarado.

Cuando se usa un compuesto orgánico sólido o líquido, tal como plástico o fibra, como el material 25 combustible de ánodo, debido a la reacción de carbonización del compuesto orgánico y una reacción química que la sigue, se genera gas combustible tal como gas hidrógeno o gas monóxido de carbono y, por consiguiente, ocurre una reacción de la pila de combustible (reacción de descarga). Además, si se mezcla chatarra o similares con el material 25 combustible de ánodo, el agua es reducida por el metal debido a la temperatura enormemente aumentada, y se genera gas hidrógeno. Por lo tanto, ocurre también una reacción de la pila de combustible en esta cubierta. El agua (H₂O) generada por la reacción de la pila de combustible reacciona de nuevo con el material 25 combustible de ánodo como vapor de agua para regenerar el gas combustible. Esta reacción cíclica puede continuar a menos que el material 25 combustible de ánodo no pueda oxidarse ya más y, por lo tanto, la pila 1001 de combustible puede descargarse a menos que el material 25 combustible de ánodo no pueda oxidarse ya más.

La FIG. 18B muestra las propiedades de descarga de tal pila de combustible novedosa usando un compuesto orgánico sólido o líquido y agua como el material combustible de ánodo. En la FIG. 18B, se usan cáscaras de plátano como el material 25 combustible de ánodo. El gráfico a en la FIG. 18B muestra una curva de descarga en un ejemplo comparativo en el que no se usan cáscaras de plátano, y el gráfico b en la FIG. 18B es una curva de descarga en una cubierta en la que se usan 20 mg de cáscaras de plátano. En estos ejemplos, la pila de combustible se llena inicialmente con gas 5% hidrógeno-95% argón, y después comienza la descarga. Por consiguiente, incluso cuando no se usan las cáscaras de plátano, puede descargarse una corriente de aproximadamente 4,5 mAh, puesto que se consume el gas hidrógeno originalmente presente. Sin embargo, cuando sí hay cáscaras de plátano, puede descargarse una corriente de aproximadamente 50 mAh o mayor.

A partir del gráfico de la FIG. 18B, se considera que en la pila 1001 de combustible, (1) puede ocurrir una primera reacción en la que una sustancia orgánica sólida reacciona con gas hidrógeno en una atmósfera libre de oxígeno para producir carbono en estado sólido y vapor de agua, (2) puede ocurrir una segunda reacción en la que el carbono producido en estado sólido reacciona con vapor de agua a una alta temperatura en una atmósfera libre de oxígeno para producir monóxido de carbono, dióxido de carbono, y gas hidrógeno, y (3) puede ocurrir una reacción de generación de energía en la que el gas combustible generado de esta manera, tal como el monóxido de carbono o gas hidrógeno, reacciona con los iones de oxígeno en el ánodo para producir electrones, vapor de agua, y dióxido de carbono.

Como se ha descrito anteriormente, se entiende que, de acuerdo con la presente invención, se hace factible la generación directa de energía usando residuos domésticos.

Durante la carga, ocurre la reacción inversa en el material 25 combustible de ánodo y el ánodo 4, se consume dióxido de carbono (CO₂), y se deposita carbono (C). Puesto que el carbono (C) depositado impide una reacción química sobre la superficie del ánodo 4 al cubrir la superficie del ánodo 4, esta pila de combustible es utilizable, por lo tanto, temporalmente, como una batería secundaria, aunque es inapropiada para un uso repetitivo.

Como se ha descrito anteriormente, en la pila 1001 de combustible de acuerdo con la undécima realización, el

calentamiento se realiza desde el interior de la pila de combustible, por lo que puede aumentar la densidad de energía por unidad de volumen de la pila. Por consiguiente, puede miniaturizarse la propia pila de combustible.

Adicionalmente, la pila 1001 de combustible usa carbono para la reacción de generación de energía. Puesto que el carbono se genera por calentamiento de un compuesto orgánico con agua a una alta temperatura, si se ponen residuos y partes innecesarias de compuestos orgánicos tales como alimentos sobrantes o paja en la pila como el material 25 combustible de ánodo, es posible usarlos instantáneamente como fuentes de energía útiles sin realizar un pre-tratamiento y similares.

Duodécima realización

En la undécima realización, se ha descrito una pila 1001 de combustible. Sin embargo, puede proporcionarse una pluralidad de partes de la pila de combustible de acuerdo con la undécima realización.

La pila 1101 de combustible de acuerdo con la duodécima realización está compuesta por una unidad 1101a aislante térmica y una unidad 1101b de pila de combustible. Como se muestra en la FIG. 19, las FIGS. 19A y 19B son vistas en sección transversal de la pila 1101 de combustible que tiene múltiples partes de la pila de combustible, y la FIG. 19C es una vista en perspectiva de la misma. Como se muestra en las FIGS. 19A a 19C, la pila de combustible incluye la unidad 1101a aislante térmica y la unidad 1101b de pila de combustible.

La unidad 1101a aislante térmica es un miembro similar a una caja formado de un material 26c aislante térmico. La parte inferior del mismo está muy abierta, y la parte de superficie de pared del mismo está provista de múltiples orificios 29 para aire. La unidad 1101b de pila de combustible incluye múltiples partes 43 de la pila de combustible, y un espacio 44 sellado está dispuesto dentro de cada una de las múltiples partes 43 de la pila de combustible. El espacio 44 sellado se sella mediante una parte 45 de sellado tal que el espacio pueda abrirse y cerrarse repetidamente. En el espacio 44 sellado, están instalados una parte 46 de calentamiento de combustible y un material 25a combustible de ánodo calentada por la parte 46 de calentamiento de combustible.

Como se muestra en la FIG. 19D, la parte 43 de la pila de combustible está compuesta por el cátodo 2 cilíndrico, el electrolito sólido 3, uno de cuyos extremos está bloqueado, el ánodo 4 cilíndrico, y la parte 7 de calentamiento columnar. El colector 22 de corriente de cátodo y el colector 23 de corriente de ánodo están conectados al cátodo 2 y el ánodo 4, respectivamente y conducen hacia fuera como terminales.

Análogamente a la primera y undécima realizaciones y similares, la parte 7 de calentamiento columnar está constituida por el elemento 8 de calentamiento y la cubierta 9 del elemento de calentamiento que cubre el elemento 8 de calentamiento, e incluye los cableados 10a y 10b para suministrar energía al elemento 8 de calentamiento. La parte 7 de calentamiento está fija, de manera que se dispone en el centro de la parte 43 de la pila de combustible.

A continuación, se describirá el funcionamiento de la pila 1101 de combustible de acuerdo con la duodécima realización. La reacción de generación de energía que ocurre en cada una de las partes 43 de la pila de combustible es la misma que la reacción de generación de energía de la undécima realización mostrada en las FIGS. 18A y 18B.

La unidad 1101a aislante térmica y la unidad 1101b de pila de combustible están dispuestas como se muestra en la FIG. 19A e instaladas como se muestra en la FIG. 19B, con lo que cada una de las partes 43 de la pila de combustible está aislada del aire exterior. Se suministra oxígeno al cátodo 2 de la parte 43 de la pila de combustible desde los orificios 29 para aire.

Posteriormente, la parte 46 de calentamiento de combustible de la unidad 1101b de pila de combustible genera calor al ser suministrada con energía a través de los cableados 10a y 10b y calienta el material 25a combustible de ánodo instalado dentro del espacio 44 sellado. El compuesto orgánico como el material 25a combustible de ánodo se carboniza al ser calentado junto con agua y se convierte en carbono, y el carbono resultante reacciona con agua (vapor de agua) para generar hidrógeno y monóxido de carbono como gas reductor.

El gas reductor generado de esta manera llena el espacio 44 sellado y, de acuerdo con la presión parcial del mismo, el gas se suministra a cada una de las múltiples partes 43 de la pila de combustible. Esto es, el gas reductor se suministra uniformemente al interior de cada parte 43 de la pila de combustible, incluso aunque no se realice una regulación intencionada.

Como se muestra en las FIGS. 19B y 19C, cuando la unidad 1101a aislante térmica está instalada en la unidad 1101b de pila de combustible, se suministra energía a la parte 7 de calentamiento columnar a través del cableado 10, como se muestra en la FIG. 19D. Como resultado, se genera calor, y se calienta la parte 43 de la pila de combustible.

En la parte 43 de la pila de combustible, el gas reductor se oxida para convertirse en gas de oxidación, como se ha descrito anteriormente, con lo que se genera energía.

Si se instala un absorbedor de gas, que es una sustancia que reacciona con dióxido de carbono como gas de oxidación, en el espacio 44 sellado o la unidad 1101b de pila de combustible tiene una constitución capaz de

descargar dióxido de carbono al exterior, es posible generar energía durante un largo tiempo mientras se mantiene la presión interna del espacio 44 sellado dentro de un intervalo predeterminado.

5 Puede abrirse el espacio 44 sellado de la unidad 1101b de pila de combustible mediante la parte 45 de sellado. En este momento, puede descargarse el resto del material 25a combustible de ánodo completamente reaccionado, y puede instalarse un nuevo material 25a combustible de ánodo. Por consiguiente, la pila de combustible es utilizable repetidamente. El material 25a combustible de ánodo puede formarse en un módulo poniéndolo en una cubierta de combustible de ánodo no mostrada en el dibujo, y puede tener la forma de un receptáculo, una bolsa, o una caja.

Como la pila 1101 de combustible, si múltiples partes 43 de la pila de combustible están conectadas entre sí, en serie o en paralelo, puede constituirse una batería de alta-tensión/alta-capacidad de una manera sencilla.

10 En la primera a novena, undécima y duodécima realizaciones, se forma un hueco entre el ánodo 4 y el material 5, 25 o 25a combustible de ánodo. Sin embargo, como la décima realización, puede hacerse funcionar la pila de combustible incluso si el ánodo 4 se pone en contacto (contacto eléctrico) con el material 35 combustible de ánodo.

15 Además, en las realizaciones de la presente invención mencionadas anteriormente, puede construirse un sistema de pila de combustible conectando múltiples pilas de combustible (pilas 1 y 101 a 1101 de combustible) entre sí, en serie o en paralelo. Si se construye el sistema de pila de combustible constituido conectando múltiples pilas de combustible entre sí, en serie o en paralelo, puede constituirse una batería de alta-tensión/alta-capacidad de una manera sencilla, y es posible hacer frente a un sistema que requiere una alta tensión y una alta corriente.

Ejemplos

<Ejemplo 1>

20 (Preparación de una parte de pila de combustible)

Como Ejemplo 1, se preparó la pila 401 de combustible de acuerdo con la quinta realización mostrada en la FIG. 10.

25 Como el electrolito sólido 3, se usó un tubo de protección de zirconia estabilizada con itria que tiene un diámetro externo de 12,7 mm, un diámetro interno de 9,5 mm, y una longitud de 300 mm. Como se muestra en la FIG. 10, un extremo del tubo de protección de zirconia estabilizada con itria está bloqueado. En el interior del tubo de protección, un área distante 50 mm de la punta del tubo protector se revistió con tinta de plata como el ánodo 4. Además, en el exterior del tubo de protección, un área distante 50 mm de la punta del tubo protector se revistió con tinta de maganita de lantano y estroncio (LSM) como el cátodo 2. Posteriormente, el cátodo 2 y el ánodo 4 se conectaron a hilos 22 y 23 de plata, respectivamente, usando pasta de plata. En la parte basal (una parte abierta que es el otro extremo) del tubo de protección, se montó un casquillo 18 de acero inoxidable para vacío equipado con la junta tórica 17 (Ultra-Torr fabricado por Swagelok Company). Se conectó un hilo de plata para conectar al ánodo, al interior del casquillo 18 de acero inoxidable para vacío equipado con la junta tórica 17 usando pasta de plata para usar el casquillo 18 para vacío como un terminal anódico.

30 (Preparación del material combustible de ánodo)

35 Se mezclaron 110 partes en peso de polvo de Fe_2O_3 (fabricado por Sigma-Aldrich Co. LLC.) que tiene un tamaño de partícula de 50 nm con 300 partes en peso de etanol para preparar una suspensión. La suspensión se puso en un vaso de precipitados, y se añadieron a la misma 3,81 partes en peso de tetraetil ortosilicato (fabricado por Sigma-Aldrich Co. LLC.) con agitación de la suspensión. La mezcla se calentó para evaporar el etanol, y el polvo residual se calcinó durante 2 horas a 200°C para obtener polvo de Fe_2O_3 revestido con 1% en peso de dióxido de silicio, obteniendo de esta manera el material 5 combustible de ánodo.

40 (Preparación de la pila de combustible)

45 Se envolvieron 10 mg del material combustible de ánodo en fibra cerámica (cubierta 6 de combustible de ánodo) y se insertaron en el tubo de protección de zirconia estabilizada con itria como el electrolito sólido 3. Posteriormente, las válvulas 19 y 20 de aguja (fabricadas por Swagelok Company) se montaron en la punta del casquillo 18 de acero inoxidable para vacío equipado con la junta tórica 17. Se montó un tubo de vinilo en la punta de las válvulas 19 y 20 de aguja, y el otro extremo del tubo de vinilo se conectó a un cilindro que contenía gas mixto de 5% hidrógeno y 95% nitrógeno. En este momento, queda un pequeño hueco entre las válvulas 19 y 20 de aguja y el tubo de vinilo para usar el gas como un orificio de escape del gas mixto. El área que empieza en la punta del tubo 3 de protección de zirconia estabilizada con itria hasta una parte distante 100 mm de la punta, se instaló en un horno tubular, y el horno tubular se calentó y mantuvo a 850°C. Como resultado de medir la temperatura del tubo de protección 3 usando un termopar, la temperatura era de 850°C en la punta del tubo de protección, 800°C en una parte distante 100 mm de la punta, 300°C en una parte distante 200 mm de la punta, y 150°C en una parte distante aproximadamente 300 mm de la punta (parte de conexión del casquillo 18 para vacío). La válvula del cilindro que contiene gas mixto de 5% hidrógeno y 95% nitrógeno y las válvulas 19 y 20 de aguja se abrieron para suministrar el gas mixto al tubo de protección 3 durante 10 horas, y después las válvulas 19 y 20 de aguja se cerraron para formar el interior del tubo de protección 3 en el espacio 13 sellado.

55

(Ensayo de carga y descarga)

Al estar conectada a un aparato de carga-descarga, la pila 401 de combustible se descargó a una corriente constante de 2 mA y una tensión de corte de 0,6 V. Se midió que la capacidad inicial de la pila de combustible era de 7,78 mAh. Después, se llevó a cabo un ensayo de carga y descarga en las siguientes condiciones.

5 (Ensayo de carga y descarga)

Carga: una corriente constante de 4 mA, una tensión de corte de 1,25V

Descarga: una corriente constante de 4 mA, una tensión de corte de 0,65 V

Durante el ensayo, en cada 21^{er} ciclo, se realizó la carga y descarga en las siguientes condiciones para evaluar una tasa de mantenimiento de la capacidad en comparación con la capacidad inicial.

10 (Ensayo para medir la tasa de mantenimiento de la capacidad)

Carga: una corriente constante de 2 mA, una tensión de corte de 1,25 V

Descarga: una corriente constante de 2 mA, una tensión de corte de 0,6 V

15 La FIG. 20 muestra la tasa de mantenimiento de la capacidad en cada 21^{er} ciclo. Incluso después de 120 ciclos, para los que habían transcurrido aproximadamente 2 semanas desde el comienzo del ensayo, no se observó una disminución en la capacidad, y pudo repetirse la carga y descarga.

Hasta aquí, se ha descrito en detalle la pila de combustible de la presente invención basándose en la primera a duodécima realizaciones y en el Ejemplo 1, aunque la presente invención no está limitada a esto, y puede mejorarse o modificarse de diversas formas sin alejarse de la esencia de la presente invención.

20

REIVINDICACIONES

1. Una pila de combustible que comprende:

un electrolito sólido hermético que conduce iones de oxígeno;

5 un ánodo que está formado sobre una superficie del electrolito sólido y oxida un gas reductor en un gas de oxidación cuando se descarga;

un cátodo que está formado sobre otra superficie del electrolito sólido y reduce el oxígeno en iones de oxígeno cuando se descarga;

un material combustible de ánodo que genera el gas reductor y se convierte él mismo en un óxido al reaccionar con el gas de oxidación;

10 una parte de calentamiento para calentar y mantener al menos una parte del electrolito sólido a una temperatura igual a o mayor que un nivel predeterminado; y

al menos una de las partes de sellado que están instaladas en el electrolito sólido, forma un espacio sellado que sella el ánodo y el material combustible de ánodo junto con el electrolito sólido,

15 en donde un elemento de calentamiento de la parte de calentamiento está separado de la parte de sellado por una distancia L y la parte de sellado se mantiene a una temperatura igual a o menor que 300°C.

2. La pila de combustible según la reivindicación 1,

20 en donde cuando el espacio sellado se sella usando caucho resistente al calor, o una junta fabricada de una sustancia orgánica, entre el electrolito sólido y la parte de sellado, y se hace funcionar la pila de combustible, se mantiene una tasa de fuga de helio del espacio sellado durante el funcionamiento de la pila de combustible a 1×10^{-2} Pa m³/s o una tasa inferior.

3. La pila de combustible según la reivindicación 1 ó 2,

en donde un elemento de calentamiento de la parte de calentamiento está separado de la parte de sellado por una distancia L tal que la temperatura de la parte de sellado resulta ser igual a o menor que 300°C.

4. La pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3,

25 en donde el electrolito sólido es cilíndrico,

el cátodo está formado en una forma cilíndrica a lo largo de la superficie externa del electrolito sólido cilíndrico,

el ánodo está formado en una forma cilíndrica a lo largo de la superficie interna del electrolito sólido,

el material combustible de ánodo es cilíndrico y está dispuesto dentro del ánodo,

30 la parte de calentamiento es columnar y está dispuesta dentro del material combustible de ánodo cilíndrico,

el electrolito sólido cilíndrico aloja dentro del mismo, el ánodo cilíndrico, el material combustible de ánodo cilíndrico, y la parte de calentamiento columnar dispuesta dentro del material combustible de ánodo cilíndrico, un extremo del electrolito sólido cilíndrico está bloqueado, y otro extremo del electrolito sólido cilíndrico está sellado mediante la parte de sellado que es penetrada por la parte de calentamiento columnar y está en contacto cercano con la superficie externa de la parte de calentamiento columnar.

35

5. La pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3,

en donde el electrolito sólido es cilíndrico,

el cátodo está formado en una forma cilíndrica a lo largo de la superficie externa del electrolito sólido cilíndrico,

40 el ánodo está formado en una forma cilíndrica a lo largo de la superficie interna del electrolito sólido,

el material combustible de ánodo es cilíndrico y está dispuesto dentro del ánodo,

la parte de calentamiento es cilíndrica y está dispuesta fuera del cátodo,

el electrolito sólido cilíndrico aloja dentro del mismo el ánodo cilíndrico, y el material combustible de ánodo cilíndrico, un extremo del electrolito sólido cilíndrico está bloqueado, y otro extremo del electrolito sólido cilíndrico está sellado mediante la parte de sellado.

45

ES 2 634 062 T3

6. La pila de combustible según la reivindicación 4 ó 5,
en donde la parte de sellado incluye un tapón de sellado que está conectado a un extremo del electrolito sólido cilíndrico mediante una de cobresoldadura, soldadura láser, soldadura TIG, estañosoldadura, soldadura ultrasónica, sellado de juntas, y sellado de junta tórica, o mediante una combinación de estas.
- 5 7. La pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,
en donde la parte de sellado puede separarse repetidamente del electrolito sólido.
8. La pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,
en donde el gas reductor es hidrógeno, monóxido de carbono, monóxido de nitrógeno, o un gas mixto de estos.
9. La pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,
10 en donde el material combustible de ánodo comprende partículas de hierro o polvo de hierro y un material con memoria de forma que comprende un material resistente a la sinterización seleccionado entre óxido de aluminio, dióxido de silicio, óxido de magnesio, óxido de zirconio y una mezcla de estos,
al menos una parte de la superficie del material combustible de ánodo está cubierta con el material con memoria de forma, y
15 una proporción de una masa del material con memoria de forma basada en el material combustible de ánodo es de 0,1% a 5%.
10. La pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9,
en donde el ánodo reduce el gas de oxidación en el gas reductor cuando se carga,
el cátodo oxida los iones de oxígeno en oxígeno cuando se carga, y
20 el óxido del material combustible de ánodo genera el gas de oxidación y se convierte él mismo en el material combustible de ánodo al reaccionar de forma reversible con el gas reductor.
11. La pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10,
en donde el material combustible de ánodo es al menos una clase de sustancia seleccionada de un grupo que consiste en litio, sodio, magnesio, calcio, aluminio, silicio, cinc, hierro, plomo, estaño, níquel, carbono, y una sustancia que contiene al menos una o más clases de elementos entre los anteriores como un componente principal.
25
12. La pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11,
en donde el electrolito sólido es uno de un óxido que tiene una estructura de fluorita, un óxido que tiene una estructura de perovskita, y un óxido que tiene una estructura de apatita, o una combinación de estos.
- 30 13. La pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11,
en donde el electrolito sólido es uno de zirconia estabilizada con itria, un óxido de cerio-gadolinio, un compuesto BIMEVOX representado por $\text{Bi}_2\text{M}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{5,5-3x/2-\delta}$ (M es un metal de transición), galato de lantano, cerato de bario, y $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$, o una combinación de estos.
14. La pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13,
35 en donde el material combustible de ánodo es un módulo que tiene una forma de un receptáculo, una bolsa, o una caja y es desmontable, acoplable, y reemplazable.
15. La pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14,
en donde el material combustible de ánodo no está eléctricamente en contacto con el ánodo.
16. La pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14,
40 en donde el material combustible de ánodo sí está eléctricamente en contacto con el ánodo.
17. La pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16,
en donde el espacio sellado incluye una parte de absorción de presión compuesta de un fuelle y/o un absorbedor de gas para mantener la presión interna dentro de un intervalo predeterminado.

18. Un sistema de pila de combustible que comprende una pluralidad de pilas de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 que están conectadas entre sí en serie o en paralelo.

19. El sistema de pila de combustible según la reivindicación 18, que además comprende un material combustible de ánodo usado en común.

FIG.1

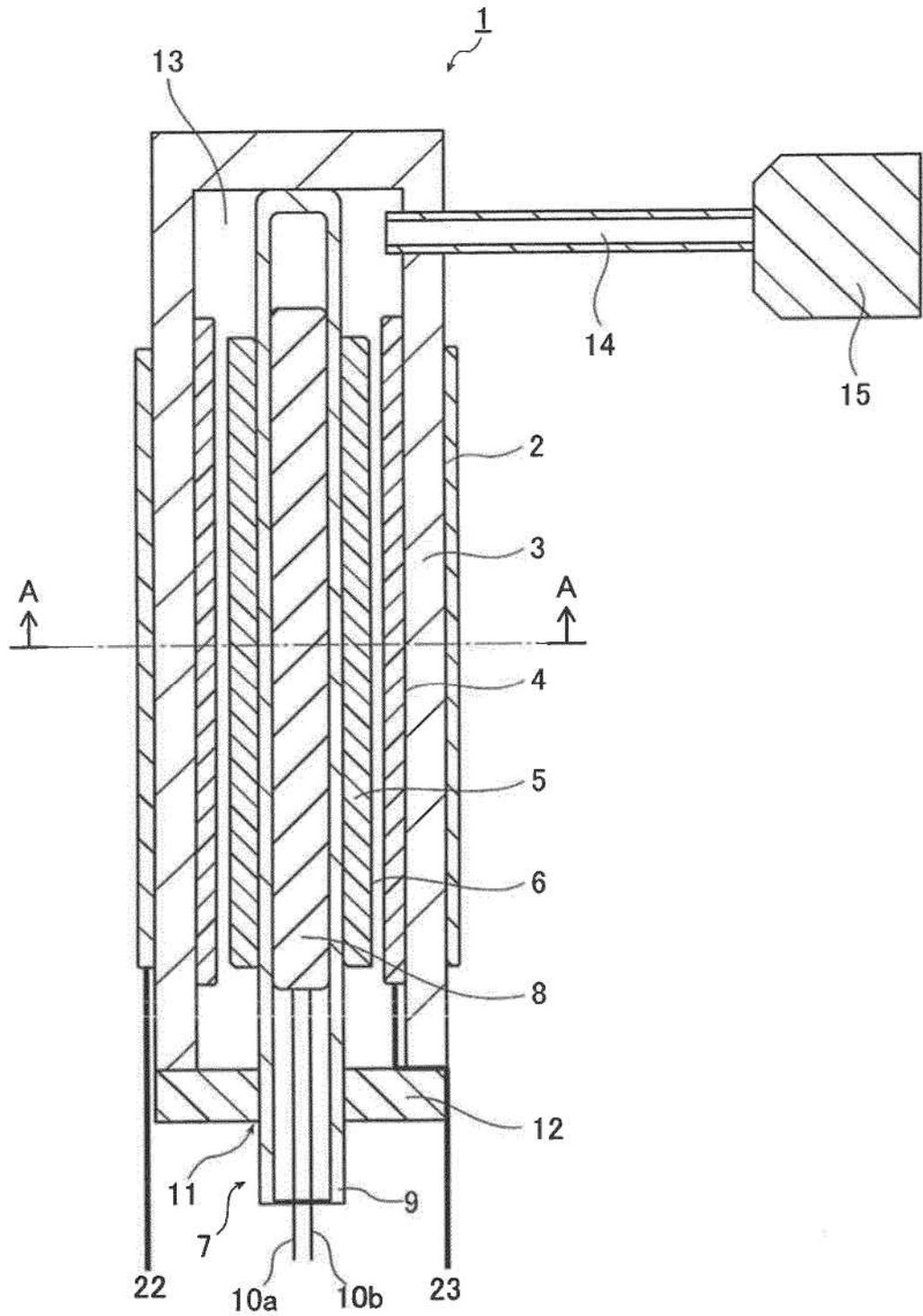


FIG.2

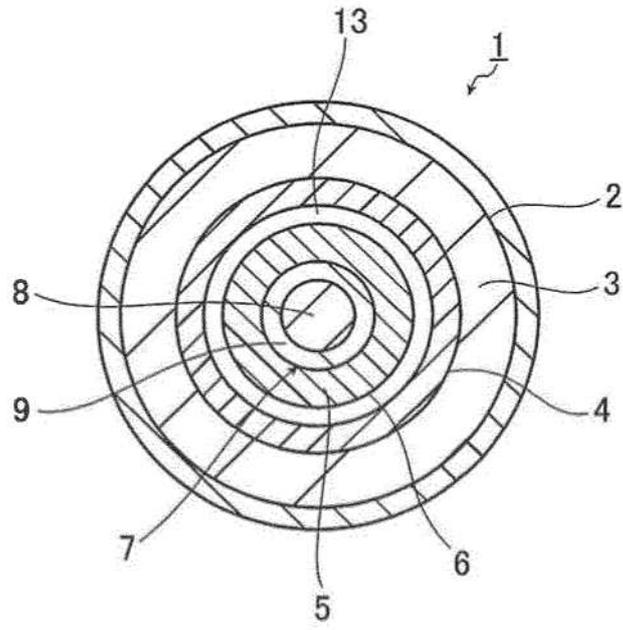


FIG.3

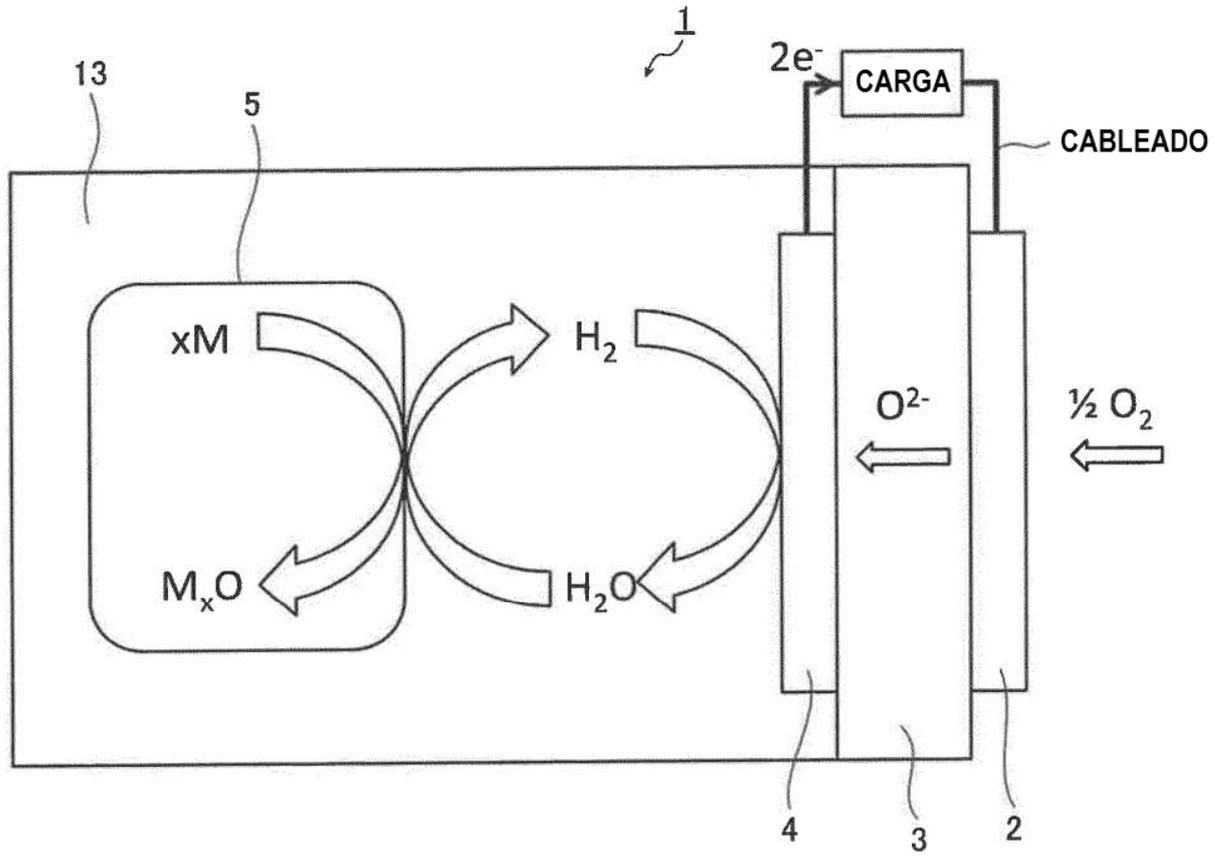


FIG.4

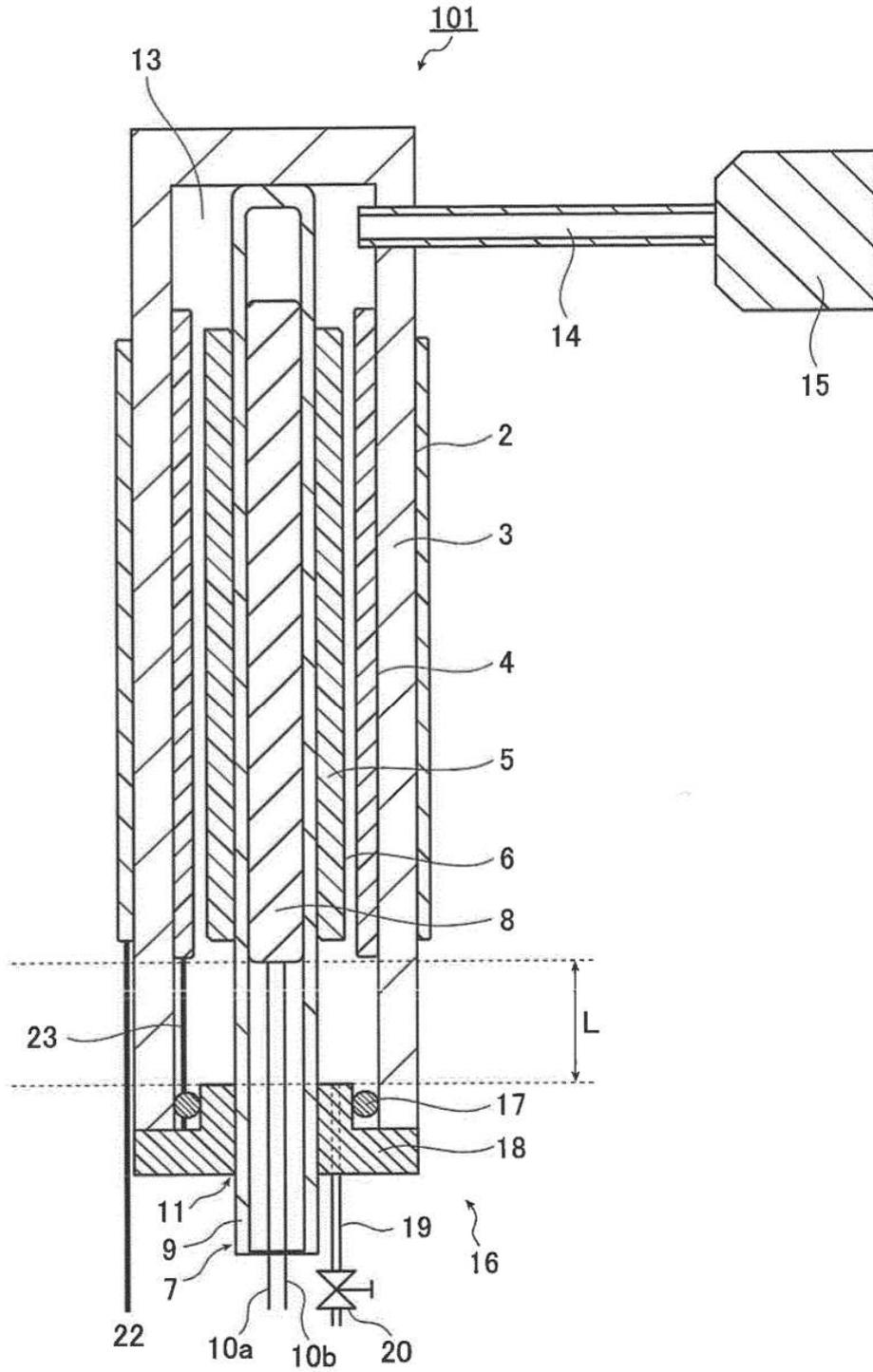


FIG.5

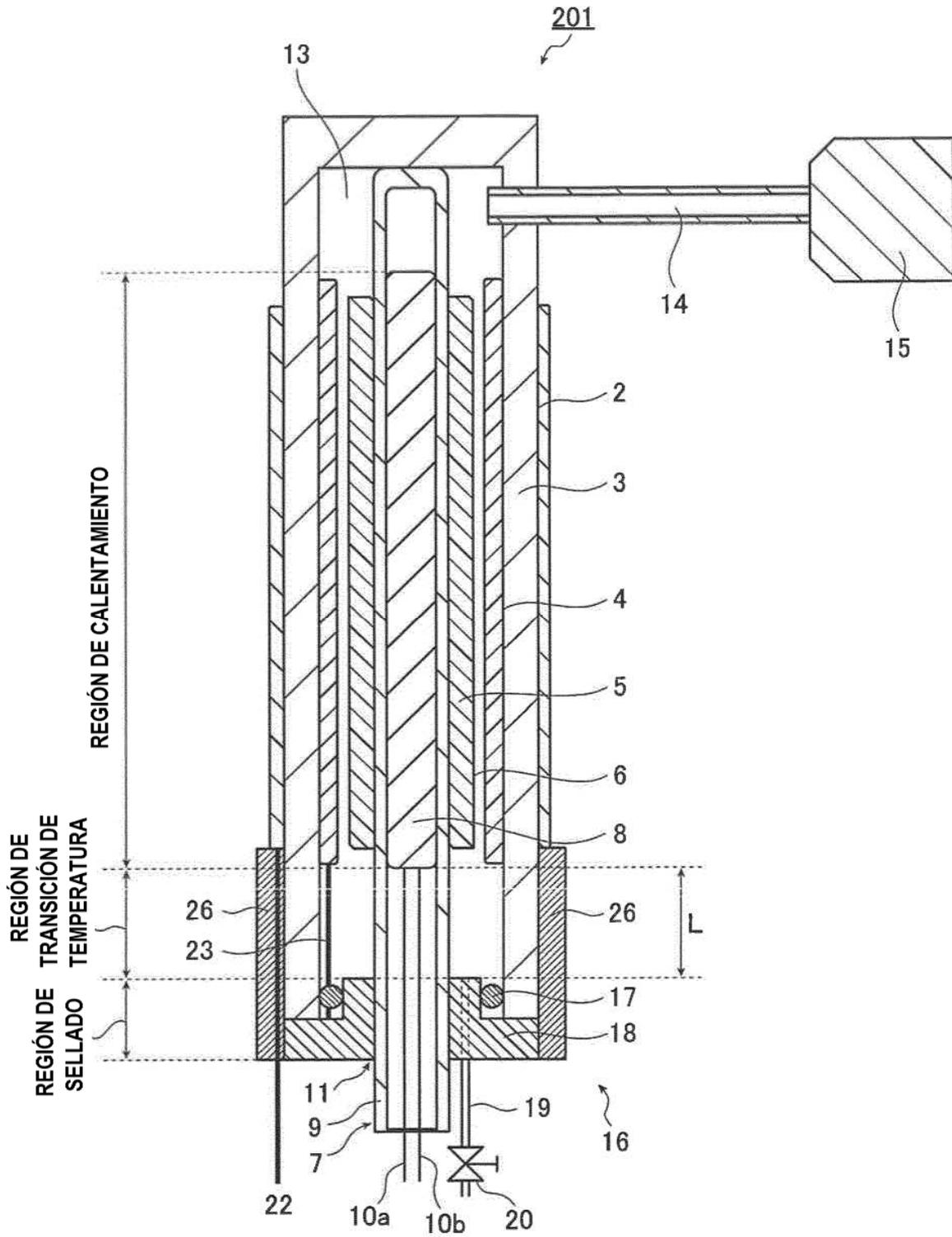


FIG.6

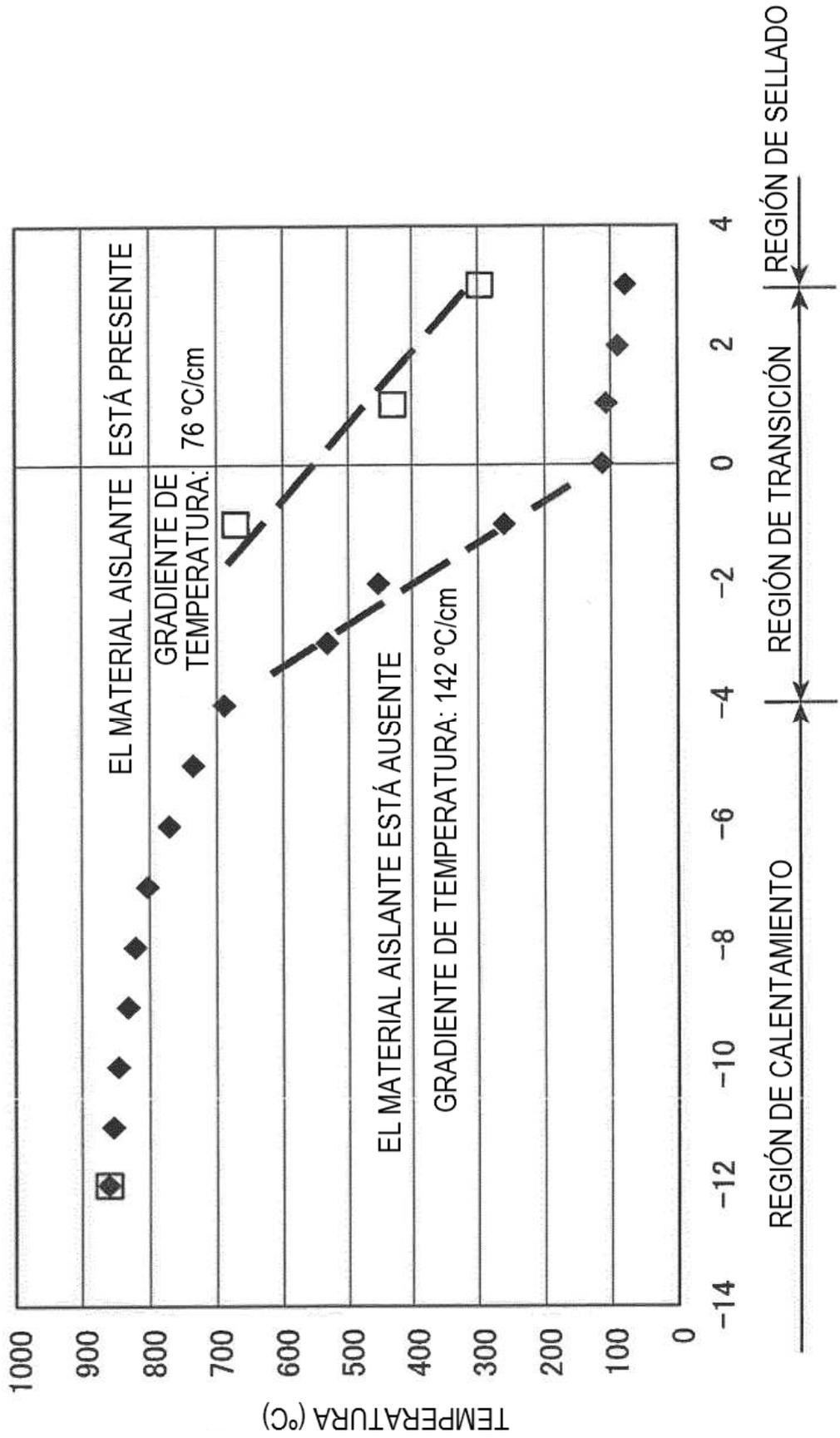


FIG.7

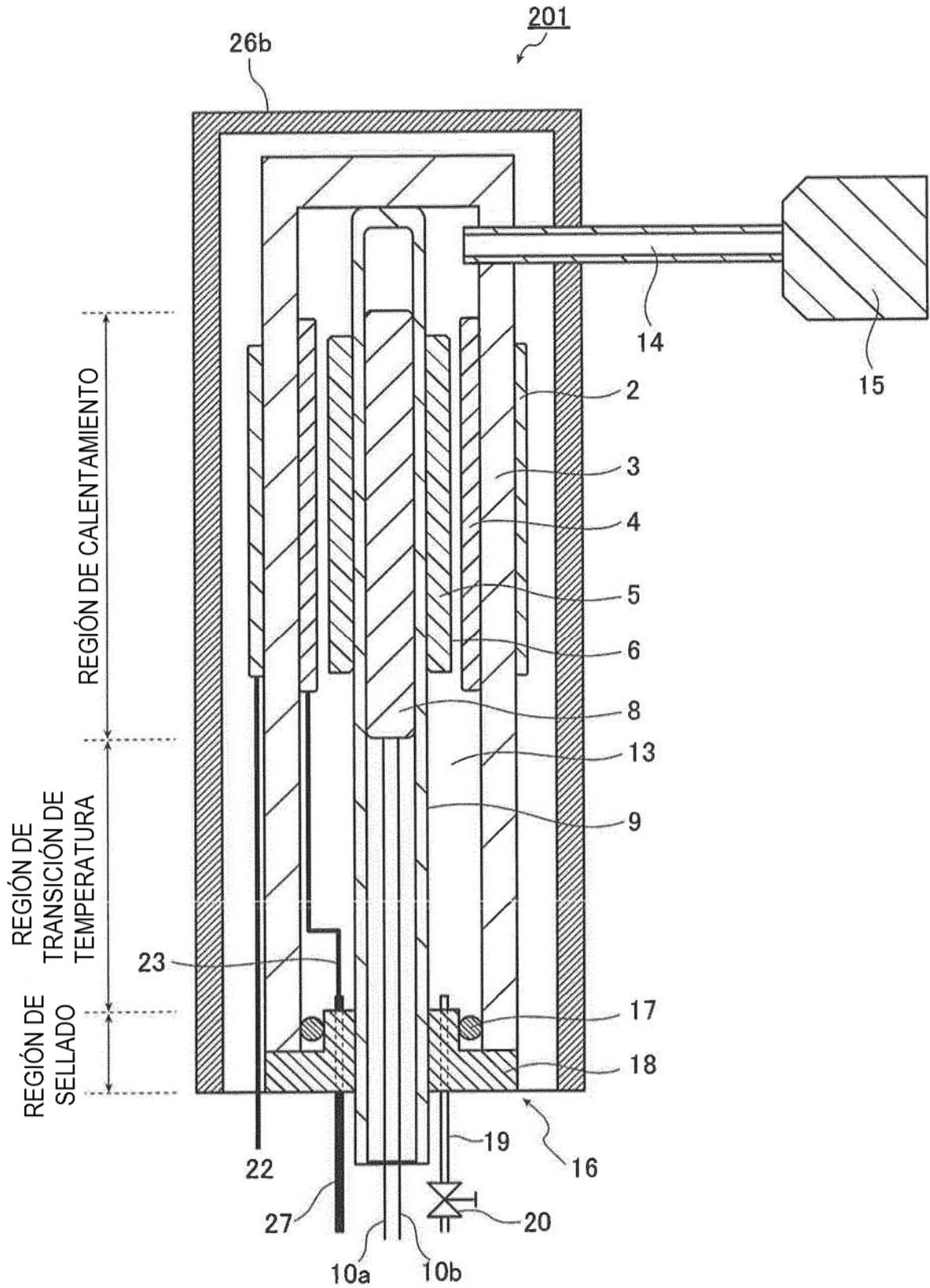


FIG.8

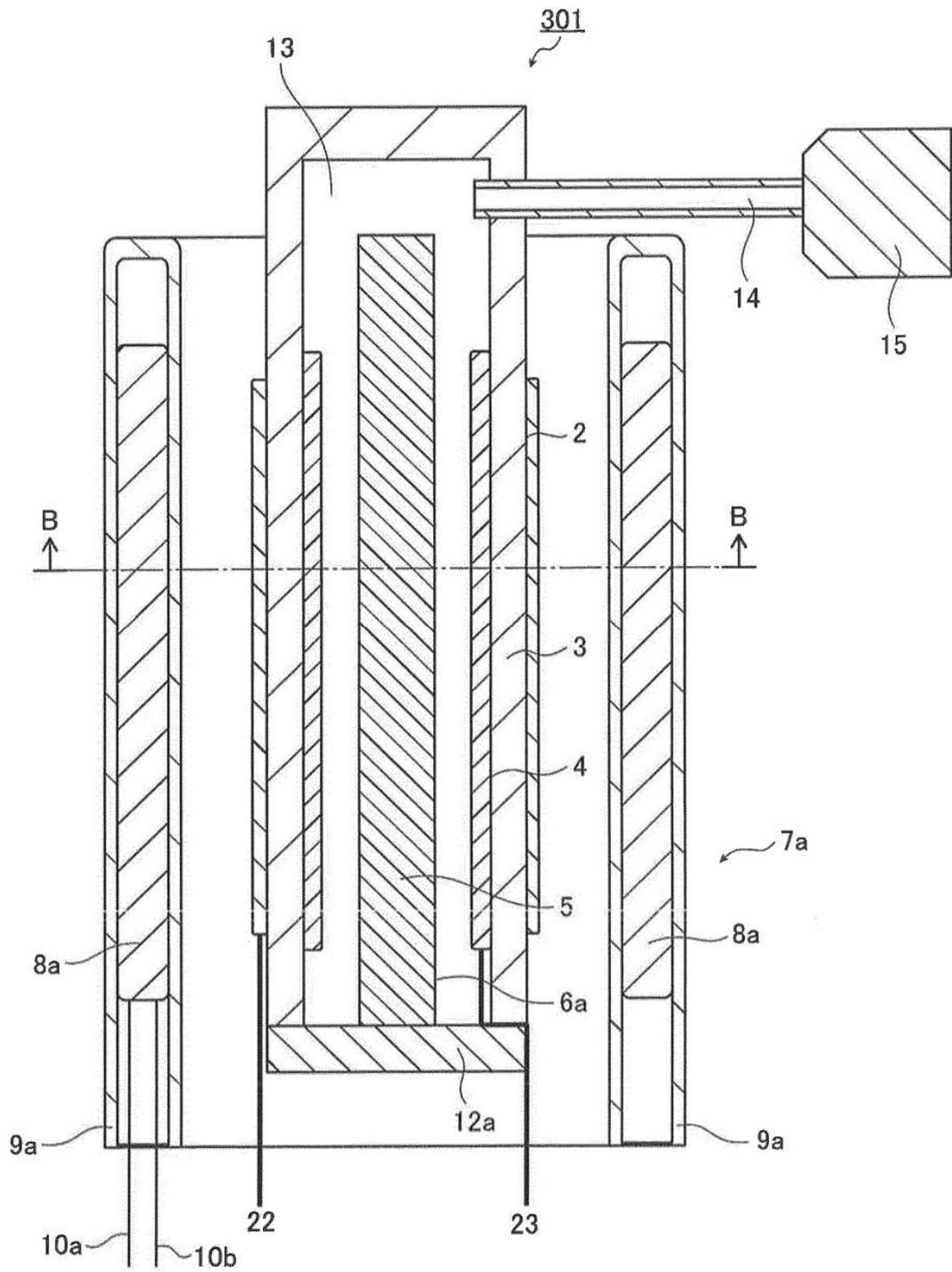


FIG.9

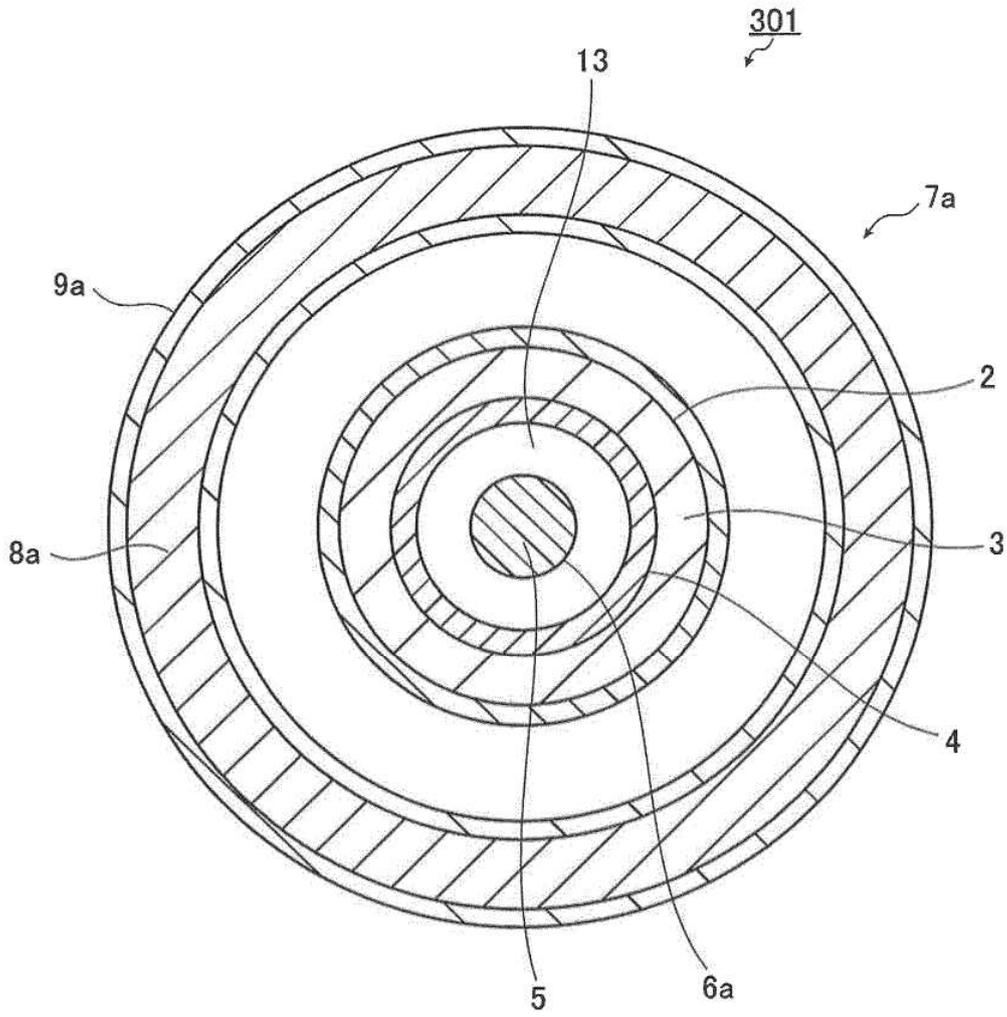


FIG.10

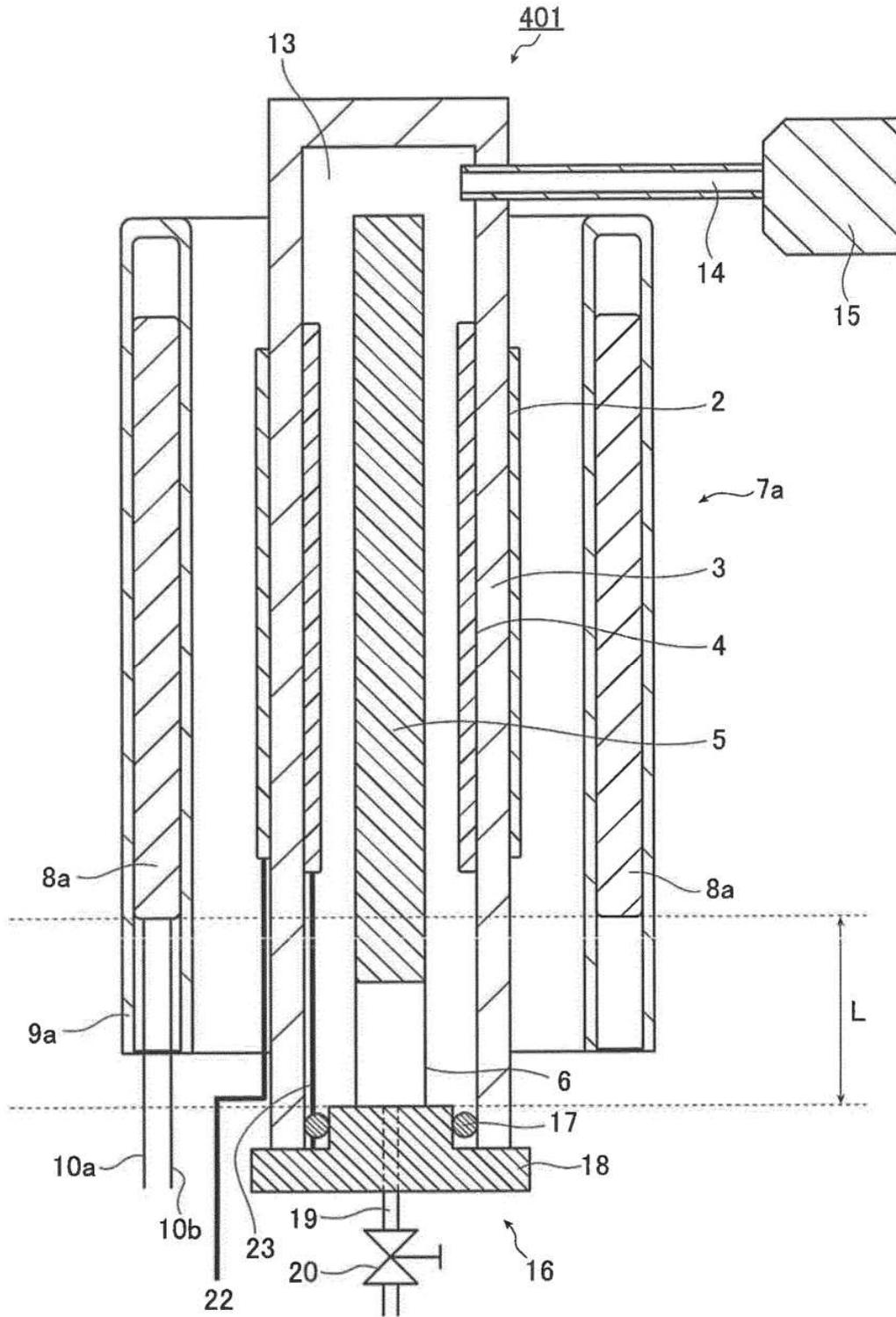


FIG.11

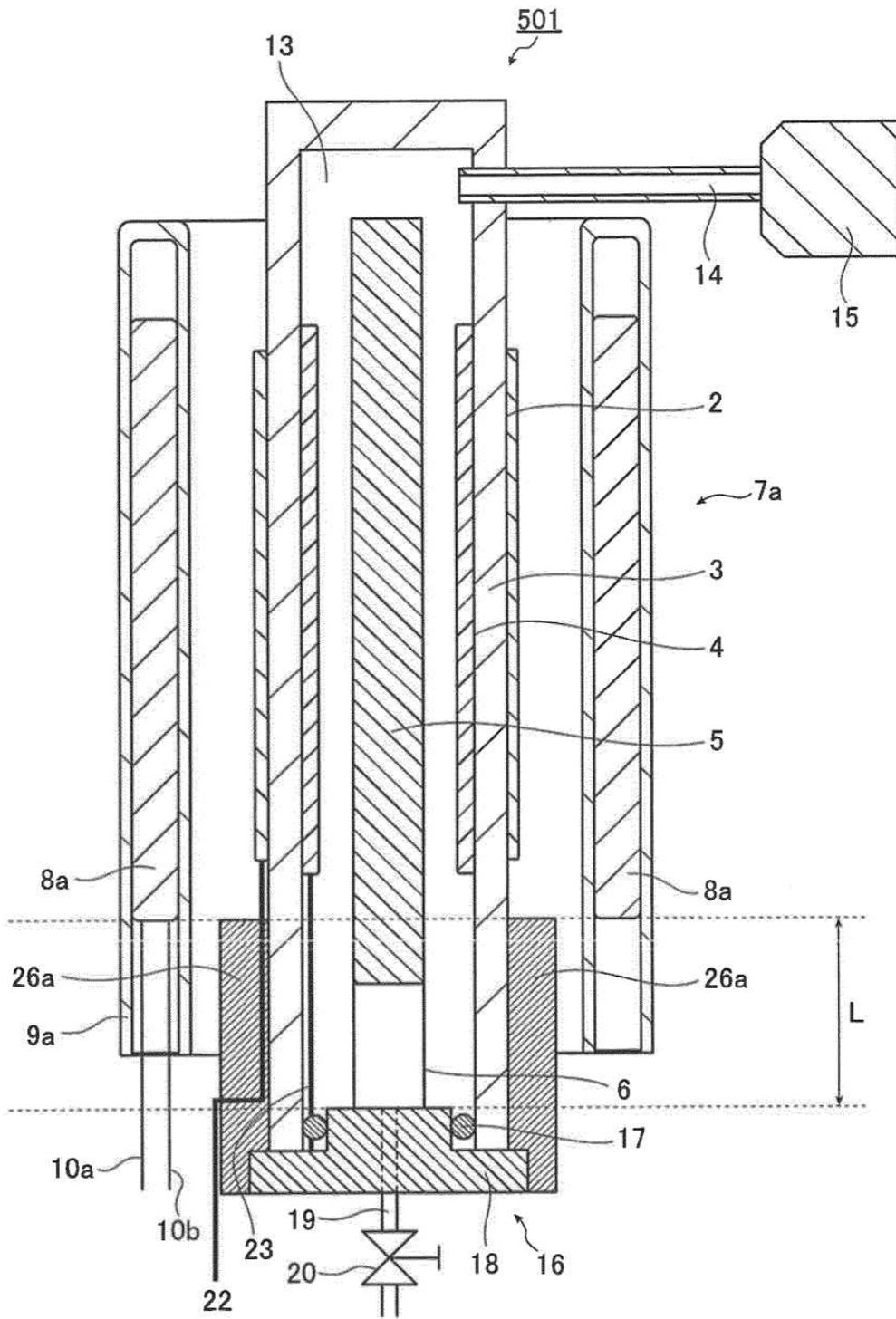


FIG.12

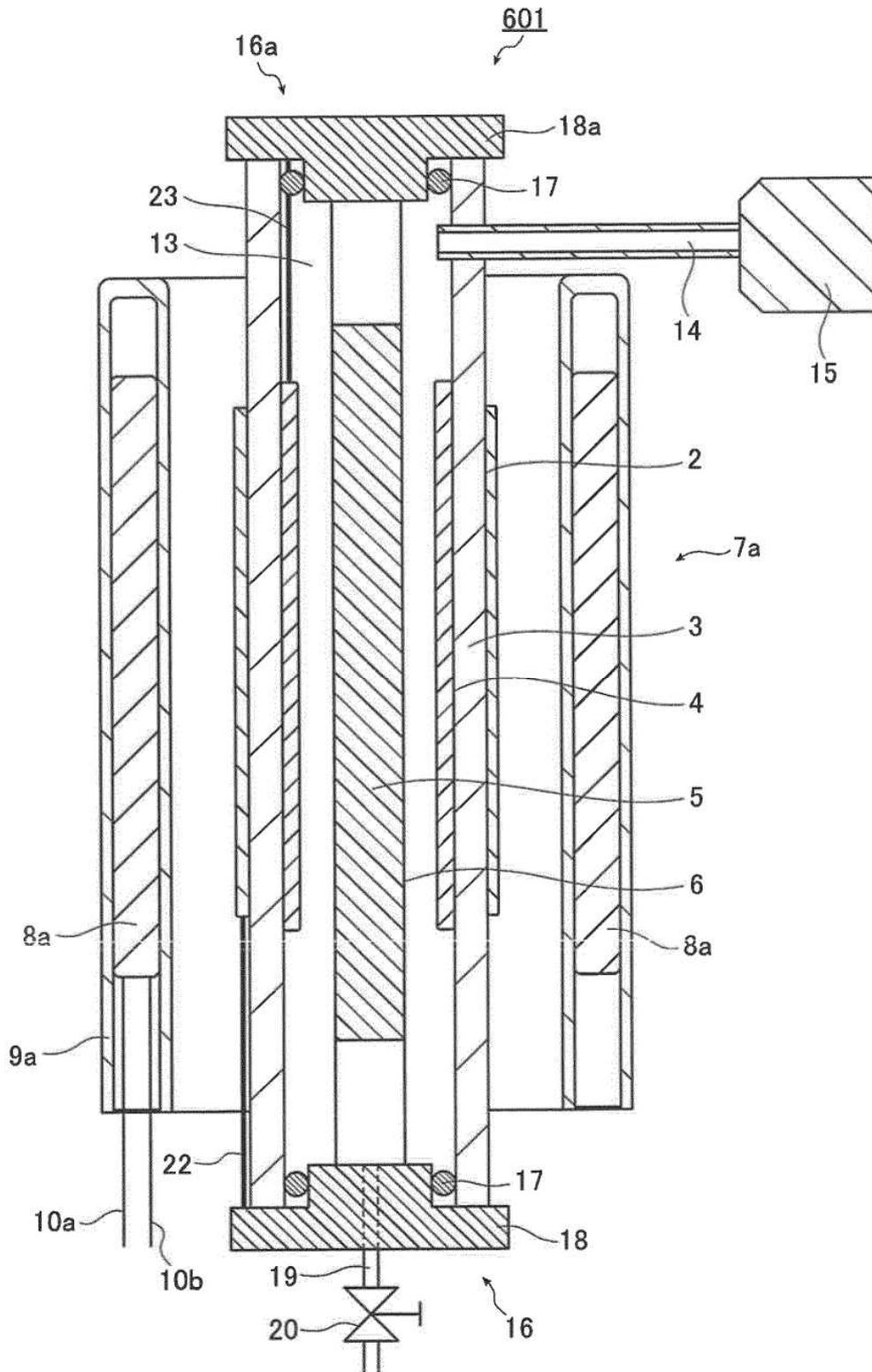


FIG.13

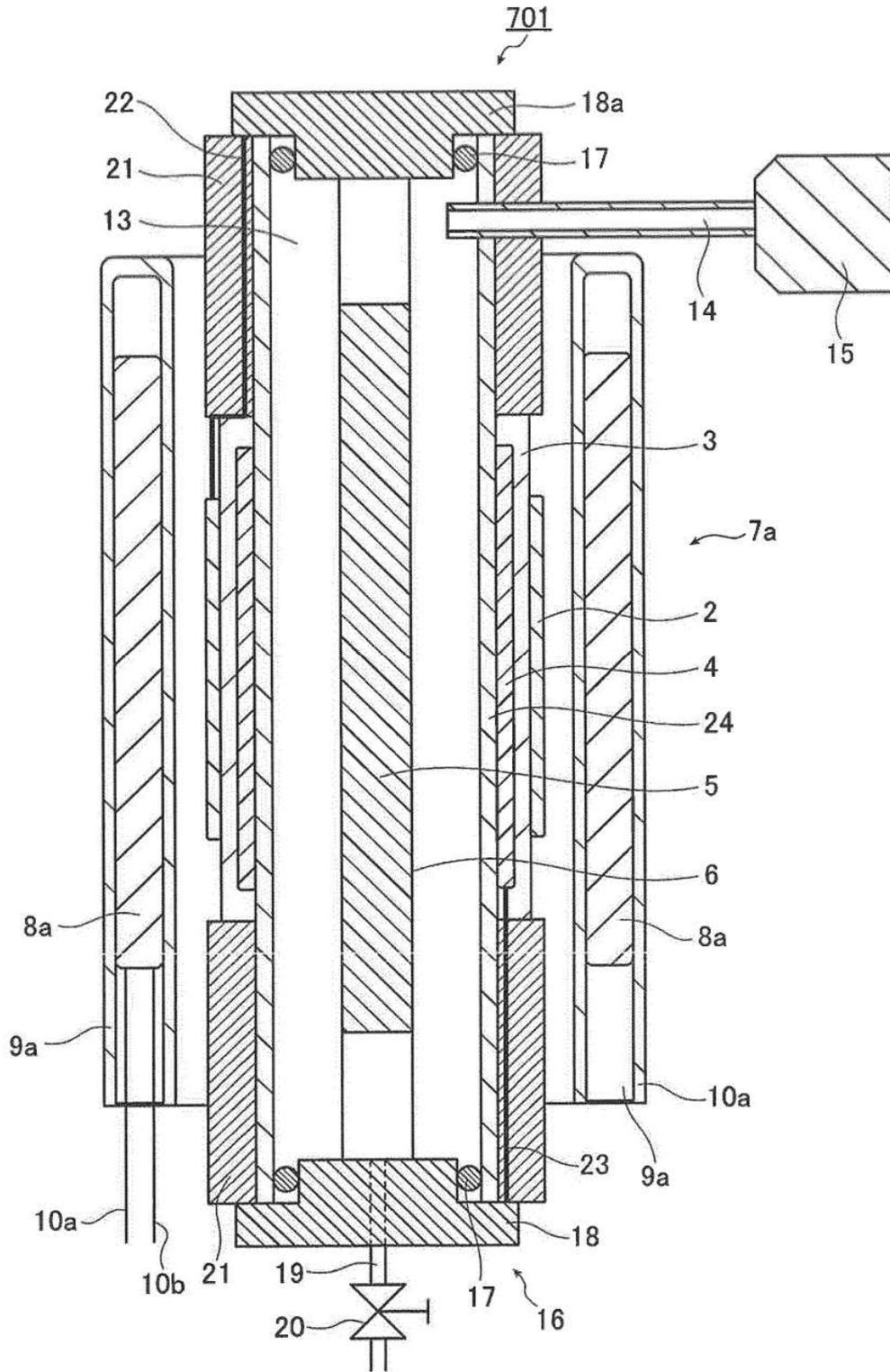


FIG.14

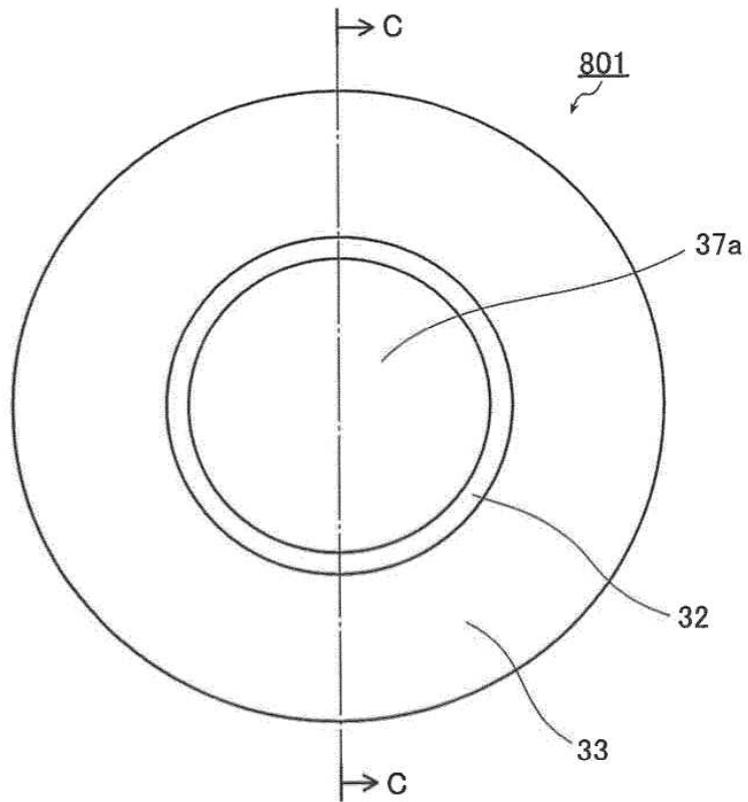


FIG.15

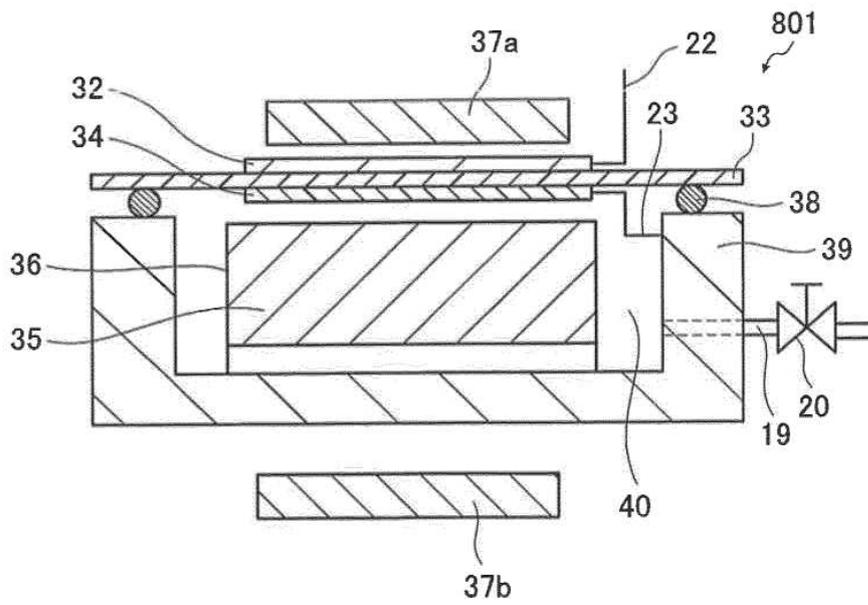


FIG.16

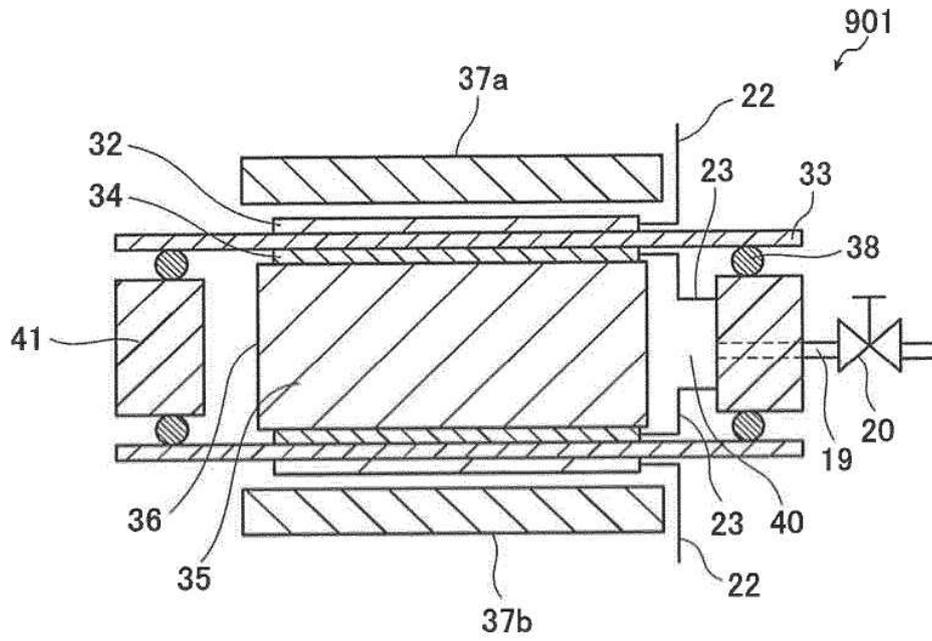


FIG.17

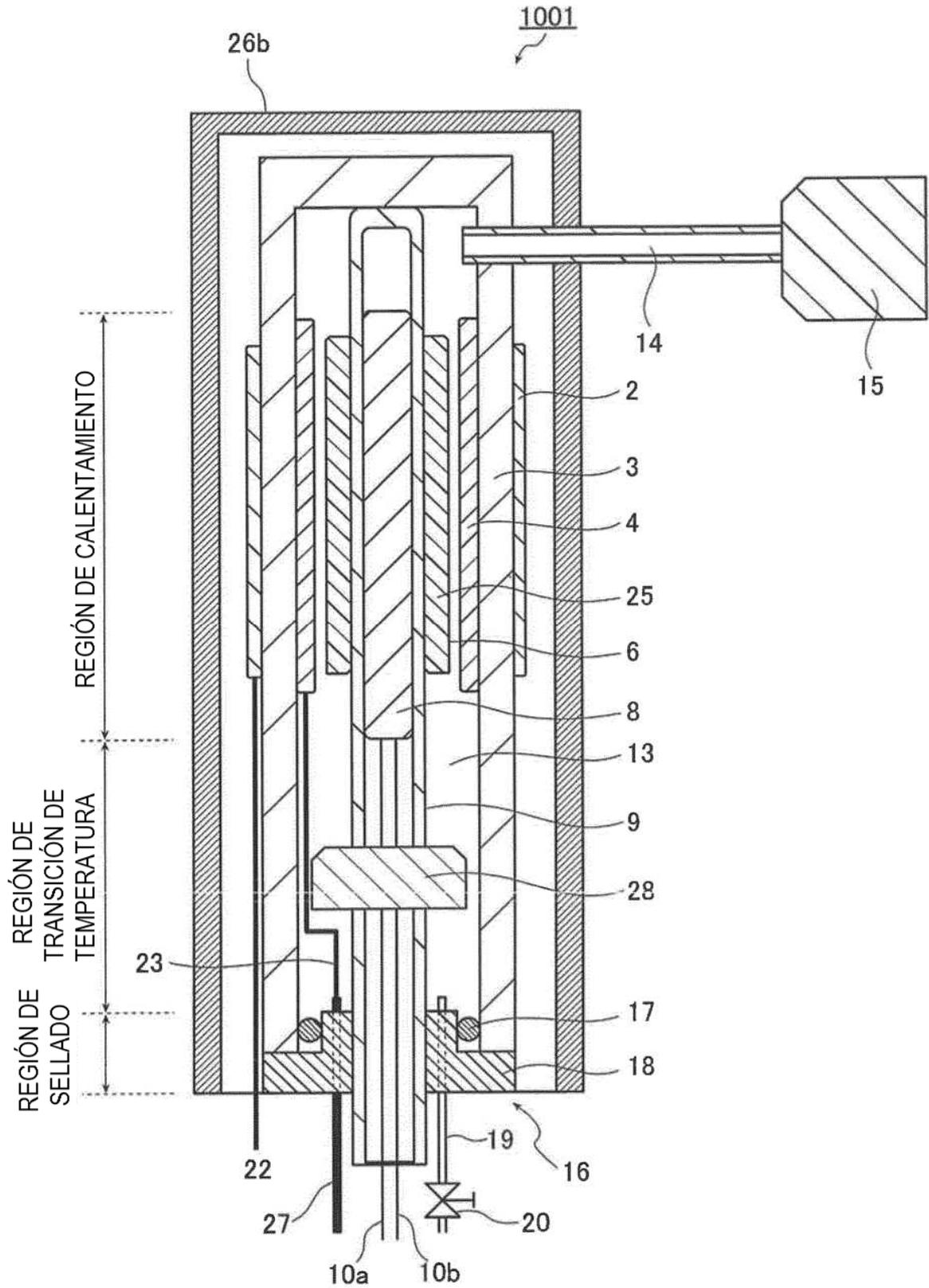


FIG.18A

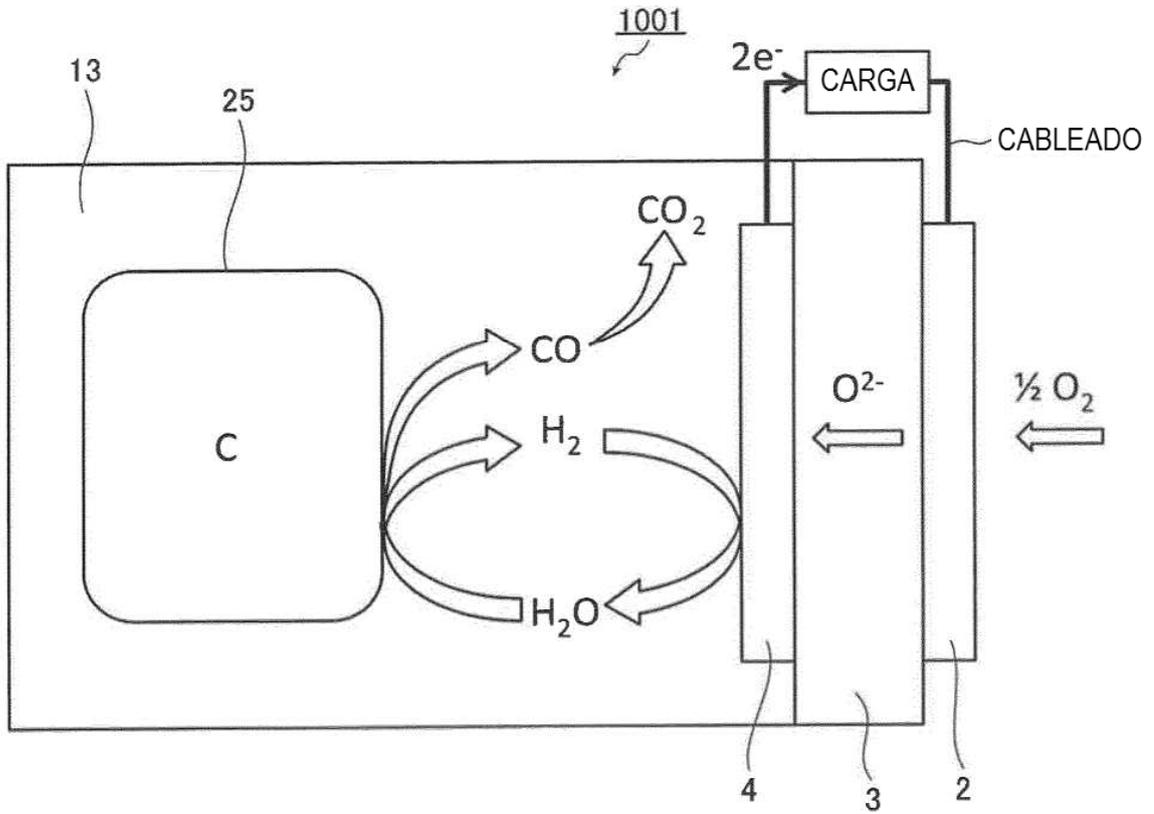
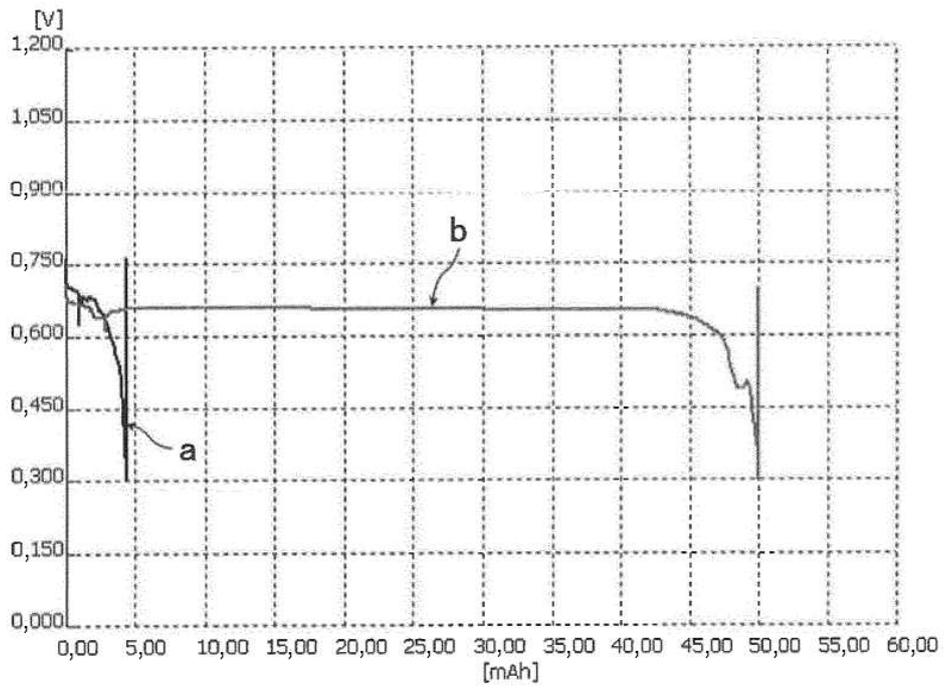


FIG.18B



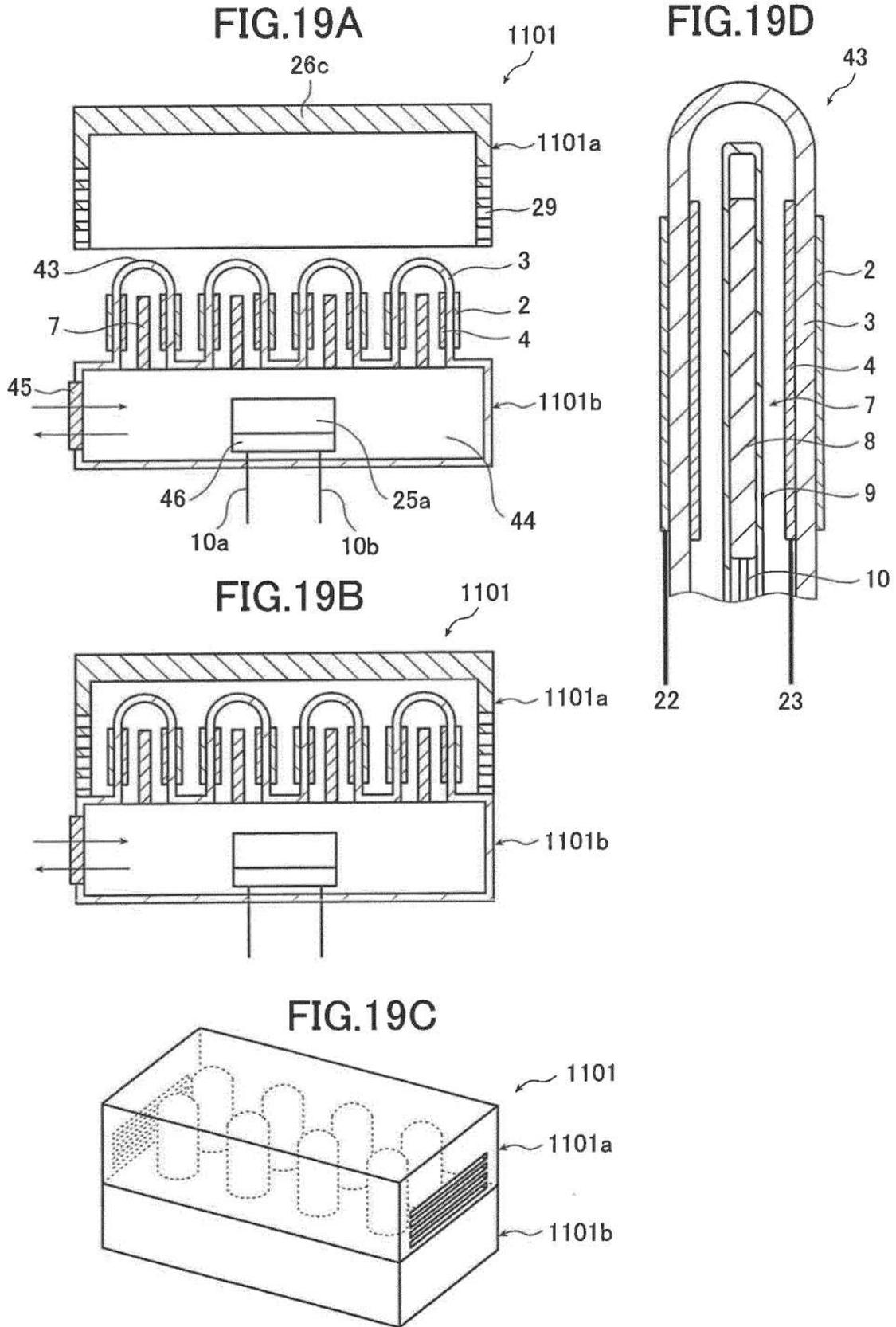


FIG.20

