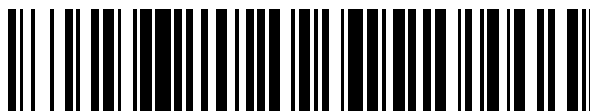


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 652 540**

51 Int. Cl.:

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 8/124 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2014 PCT/US2014/022059**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014 WO14150060**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2014 E 14712168 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 2973807**

54 Título: **Composición para ánodo en celda de combustible**

30 Prioridad:

15.03.2013 US 201313837068

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

05.02.2018

73 Titular/es:

**LG FUEL CELL SYSTEMS INC. (100.0%)
6065 Strip Avenue, NW
North Canton, OH 44720, US**

72 Inventor/es:

**GOETTLER, RICHARD W.;
LEE, SHUNG-IK y
LIU, ZHIEN**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 652 540 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

Composición para ánodo en celda de combustible

5 Esta invención se realizó con apoyo del Gobierno en virtud del Acuerdo de Asistencia No. DE-FE0000303 otorgado por el Departamento de Energía. El Gobierno tiene ciertos derechos en esta invención.

Campo técnico

10 La divulgación se refiere en general a las celdas de combustible, tales como celdas de combustible de óxido sólido.

Antecedentes

15 Las celdas de combustible, sistemas de celdas de combustible e interconexiones para celdas de combustible y sistemas de celdas de combustible siguen siendo un área de interés. Algunos sistemas existentes tienen varias deficiencias, inconvenientes y desventajas relativas a ciertas aplicaciones. De acuerdo con lo anterior, permanece la necesidad de contribuciones adicionales en esta área de la tecnología.

20 El documento EP 1441 406 A2 divulga una celda de combustible que comprende un ánodo que tiene una perovskita $\text{La}(\text{Sr})\text{Cr}(\text{Mn})\text{O}_3$ como componente principal y que incluye níquel. El documento US 2011/091794 A1 divulga un electrodo de combustible que comprende una perovskita representada por $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$, en la que A puede ser La y Sr de A'; B puede Ti, y se puede sustituir por Ni (= B'). El documento 2012/321983 A1 divulga una celda de combustible que comprende un cátodo, un electrolito, un ánodo, en el que el ánodo puede estar elaborado de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_y\text{Cr}_{1-y}\text{O}_3$. Se refiere a una fase Ruddlesden-Popper sólo en combinación con un cátodo.

25

Resumen

30 Se describen composiciones de ejemplo para ánodos de celdas de combustible, tales como, por ejemplo, celdas de combustible de óxido sólido. Por ejemplo, una composición que incluye una constitución de fase metálica de Ni dispersa en una constitución de fase de Ruddlesden-Popper (R-P) con base en Mn se utiliza para formar un ánodo para su uso en una celda electroquímica. Cuando se emplea en una celda de combustible de óxido sólido, un ánodo de dicha composición puede mostrar relativamente alta durabilidad a pesar de la presión parcial relativamente baja de oxígeno que opera en el entorno del lado del combustible de la celda, por ejemplo, debido a las termodinámicas inherentes de compuestos MNO_x y el tamaño de los cationes de Mn. Más aún, la presencia de la constitución de fase metálica de Ni dispersa dentro de la constitución de fase R-P puede actuar como un combustible catalizador oxidante en combinación con la actividad catalítica de la constitución de fase R-P.

35

40 En un ejemplo, la divulgación se dirige a una celda de combustible que comprende un cátodo; un electrolito; y un ánodo reducido separado del cátodo mediante el electrolito, en el que el ánodo reducido incluye una constitución de fase metálica de Ni dispersa en un compuesto $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ que tiene una constitución de fase de Ruddlesden-Popper (R-P) a base de Mn, en el que n es igual a o mayor de uno, y en el que el ánodo, cátodo, y electrolito se configuran para formar una celda electroquímica.

45

45 En otro ejemplo, la divulgación se dirige a un método para elaborar una celda de combustible, el método comprende formar un electrolito adyacente a un ánodo, en el que el electrolito separa el ánodo de un cátodo, en el que el ánodo incluye una constitución de fase metálica de Ni dispersa en un compuesto $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ que tiene una constitución de fase de Ruddlesden-Popper (R-P) a base de Mn, en la que n es igual a o mayor de uno, y en la que el ánodo, cátodo, y electrolito se configuran para formar una celda electroquímica.

50

50 La constitución de fase metálica de Ni dispersa en un compuesto $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ se forma a partir de la reducción de una fase de perovskita $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_3$ presente durante el procesamiento inicial del ánodo bajo condiciones de cocción de alta presión parcial de oxígeno (aire).

55 Los detalles de una o más realizaciones de la descripción se exponen en los dibujos acompañantes y la descripción a continuación. Otras características, objetos y ventajas de la divulgación serán evidentes a partir de la descripción y dibujos, y de las reivindicaciones.

Breve descripción de los dibujos

60 La descripción aquí hace referencia a los dibujos acompañantes en los que números de referencia similares se refieren a partes similares en las diversas vistas.

La Figura 1 es un diagrama esquemático que ilustra un sistema de celdas de combustible de ejemplo de acuerdo con una realización de la presente divulgación.

65 La Figura 2 es un diagrama esquemático que ilustra una sección transversal de ejemplo de un sistema de celdas de combustible de acuerdo con una realización de la presente divulgación.

Las Figuras 3-5 son gráficos que ilustran las propiedades de ejemplos experimentales de acuerdo con las realizaciones de la presente divulgación.

Haciendo referencia a los dibujos, algunos aspectos de un ejemplo no limitante de un sistema de celdas de combustible de acuerdo con una realización de la presente divulgación se representan esquemáticamente. En el dibujo, se representan diversas características, componentes e interrelaciones entre los mismos de los aspectos de una realización de la presente divulgación. Sin embargo, la presente divulgación no se limita a las realizaciones particulares presentadas y los componentes, características e interrelaciones entre las mismas como se ilustran en los dibujos y se describen aquí.

Descripción detallada

Como se describió anteriormente, los ejemplos de la presente divulgación se refieren a composiciones de ejemplo para ánodos de celdas de combustible, tales como, por ejemplo, celdas de combustible de óxido sólido. Por ejemplo, una composición que incluye una constitución de fase metálica de Ni dispersa en una constitución de fase R-P a base de Mn se utiliza para formar un ánodo para uso en una celda electroquímica. Cuando se emplea en una celda de combustible de óxido sólido, un ánodo de dicha composición puede mostrar relativamente alta durabilidad a pesar de la presión parcial relativamente baja de oxígeno que opera en el entorno del lado del combustible de la celda, por ejemplo, debido a las características de equilibrio termodinámico de compuestos MnOx, y el tamaño de los cationes Mn son aceptables para la formación de la constitución de fase R-P. Por otra parte, la presencia de la constitución metálica de Ni dispersa dentro de la constitución de fase R-P puede actuar como un combustible catalizador oxidante en combinación con la actividad catalítica de la constitución de fase R-P.

Se puede utilizar una variedad de composiciones para formar los diversos componentes de una celda de combustible de óxido sólido incluidos los ánodos y cátodos. En algunos ejemplos, los cátodos formados de compuestos R-P a base de níquelato pueden exhibir propiedades electrónicas y catalíticas deseables. Por ejemplo, se ha mostrado que los compuestos de R-P a base de níquelato de la fórmula general $Re_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ donde Re es un elemento de La, Pr, Nd o Sm o combinaciones de los mismos se pueden utilizar para formar cátodos SOFC. Dichos compuestos pueden tener propiedades deseables de conductividad mixta iónica y electrónica que resultan en resistencias de polarización de cátodo bajas (por ejemplo, resistencia específica de área relativamente baja, ASR). Sin embargo, dichos compuestos R-P a base de níquelato pueden no ser adecuados en todos los casos como un material de ánodo, por ejemplo, como la presión parcial de oxígeno baja del lado del combustible en una celda de combustible puede resultar en la descomposición de fase del material de ánodo.

A pesar de las limitaciones que rodean el uso de compuestos R-P de níquelato, se ha determinado que los compuestos R-P de níquelato a base de Mn pueden ser adecuados para formar un ánodo de una celda de combustible a pesar de la presión parcial de oxígeno baja del lado del combustible en una celda de combustible. Por ejemplo, a base del equilibrio termodinámico de compuestos MnOx y el tamaño de los cationes Mn, los compuestos R-P a base de Mn pueden ser favorecidos por existir bajo la presión parcial de oxígeno baja del lado del combustible en una celda de combustible, y dicho material de ánodo puede no ser susceptible a la descomposición de fase que ocurre para ánodos formados a partir de compuestos R-P a base de níquelato. Considerando que el contenido de níquel de un R-P de níquelato será completamente reducido a níquel metálico en el entorno de combustible SOFC, el contenido de manganeso de la fase de óxido tiende a ser reducido a Mn^{2+} y por lo tanto disponible para mantener una fase de óxido estable en entornos de combustible. De acuerdo con lo anterior los compuestos R-P a base de Mn (por ejemplo, de la fórmula $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$), pueden tener un material adecuado para un ánodo de cerámica, por ejemplo, como una alternativa a los ánodos basados en cermet Ni-YSZ, debido a la favorable mixta conductividad iónica y electrónica y la microestructura de retención en virtud de ciclos redox y durabilidad total de la cerámica. El orden (valor "n") de la fase R-P a base de Mn será más comúnmente los compuestos ordenados inferiorES ($n = 1$ o 2) que requieren estados de valencia promedio más bajos para el Mn, como bajo las condiciones de baja presión parcial del entorno de combustible, el estado de valencia de Mn tenderá hacia Mn^{2+} .

Uno de los retos en la realización de un compuesto R-P a base de Mn estable de fase para un ánodo activo (que funciona en baja presión parcial de oxígeno) es que el primero se debe procesar en un entorno de aire durante la formación del artículo SOFC, por lo que se requiere un cambio en el estado de valencia de Mn y por lo tanto afecta la estequiometría y la estabilidad de fase del compuesto de óxido original. En un ejemplo, se utiliza una fase de óxido intermedio que es estable bajo condiciones de calentamiento en aire estándar de SOFC, y después de la reducción se genera un compuesto R-P a base de Mn estequiométrico correcto que es la fase estable bajo el entorno de combustible SOFC a base del logro de los estados de valencia de Mn adecuados y las relaciones de sitio A a B como el grado dopaje del sitio A por cationes tales como Sr pueden influir en el estado de valencia del Mn sobre el sitio B. La opción para alcanzar la fase de R-P a base de Mn en el entorno de combustible de la SOFC es comenzar con perovskitas de sitio B mezcladas con Mn y Ni, estables al aire, tales como, por ejemplo, formulación de ánodo $(La_{1-x}Sr_x)(Mn_{1-x}, Ni_x)O_3$, durante el calentamiento en aire. Luego de la reducción, estos compuestos cambian a una fase metálica de Ni más $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$, que es un compuesto R-P que está más general a favor de existir bajo baja presión parcial de oxígeno donde la valencia de Mn tiende hacia 2^+ . Como un beneficio adicional, una fase de Ni se produce durante la reducción que contribuye a propiedades catalíticas en adición a la fase R-P a base de Mn.

La Figura 1 es un diagrama esquemático que ilustra un sistema 10 de celdas de combustible de ejemplo de acuerdo con una realización de la presente divulgación. Como se muestra en la Figura 1, el sistema 10 de celdas de combustible incluye una pluralidad de celdas 12 electroquímicas (o "celdas de combustible individuales") formadas sobre el sustrato 14. Como se describirá a continuación, una o más de la pluralidad de celdas 12 electroquímicas puede incluir un ánodo formado de las composiciones de ejemplo descritas aquí. Las celdas 12 electroquímicas se acoplan entre sí en serie mediante interconexiones 16. El sistema 10 de celdas de combustible es una disposición segmentada en serie depositada sobre un tubo de cerámica porosa plana, aunque se entenderá que la presente divulgación es igualmente aplicable a disposiciones segmentadas en serie en otros sustratos, tales como un tubo cerámico poroso circular. En diversas realizaciones, el sistema 10 de celdas de combustible puede ser un sistema de celdas de combustible plano integrado o un sistema de celdas de combustible tubular.

Cada celda 12 electroquímica incluye un lado 18 oxidante y un lado 20 de combustible. El oxidante es generalmente aire, pero también podría ser oxígeno puro (O_2) u otros oxidantes, por ejemplo, que incluye diluir de aire para sistemas de celdas de combustible que tienen bucles de recirculación de aire, y que se suministra a las celdas 12 electroquímicas desde el lado 18 oxidante. El sustrato 14 puede tener porosidad específicamente diseñada, por ejemplo, el material cerámico poroso es estable a las condiciones de operación de celda de combustible y químicamente compatible con otros materiales de celdas de combustible. En otras realizaciones, el sustrato 14 puede ser un material de superficie modificada, por ejemplo, un material cerámico poroso que tiene un recubrimiento u otra modificación de la superficie, por ejemplo, configurado para prevenir o reducir la interacción entre las capas de la celda 12 electroquímica y el sustrato 14. Un combustible, tal como un combustible de hidrocarburo reformado, por ejemplo, gas de síntesis, se suministra a las celdas 12 electroquímicas del lado 20 de combustible a través de canales (no mostrados) en el sustrato 14 poroso. Aunque se pueden emplear aire y gas de síntesis reformado a partir de un combustible de hidrocarburos en algunos ejemplos, se entenderá que las celdas electroquímicas que utilizan otros oxidantes y combustibles se pueden emplear sin apartarse del alcance de la presente divulgación, por ejemplo, hidrógeno puro y oxígeno puro. Adicionalmente, aunque se suministra combustible a las celdas 12 electroquímicas a través del sustrato 14, se entenderá que en otras realizaciones, el oxidante se puede suministrar a las celdas electroquímicas a través de un sustrato poroso.

La Figura 2 es un diagrama esquemático que ilustra una sección transversal de ejemplo del sistema 10 de celdas de combustible de acuerdo con una realización de la presente divulgación. El sistema 10 de celdas de combustible se puede formar de una pluralidad de capas de criba impresas sobre el sustrato 14. Esto puede incluir un proceso mediante el cual una malla tejida tiene aberturas a través de las cuales se depositan las capas de celdas de combustible sobre el sustrato 14. Las aberturas de la criba determinan la longitud y anchura de las capas impresas. La malla de la criba, diámetro del alambre, carga de sólidos de la tinta y la reología de la tinta pueden determinar el grosor de las capas impresas. Las capas del sistema 10 de celdas de combustible incluyen una capa 22 conductora de ánodo, una capa 24 de ánodo, una capa 26 de electrolito, una capa 28 de cátodo y una capa 30 conductora de cátodo. En una forma, la capa 26 de electrolito puede ser una sola capa o puede estar formada de cualquier número de sub-capas. Se entenderá que la Figura 2 no es necesariamente a escala. Por ejemplo, las dimensiones verticales son exageradas para fines de claridad de ilustración.

En cada celda 12 electroquímica, la capa 22 conductora de ánodo conduce los electrones libres lejos del ánodo 24 y conduce los electrones a la capa 30 conductora de cátodo a través de la interconexión 16. La capa 30 conductora de cátodo conduce los electrones al cátodo 28. La interconexión 16 está incrustada en la capa 26 de electrolito, y se acopla eléctricamente a la capa 22 conductora de ánodo, y se extiende en la dirección 32 desde la capa 22 conductora de ánodo a través de la capa 26 de electrolito, luego, en la dirección 36 desde una celda 12 electroquímica hasta la siguiente celda 12 adyacente electroquímica y, luego, en la dirección 32 de nuevo hacia la capa 30 conductora de cátodo, a la cual la interconexión 16 se acopla eléctricamente. En particular, por lo menos una porción de interconexión 16 se incrusta dentro de una porción extendida de la capa 26 de electrolito, en la que la porción extendida de la capa 26 de electrolito es una porción de capa 26 de electrolito que se extiende más allá del ánodo 24 y el cátodo 28, por ejemplo, en la dirección 32 y no se intercala entre el ánodo 24 y el cátodo 28.

Las interconexiones 16 para las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) son preferiblemente eléctricamente conductoras con el fin de transportar los electrones de una celda electroquímica a otra; mecánica y químicamente estables bajo entornos tanto oxidantes como reductores durante la operación de celdas de combustible; y no porosas, con el fin de evitar la difusión del combustible y/o oxidante a través de la interconexión. Si la interconexión es porosa, el combustible se puede difundir hacia el lado oxidante y quemarse, dando como resultado puntos calientes locales que pueden resultar en una reducción de la vida de celdas de combustible, por ejemplo, debido a la degradación de los materiales y fallos mecánicos, así como la reducción de la eficiencia del sistema de celdas de combustible. Del mismo modo, el oxidante se puede difundir al lado del combustible, lo que resulta en la quema del combustible. La fuga de interconexión grave puede reducir significativamente la utilización del combustible y el rendimiento de la celda de combustible, o provocar un fallo catastrófico de celdas o pilas de combustible.

Para las celdas segmentadas en serie, los componentes de celdas de combustible pueden estar formados al depositar películas delgadas sobre un sustrato cerámico poroso, por ejemplo, el sustrato 14. En una forma, las películas se depositan a través de un proceso de impresión de criba, que incluye la interconexión. En otras realizaciones, se puede emplear otro proceso para depositar o de otra manera formar películas finas sobre el sustrato. El grosor de capa de interconexión puede ser de 5 a 30 micras, pero también puede ser mucho más gruesa, por ejemplo, 100 micras.

La interconexión 16 puede estar formada de un metal precioso que incluye Ag, Pd, Au y/o Pt y/o aleaciones de los mismos, aunque se pueden emplear otros materiales sin apartarse del alcance de la presente divulgación. Por ejemplo, en otras realizaciones, se contempla alternativamente, que se pueden emplear otros materiales, que incluyen aleaciones de metales preciosos, tales como aleaciones de Ag-Pd, Ag-Au, Ag-Pt, Au-Pd, Au-Pt, Pt-Pd, Ag-Au-Pd, Ag-Au-Pt, Ag-Au-Pd-Pt y/o binarias, ternarias, cuaternarias en la familia Pt-Pd-Au-Ag, inclusive de aleaciones que tienen adiciones de metales no preciosos de menor importancia, cermetes compuestos de un metal precioso, aleación de metal precioso, y una fase de cerámica inerte, tal como alúmina, o fase de cerámica con conductividad iónica mínima que no creará parásitos importantes, tal como YSZ (zirconia estabilizada con itria, también conocida como zirconia dopada con itria, el dopaje de itria es 3-8% en moles, preferiblemente 3-5% en moles), ScSZ (zirconia estabilizada con escandia, el dopaje de escandia es 4-10% en moles, preferiblemente 4-6% en moles), ceria dopada, y/o cerámica conductora, tal como perovskitas conductoras con sustituciones de sitio A o B o dopaje para lograr la estabilidad de fase adecuada y/o conductividad suficiente como una interconexión, por ejemplo, incluyendo por lo menos uno de un titanato de estroncio dopado (tal como $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3-\delta}$, $x=0.1$ a 0.3), LSCM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$, $x=0.1$ a 0.3 e $y = 0.25$ a 0.75), cromitas de itrio dopadas (tales como $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$, $x=0.1$ a 0.3) y/o otras cromitas de lantano dopadas (tales como $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$, donde $x=0.15$ a 0.3), y cerámicas conductoras, tales como titanato de estroncio dopado, cromitas de itrio dopadas, LSCM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$), y otras cromitas de lantano dopadas. En un ejemplo, la interconexión 16 puede estar formada de $\text{Y}(\text{PdxPt}_{1-x})(1-y)\text{YSZ}$. Donde x es desde 0 hasta 1 en proporción en peso, preferiblemente x está en el rango de 0 a 0.5 para menor flujo de hidrógeno. Y es desde 0.35 hasta 0.80 en relación en volumen, preferiblemente Y está en el rango de 0.4 a 0.6.

La capa 22 conductora de ánodo puede ser una capa conductora de electrodo formada de un cermet de níquel, tal como Ni-YSZ (por ejemplo, donde el dopaje de itria en zirconia es 3-8% en moles,), Ni-ScSZ (por ejemplo, donde el dopaje de escandia es 4-10% en moles, preferiblemente que incluye un segundo dopaje por ejemplo 1% en moles de ceria para la estabilidad de fase para 10% en moles escandia-ZrO₂) y/o ceria dopada con Ni (tal como dopaje Gd o Sm), dopaje de cromita de lantano (tal como dopaje Ca sobre sitio A y dopaje Zn sobre sitio B), dopaje de titanato de estroncio (tal como dopaje La sobre el sitio A y dopaje Mn sobre el sitio B), fases R-P a base de Mn y/o $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_y\text{Cr}_{1-y}\text{O}_3$ de la fórmula general $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$. Alternativamente, se considera que se pueden emplear otros materiales para la capa 22 conductora de ánodo como cermetes basados en parte o en su totalidad en el metal precioso. Los metales preciosos en el cermet pueden incluir, por ejemplo, Pt, Pd, Au, Ag, y/o aleaciones de los mismos. La fase cerámica puede incluir, por ejemplo, una fase no conductora de electricidad inactiva, que incluye, por ejemplo, YSZ, ScSZ y/o una o más otras fases inactivas, por ejemplo, que tiene coeficientes deseados de expansión térmica (CTE) con el fin de controlar el CET de la capa para que coincida con el CET del sustrato y electrolito. En algunas realizaciones, la fase cerámica puede incluir Al_2O_3 y/o una espinela como NiAl_2O_4 , MgAl_2O_4 , MgCr_2O_4 , NiCr_2O_4 . En otras realizaciones, la fase cerámica puede ser eléctricamente conductora, por ejemplo, cromita de lantano dopada, titanato de estroncio dopado y/o una o más formas de LaSrMnCrO y/o fases R-P de la fórmula general $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$.

La capa 26 de electrolito se puede elaborar de un material cerámico. En una forma, se puede emplear una cerámica que conduce un protón y/o ión de oxígeno. En una forma, la capa 26 de electrolito se forma de YSZ, como 3YSZ y/o 8YSZ. En otras realizaciones, la capa 26 de electrolito se puede formar de ScSZ, como 4ScSZ, 6ScSZ y/o 10Sc1CeSZ además de o en lugar de YSZ. En otras realizaciones, se pueden emplear otros materiales. Por ejemplo, se considera, alternativamente, que la capa 26 de electrolito puede estar elaborada de ceria dopada y/o galato de lantano dopado. En cualquier caso, la capa 26 de electrolito es sustancialmente impermeable a la difusión a través de los fluidos utilizados por la celda 10 de combustible, por ejemplo, gas de síntesis o hidrógeno puro como combustible, así como, por ejemplo, aire u O₂ como un oxidante, pero permite la difusión de iones o protones de oxígeno.

La capa 28 de cátodo se puede formar de por lo menos uno de LSM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, donde $x=0.1$ a 0.3), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, (tal como en la que $x=0.3$), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ (como $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$) y/o $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (tal como $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$), aunque se pueden emplear otros materiales sin apartarse del alcance de la presente invención. Por ejemplo, se considera, alternativamente, que se pueden emplear los materiales de niquelatos de Ruddlesden-Popper y $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (como $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$).

La capa 30 conductora de cátodo puede ser una capa conductora de electrodo formada de una cerámica conductora, por ejemplo, por lo menos una de $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ (tal como, por ejemplo, $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (como $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$), y/o $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, como $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$. En otras realizaciones, la capa 30 conductora de cátodo se puede formar de otros materiales, por ejemplo, un cermet de metal precioso, aunque se pueden emplear otros materiales sin apartarse del alcance de la presente invención. Los metales preciosos en el cermet de metal precioso pueden incluir, por ejemplo, Pt, Pd, Au, Ag y/o aleaciones de los mismos. La fase cerámica puede incluir, por ejemplo, YSZ, ScSZ y Al_2O_3 , u otros materiales cerámicos no conductores como se desee para controlar la expansión térmica.

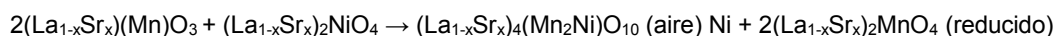
De acuerdo con uno o más ejemplos de la presente divulgación, el ánodo 24 puede incluir una composición de la fase R-P de niquelato a base de Mn. En particular, el ánodo 24 incluye una constitución de fase de Ni y un compuesto $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ que tiene una constitución de fase R-P a base de Mn, donde n es igual o mayor que cero. Como se señaló anteriormente, con base en la termodinámica MnOx y el tamaño de los cationes Mn, los compuestos R-P a base de Mn pueden ser favorecidos de existir bajo presión parcial de oxígeno baja del lado del combustible en una celda de combustible. Un rango de ejemplo de presiones parciales de oxígeno durante toda la operación de una celda de

combustible de óxido sólido son 10^{-17} atm (composición de combustible de salida de pila) a 10^{-20} atm representativa de una mezcla de gas de protección del ánodo de H_2/N_2 que contiene algo de H_2O como resultado de corrientes parásitas. Dicho material de ánodo puede no ser susceptible a la descomposición de fase que ocurre para ánodos formados a partir de compuestos R-P de niquelato a base de La, mientras que todavía exhiben propiedades electrónicas y catalíticas deseables. Adicionalmente, la presencia de constitución de fase de Ni dispersa dentro de la constitución de fase R-P puede actuar como un combustible catalizador oxidante en combinación con la actividad catalítica de la constitución de fase R-P.

La composición R-P de niquelato de ánodo 24 se puede formar utilizando cualquier técnica adecuada. En algunos ejemplos, para formar la composición R-P de niquelato a base de Mn de ánodo 24, se puede utilizar el polvo de partida inicial es perovskitas de sitio B mezcladas con Mn y Ni, tales como, por ejemplo, $(La_{1-x}Sr_x)(Mn_yNi_{1-y})O_3$ durante el calentamiento del aire en la etapa de procesamiento inicial de aplicar el precursor de ánodo dentro de la estructura de celda de combustible. En algunos casos, se pueden utilizar las perovskitas de sitio B mezcladas de la fórmula general $(La_{1-x}Sr_x)(Mn_yNi_{1-y})O_3$. Luego de la reducción en un entorno de combustible, estos compuestos cambian a un $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$, donde n es igual o mayor que uno, que es un compuesto R-P más fase metálica de Ni residual. Como se ha señalado aquí, la fase de Ni finamente dispersa puede actuar como un catalizador de oxidación de combustible en combinación con la actividad catalítica de la fase R-P a base de Mn. Tanto la fase R-P a base de Mn como las fases de Ni pueden contribuir a la conductividad electrónica necesaria para un ánodo activo.

Se pueden incluir diversos otros cationes de sitio A y sitio b en el polvo de partida de la perovskita inicial, por ejemplo Ca y Pr para los diversos dopantes de sitio B, tales como Cu y Co que se pueden retener mínimamente en el sitio A y la estructura de R-P en la reducción, pero que se pueden alejar más preferiblemente con la fase de aleación de Ni. El contenido adicional de Ni se puede incorporar en el ánodo resultante mediante la adición de NiO con el polvo $(La_{1-x}Sr_x)(Mn_yNi_{1-y})O_3$ en el procesamiento del ánodo en la estructura de celda de combustible.

Existe el potencial para formar in-situ un Mn más el compuesto R-P de sitio B mezclado de Ni durante el calentamiento inicial del ánodo mediante la mezcla de $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$ y niquelato de R-P, $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$, mediante la selección de las relaciones molares correctas de cationes de sitio B y sitio A en los dos polvos y la relación molar correcta de los dos polvos. Luego de la reducción de una constitución de fase R-P a base de Mn adicionalmente puede resultar una fase dispersa Ni. Por ejemplo:



Cuando las fases R-P a base de Mn de orden superior (por ejemplo, $n=2,3$) pueden ser capaces de formarse en el aire debido al estado de valencia de sitio B más elevado requerido en dichos compuestos, y donde estos compuestos podrían ser mezclados con NiO de tal manera que podría ser una reacción in situ durante el procesamiento de ánodo que forma un compuesto R-P ordenado mayor de sitio B mezclado con Ni y Mn estable en aire. Con una cuidadosa selección de la química y estequiometría, luego de la reducción de una constitución de fase R-P a base de Mn puede resultar adicionalmente a una fase dispersa Ni. Alternativamente, el compuesto R-P mezclado de orden mayor d sitio B mezclado con Ni y Mn podría ser la composición de partida real del polvo en lugar de formado in-situ. Por ejemplo:



Otras combinaciones de compuestos de partida son posibles con el objetivo final de lograr una constitución de fase R-P a base de Mn además de una fase de Ni dispersa después de la reducción del ánodo. Las limitaciones en las rutas de procesamiento pueden existir con base en la incapacidad de lograr fases R-P Mn-Ni de sitio B mezcladas estables en el aire, pero estos ejemplos son ilustrativos como rutas potenciales para la formación de las fases de ánodo deseadas.

La composición de ánodo 24 puede ser tal que sustancialmente se forma la totalidad del ánodo 24 de un compuesto $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ que tiene una constitución de fase R-P a base de Mn además de la fase de Ni dispersa en el compuesto $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$. Por ejemplo, el ánodo 24 puede incluir por lo menos 80% en peso del compuesto $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ que tiene una constitución de fase R-P a base de Mn, tal como, por ejemplo, por lo menos 82% en peso del compuesto $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ que tiene una constitución de fase Ruddlesden-Popper (R-P) a base de Mn. Un ejemplo es $(La_{0.75}Sr_{0.25})(Mn_{0.5}Ni_{0.5})O_3$ que luego de la reducción conduce a 83.1% $(La_{0.75}Sr_{0.25})_2MnO_4$ y 16.9% de Ni.

La fase de níquel puede estar presente junto con el compuesto $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ en una cantidad que permite que el Ni actúe como un combustible catalizador oxidante en combinación con la actividad catalítica de la constitución de fase R-P. Por ejemplo, el ánodo 24 puede incluir aproximadamente 5 a aproximadamente 18 por ciento en peso, como un ejemplo, $(La_{0.75}Sr_{0.25})(Mn_{0.5}Ni_{0.5})O_3$ que luego de la reducción conduce a 83.1% $(La_{0.75}Sr_{0.25})_2MnO_4$ y 16,9% de Ni en un extremo del rango ($n=1$ orden) y $(La_{0.75}Sr_{0.25})(Mn_{0.75}Ni_{0.25})O_3$ que luego de la reducción conduce a 93.2% $(La_{0.75}Sr_{0.25})_4Mn_3O_4$ y 6.8% de Ni (para orden $n=3$), y sería menor el contenido de níquel de los compuestos R-P de mayor orden. Los ejemplos anteriores son indicativos de contenidos de que se podría lograr Ni a partir de la disolución de la fase de perovskita luego de reducción, pero el contenido adicional Ni se puede lograr al incluir el contenido de NiO junto con $(La_{1-x}Sr_x)(Mn_yNi_{1-y})O_3$ durante el procesamiento inicial del ánodo.

A pesar de que puede ser deseable lograr fases de perovskita mezclada de sitio B puras o fases R-P durante la sinterización de aire inicial del ánodo y del mismo modo después de reducción para alcanzar sólo la fase R-P deseada más la constitución Ni, se comprende que pueden resultar algunas fases secundarias de reacciones incompletas durante la síntesis de polvo o formulación in situ, y que se pueden producir algunas fases de menor importancia que no sean las fases de R-P después de reducción debido a la descomposición de fase incompleta, sin embargo, la presencia de pequeñas cantidades de estas fases pueden todavía proporcionar rendimiento favorable y la durabilidad de la celda de combustible de óxido sólido.

En los casos en los que se forma la composición del ánodo a través de la reducción de las perovskitas de sitio B mezcladas con Mn y Ni, la cantidad de fase de Ni dispersa en la R-P a base de Mn puede depender de la composición de las perovskitas de sitio B mezcladas con Mn y Ni. En particular, la relación del contenido de Mn a Ni en el sitio B de la composición de perovskita dictará la naturaleza del compuesto R-P a base de Mn resultante. Como un ejemplo, la tabla a continuación ilustra la composición teórica resultante de la reducción de perovskitas de sitio B mezcladas con Mn y Ni.

fracción Mn (y) sobre sitio B	0.5	0.67	0.75
teórica que resulta del compuesto R-P Mn en la reducción	$(La_{1-x}Sr_x)_2MnO_3$	$(La_{1-x}Sr_x)_3Mn_2O_7$	$(La_{1-x}Sr_x)_4Mn_3O_{10}$
Orden de fase R-P	1	2	3

La composición de perovskita no necesita necesariamente estar en 0.5, 0.67 y 0.75. Se esperaría que los valores para la fracción de Mn en el sitio B diferente de 0.5, 0.67 y 0.75 produzcan combinaciones de diferentes composiciones R-P ordenadas. Los niveles relativos de Ni metálico libre en el ánodo reducido serían mayores para las fracciones de volumen de Mn para perovskita a aproximadamente 0.5. Ya que podría haber alguna solubilidad restante de Ni dentro de la fase cerámica después de reducción, la fase R-P resultante puede tener algunos Mn y Ni mezclado sobre el sitio B, podría haber alguna fase de perovskita resultante presente y la fase de Ni metálico final sería por lo tanto inferior a las fases teóricas junto con cualquier fases de perovskita residuales.

En algunos ejemplos, la composición del ánodo 24 puede incluir uno o más aditivos, elementos o compuestos distintos de la fase de Ni dispersa en el compuesto $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ que tiene una constitución de fase R-P a base de Mn. En un ejemplo, el Ni más las fases R-P a base de Mn $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ pueden estar compuestas con una fase iónica tal como 8YSZ, o zirconias estabilizadas con itria (YSZ) de 3-8 moles por ciento de itria, zirconia estabilizadas con escandio (ScSZ) de 4-10 moles por ciento de escandio y puede incluir estabilizadores adicionales menores, tales como 1 mol por ciento de Ce o 0.5-1 por ciento en moles de alúmina, y pueden incluir ceria dopada donde el dopante es uno o más de Gd, Y, Sm y/o Pr. En dicha realización, la mezcla de partida para el ánodo consiste de $(La_{1-x}Sr_x)(Mn_yNi_{1-y})O_3$, la fase iónica y podría incluir contenido de NiO adicional como se desee para impartir resistencia de polarización y conductividad electrónica mayor del ánodo reducido. En un ejemplo, el ánodo 24 puede consistir esencialmente de Ni y el compuesto $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ que tiene una constitución de fase R-P a base de Mn, en la que adicionalmente el material, solo está presente en una cantidad que no altera una o más propiedades del material de tal manera que no se permite que el ánodo 24 funcione como se describe aquí.

Como se señaló anteriormente, la capa 22 conductora de ánodo puede ser una capa conductora de electrodo formada de un cermet de níquel. Dado que en algunos ejemplos, los ánodos predominantemente basados en cerámica, que incluyen aquellos descritos aquí, pueden proporcionar una polarización ASR relativamente baja, sin embargo, la conductividad electrónica en algunos casos puede ser insuficiente. de acuerdo con lo anterior, la capa 22 conductora de ánodo puede ser una composición de cermet a base de Ni para dar cuenta de la baja conductividad electrónica de ánodo 24.

Se puede emplear cualquier técnica adecuada para formar la celda 12 electroquímica de las Figuras 1 y 2. En el ejemplo de la Figura 2, la capa 22 conductora de ánodo puede ser impresa directamente sobre el sustrato 14, ya que es una porción del electrolito 26. La capa 24 de ánodo se puede imprimir sobre la capa conductora de ánodo 22. Las porciones de capa 26 de electrolito se pueden imprimir sobre la capa 24 de ánodo, y las porciones de capa 26 de electrolito se imprimen sobre la capa 22 conductora de ánodo y sobre el sustrato 14. La capa 28 de cátodo se imprime en la parte superior de la capa 26 de electrolito. Las porciones de capa 30 conductora de cátodo se imprimen sobre la capa 28 de cátodo y sobre la capa 26 de electrolito. La capa 28 de cátodo está separada de la capa 24 de ánodo en una dirección 32 por el grosor local de la capa 26 de electrolito.

La capa 24 de ánodo incluye huecos 34 de ánodo, que se extienden en una dirección 36. La capa 28 de cátodo incluye huecos 38 de cátodo, que también se extienden en dirección 36. En el ejemplo de la Figura 2, la dirección 36 es sustancialmente perpendicular a la dirección 32, aunque la presente divulgación no está tan limitada. Los huecos 34 separan la capa de 24 de ánodo en una pluralidad de ánodos 40 individuales, uno por cada celda 12 electroquímica. Los huecos 38 separan la capa 28 de cátodo en una pluralidad correspondiente de cátodos 42. Cada ánodo 40 y el cátodo 42 correspondiente que se separa en la dirección 32 de la misma, en conjunto con la porción de capa 26 de electrolito dispuesta entre ellos, forman una celda 12 electroquímica.

De manera similar, la capa 22 conductora de ánodo y la capa 30 conductora de cátodo tienen respectivos huecos 44 y 46 que separan la capa 22 conductora de ánodo y la capa 30 conductora de cátodo en una pluralidad de respectivas

películas 48 conductoras de ánodo y películas 50 conductoras de cátodo. Los términos "capa conductora de ánodo" y "película conductora de ánodo" se pueden utilizar de forma intercambiable, en tanto como la última se forme a partir de una o más capas de la anterior y los términos, "capa conductora de cátodo" y "película conductora de cátodo" se pueden utilizar de forma intercambiable, en tanto como la última se forme a partir de una o más capas de la anterior.

En algunos ejemplos, la capa 22 conductora de ánodo tiene un grosor, es decir, medido en la dirección 32, de aproximadamente 5-15 micras, aunque otros valores se pueden emplear sin apartarse del alcance de la presente divulgación. Por ejemplo, se considera que en otras realizaciones, la capa conductora de ánodo puede tener un grosor en el rango de aproximadamente 5-50 micras. En aún otras realizaciones, se pueden utilizar diferentes grosores, por ejemplo, dependiendo del material y la aplicación particular.

Del mismo modo, la capa 24 de ánodo puede tener un grosor, es decir, medido en la dirección 32, de aproximadamente 5-20 micras, aunque se pueden emplear otros valores sin apartarse del alcance de la presente invención. Por ejemplo, se considera que en otras realizaciones, la capa de ánodo pueda tener un grosor en el rango de aproximadamente 5-40 micras. En aún otras realizaciones, se pueden utilizar diferentes grosores, por ejemplo, dependiendo del material del ánodo particular y aplicación.

La capa 26 de electrolito puede tener un grosor de aproximadamente 5-15 micras con grosores de sub-capas individuales de aproximadamente 5 micras mínimo, aunque se pueden emplear otros valores de grosor sin apartarse del alcance de la presente invención. Por ejemplo, se considera que en otras realizaciones, la capa de electrolito puede tener un grosor en el rango de aproximadamente 5-40 micras. En aún otras realizaciones, se pueden utilizar diferentes grosores, por ejemplo, dependiendo de los materiales y aplicación particular.

La capa 28 de cátodo tiene un grosor, es decir, medido en la dirección 32, de aproximadamente 10-20 micras, aunque se pueden emplear otros valores sin apartarse del alcance de la presente invención. Por ejemplo, se considera que en otras realizaciones, la capa de cátodo puede tener un grosor en el rango de aproximadamente 10-50 micras. En aún otras realizaciones, se pueden utilizar diferentes grosores, por ejemplo, dependiendo del material de cátodo y aplicación particular.

La capa 30 conductora de cátodo tiene un grosor, es decir, medido en la dirección 32, de aproximadamente 5-100 micras, aunque se pueden emplear otros valores sin apartarse del alcance de la presente invención. Por ejemplo, se considera que en otras realizaciones, la capa conductora de cátodo puede tener un grosor menor que o mayor que el rango de aproximadamente 5-100 micras. En aún otras realizaciones, se pueden utilizar diferentes grosores, por ejemplo, dependiendo del material particular cátodo conductor de capa y aplicación.

Aunque no se muestra en la Figura 2, en algunos ejemplos, el sistema 10 de celdas de combustible puede incluir una o más capas de barrera química entre la interconexión 16 y los componentes adyacentes para reducir o evitar la difusión entre la interconexión y los componentes adyacentes, por ejemplo, un ánodo y/o una película conductora de ánodo y/o cátodo y/o película conductora de cátodo, pueden afectar negativamente el rendimiento de ciertos sistemas de celdas de combustible. En diversas realizaciones, dicha capa de barrera química se puede configurar para prevenir o reducir la migración de material o difusión en la interfaz entre la interconexión y un ánodo, y/o entre la interconexión y una película conductora de ánodo, y/o entre la interconexión y un cátodo, y/o entre la interconexión y una película conductora de cátodo que puede mejorar la durabilidad a largo plazo de la interconexión. Por ejemplo, sin una barrera química, la migración de material (difusión) puede tener lugar en la interfase entre una interconexión formada de un cermet de metal precioso, y una película de conductor de ánodo y/o ánodo formado de un cermet a base de Ni. La migración de material puede tener lugar en ambas direcciones, por ejemplo, la migración de Ni desde la capa conductora de ánodo/película conductora y/o ánodo en la interconexión, y la migración de metal precioso de la interconexión en la película conductora/capa de conductor y/o ánodo. La migración de material puede dar lugar a aumento de porosidad en o cerca de la interfaz entre la interconexión y la película conductora de ánodo y/o ánodo, y puede resultar en el enriquecimiento de una o más fases sin conducción electrónica o de baja conducción electrónica en la interfaz, produciendo una mayor zona de resistencia específica (ASR), y por lo tanto resultando en un rendimiento de celdas de combustible reducido. La migración de materiales entre la interconexión y el cátodo y/o entre la interconexión y la película conductora de cátodo también o alternativamente puede resultar en efectos perjudiciales sobre el rendimiento de las celdas de combustible. Dicha capa de barrera química se puede formar de uno o ambos de dos clases de materiales; cermet y/o de cerámica conductora.

Ejemplos

Se llevaron a cabo diversos experimentos para evaluar uno o más aspectos de las composiciones de ejemplo de ánodo de acuerdo con la divulgación. Sin embargo, los ejemplos de la divulgación no se limitan a las composiciones de ánodos experimentales.

Tres diferentes polvos de perovskita de sitio B con Mn+Ni se obtuvieron de TransTech, Inc. (Adamstown, MD). En particular, el primer ejemplo de polvo obtenido fue $(La_{0.875}Sr_{0.125})(Mn_{0.5}Ni_{0.5})O_3$, que se diseñó para formar la constitución de fase R-P $(La_{0.875}Sr_{0.125})_2MnO_4$ de orden n=1 más la constitución de fase metálica de Ni sobre la reducción. Después de la reducción, la composición se analizó mediante difracción de rayos X. La difracción de rayos X

mostró alguna fase R-P, fase de perovskita, fase de Ni metálico y algunos La_2O_3 libres. Con base en el contenido de La_2O_3 , se determinó que la composición de ejemplo no fue favorable para la generación de la fase deseada.

5 El segundo polvo de ejemplo obtenido para la evaluación fue $(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33})_{0.97}(\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33})\text{O}_3$, que se diseñó para formar constitución de fase R-P $(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33})_{2.91}\text{Mn}_2\text{O}_7$ de orden $n=2$ (con ligera deficiencia de sitio A) más constitución de fase metálica de Ni sobre la reducción. Después de reducción, la composición se analizó mediante difracción de rayos X. La difracción de rayos X mostró la fase R-P y fase metálica de Ni. La Figura 3 es un gráfico que ilustra las mediciones de conductividad eléctricas tomadas para $(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33})_{0.97}(\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33})\text{O}_3$ tanto a baja presión parcial de aire como de oxígeno (1×10^{-18} atm). Como se ilustra, las medidas de conductividad eléctrica mostraron baja conductividad en combustible pO_2 de 3-4 S/cm a temperaturas de operación de celdas de combustible típicas.

15 El polvo de tercer ejemplo obtenido para la evaluación fue $(\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55})_{0.97}(\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_3$, que se diseñó para formar constitución de fase R-P $(\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55})_{1.94}\text{MnO}_4$ de orden $n=1$ (con ligera deficiencia de sitio A) más constitución de fase metálica de Ni sobre la reducción. Después de reducción, la composición se analizó mediante difracción de rayos X. La difracción de rayos X mostró la fase R-P, probablemente alguna fase perovskita residual menor, y la fase metálica de Ni. La Figura 4 es un gráfico que ilustra los resultados del análisis de difracción de rayos X de la composición de tercer ejemplo reducida. Como se muestra, los resultados indican que la fase de Ni metal está presente en la composición reducida (otras líneas son para la fase R-P y hay muy poco MnO presente).

20 Se fabricaron las tres celdas de combustible electroquímicas individuales utilizando las composiciones de polvo del segundo y tercer ejemplo para formar ánodos para las celdas. Para estas celdas el cátodo era un compuesto LSM+YSZ, el colector de corriente del cátodo fue 100% LSM de la misma composición de la LSM en el cátodo, el colector de corriente del ánodo fue un cermet de aleación de NIPD con fases cerámicas YSZ y MgAl_2O_4 . En particular, los ánodos activos para cada una de las tres celdas fueron como sigue:

25 $(\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55})_{0.97}(\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_3$ (denominado B2: LSMN50).
 $(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33})_{0.97}(\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33})\text{O}_3$ más fase iónica 10Sc1CeSZ (denominado como B1: LSMN67+10SC)
 $(\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55})_{0.97}(\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_3$ más fase iónica 10Sc1CeSZ (denominado como A2: LSMN50+10SC).

30 La Figura 5 es un gráfico que ilustra el voltaje medido contra la densidad de corriente para cada una de las tres celdas fabricadas para su evaluación. Como se muestra, la celda de mejor rendimiento se incluyó B1: LSMN67+10SC como ánodo activo con ASR en el rango de 0.6 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$. A pesar de que el valor de ASR es mayor que los ánodos tradicionales a base de Ni-YSZ, el rendimiento espera ser mejorado aún más a través de la optimización de la composición y la microestructura. Estos resultados mostraron un mejor rendimiento al componer las fases R-P a base de Mn y Ni con una fase iónica

35 Se han descrito diversas realizaciones de la invención. Estas y otras formas de realización están dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una celda de combustible que comprende:
 un cátodo;
 un electrolito; y
 un ánodo reducido separado del cátodo por el electrolito, en el que el ánodo reducido incluye una constitución de fase de metal de Ni dispersa en un compuesto $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ que tiene una constitución de fase de Ruddlesden-Popper (R-P) a base de Mn, en la que n es igual a o mayor de uno, y en la que el ánodo, cátodo, y electrolito se configuran para formar una celda electroquímica.
2. La celda de combustible de la reivindicación 1, en la que la constitución de fase de metal de Ni dispersa en el compuesto $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ que tiene una constitución de fase R-P con base en Mn, de n mayor de o igual a 1, se forma a través de una reducción de un compuesto de sitio B mezclado con Mn y Ni que tiene una estructura de perovskita o compuesto de Ruddlesden-Popper que se presenta siguiendo una etapa de procesamiento de ánodo inicial.
3. La celda de combustible de la reivindicación 2, en la que el compuesto de sitio B mezclado con Mn y Ni comprende un compuesto de $(La_{1-x}Sr_x)(Mn_{1-x}Ni_x)O_3$.
4. La celda de combustible de la reivindicación 2, en la que el compuesto de sitio B mezclado con Mn y Ni comprende un compuesto de Ruddlesden-Popper $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}(Ni_{1-x}Mn_x)_nO_{3n+1}$.
5. La celda de combustible de la reivindicación 1, en la que el ánodo reducido incluye entre aproximadamente 82 y aproximadamente 95% en peso del compuesto $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ que tiene la constitución de fase R-P con base en Mn y entre 5-18% en peso de la constitución de fase de metal de Ni.
6. La celda de combustible de la reivindicación 1, en la que el ánodo reducido adicionalmente incluye una fase aniónica que incluye zirconia estabilizada con itria y/o escandio o ceria estabilizada con óxido de tierras raras dispersa en la fase metálica de Ni y fase R-P a base de Mn $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$, en la que la fase aniónica está presente en una cantidad de 35 por ciento en peso a 65 por ciento en peso.
7. La celda de combustible de la reivindicación 1, en la que el ánodo consiste esencialmente de la constitución de fase de metal de Ni dispersa en el compuesto $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ que tiene la constitución de fase R-P con base en Mn.
8. Un método para formar una celda de combustible, la celda de combustible incluye:
 un cátodo;
 un electrolito; y
 un ánodo reducido separado del cátodo por el electrolito;
 el método comprende:
 formar un ánodo inicial en un entorno de aire, en el que el ánodo inicial comprende un compuesto de sitio B mezclado con Mn y Ni que tiene una estructura de perovskita o un compuesto de Ruddlesden-Popper cuando se forma inicialmente; y reducir el compuesto de sitio B mezclado con Mn y Ni que tiene una estructura de perovskita o un compuesto de Ruddlesden-Popper en un entorno de combustible para formar un ánodo reducido;
 en el que la composición del ánodo inicial es tal que el ánodo reducido incluye una constitución de fase de metal de Ni dispersa en un compuesto $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ que tiene una constitución de fase de Ruddlesden-Popper (RP) con base en Mn, en la que n es igual a o mayor de uno, y en la que el ánodo, cátodo, y electrolito se configuran para formar una celda electroquímica.
9. El método de la reivindicación 8, en el que el compuesto de sitio B mezclado con Mn y Ni comprende un compuesto de $(La_{1-x}Sr_x)(Mn_{1-x}Ni_x)O_3$.
10. El método de la reivindicación 8, en el que el compuesto de sitio B mezclado con Mn y Ni comprende un compuesto de Ruddlesden-Popper $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}(Ni_{1-x}Mn_x)_nO_{3n+1}$.
11. El método de la reivindicación 8, en el que el ánodo reducido incluye entre 82 y 95% en peso del compuesto $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ que tiene la constitución de fase R-P con base en Mn y entre 5-18% en peso de la fase metálica de Ni.
12. El método de la reivindicación 8, comprende adicionalmente agregar una fase aniónica que incluye zirconia estabilizada con itria y/o escandio o ceria estabilizada con óxido de tierras raras a la fase metálica de Ni y fase R-P a base de Mn $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$, en la que el ánodo reducido incluye la fase aniónica en una cantidad de 35 por ciento en peso a 65 por ciento en peso.
13. El método de la reivindicación 8, en el que el ánodo reducido consiste esencialmente de la constitución de fase de metal de Ni y el compuesto $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ que tiene la constitución de fase R-P con base en Mn.

14. El método de la reivindicación 8, comprende adicionalmente formar una capa conductora al ánodo adyacente al ánodo, en la que la capa conductora al ánodo comprende un cermet, en el que la fase metálica en el cermet comprende Ni.

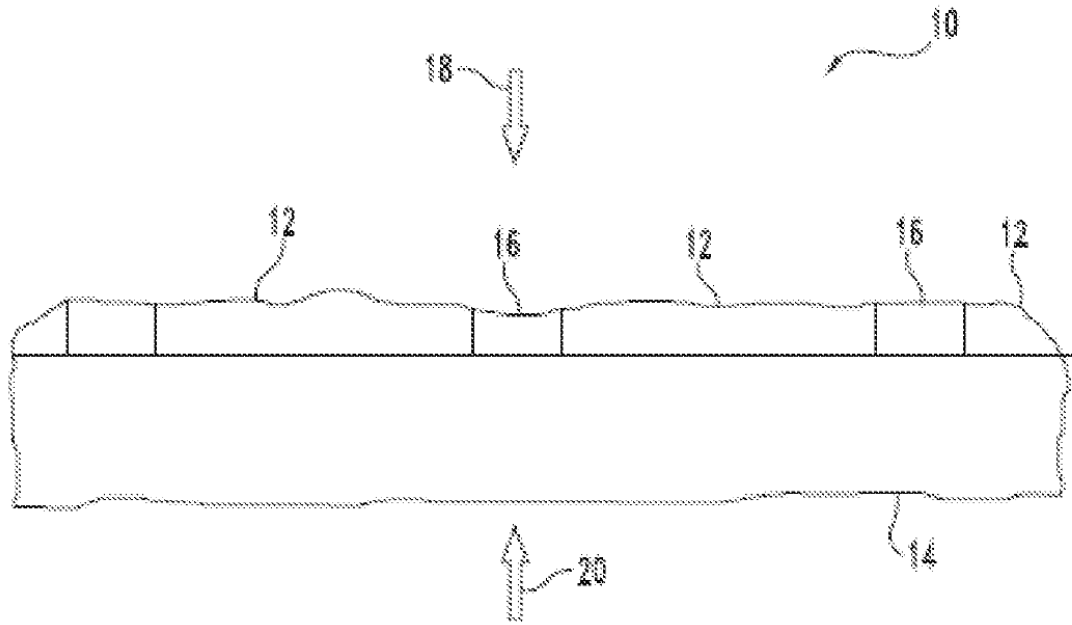


FIG. 1

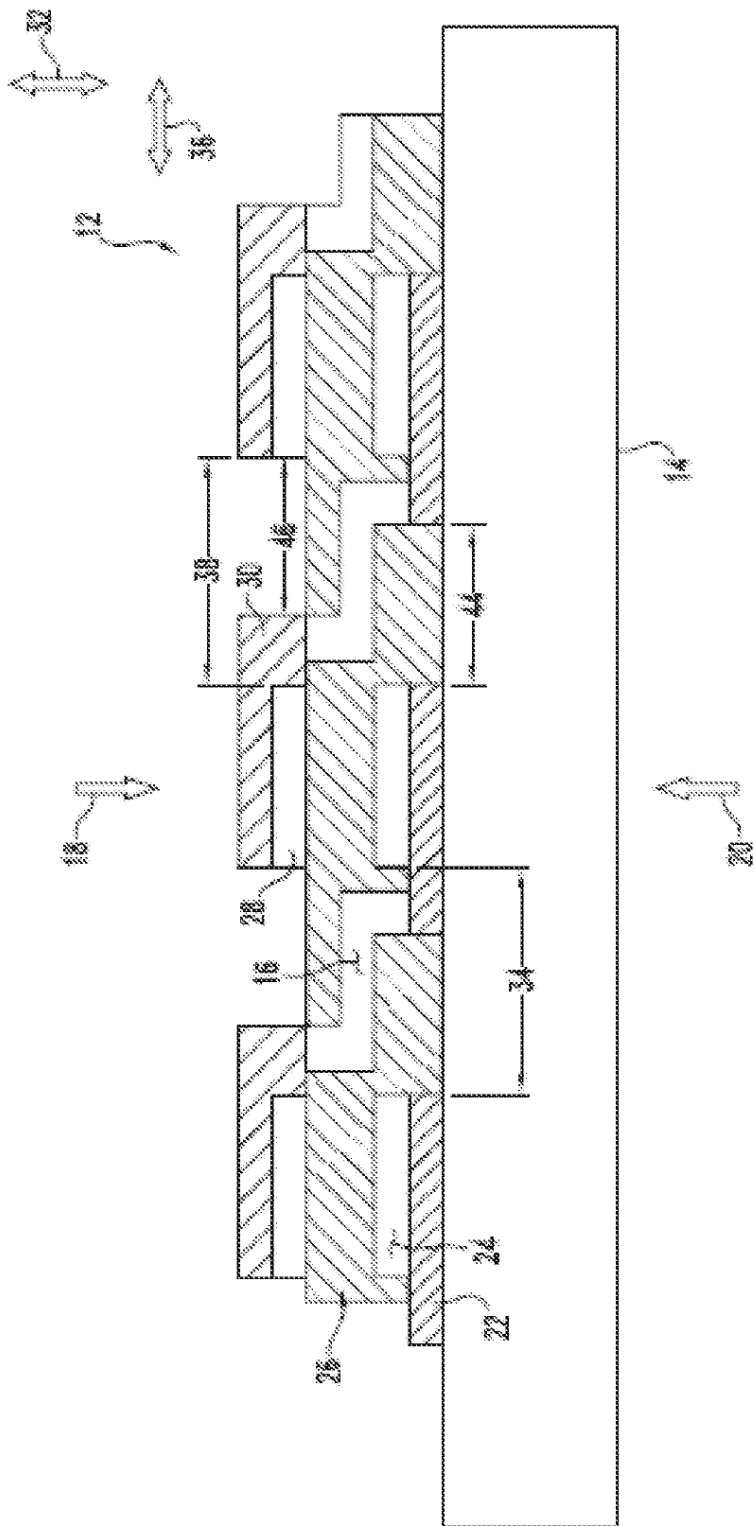


FIG. 2

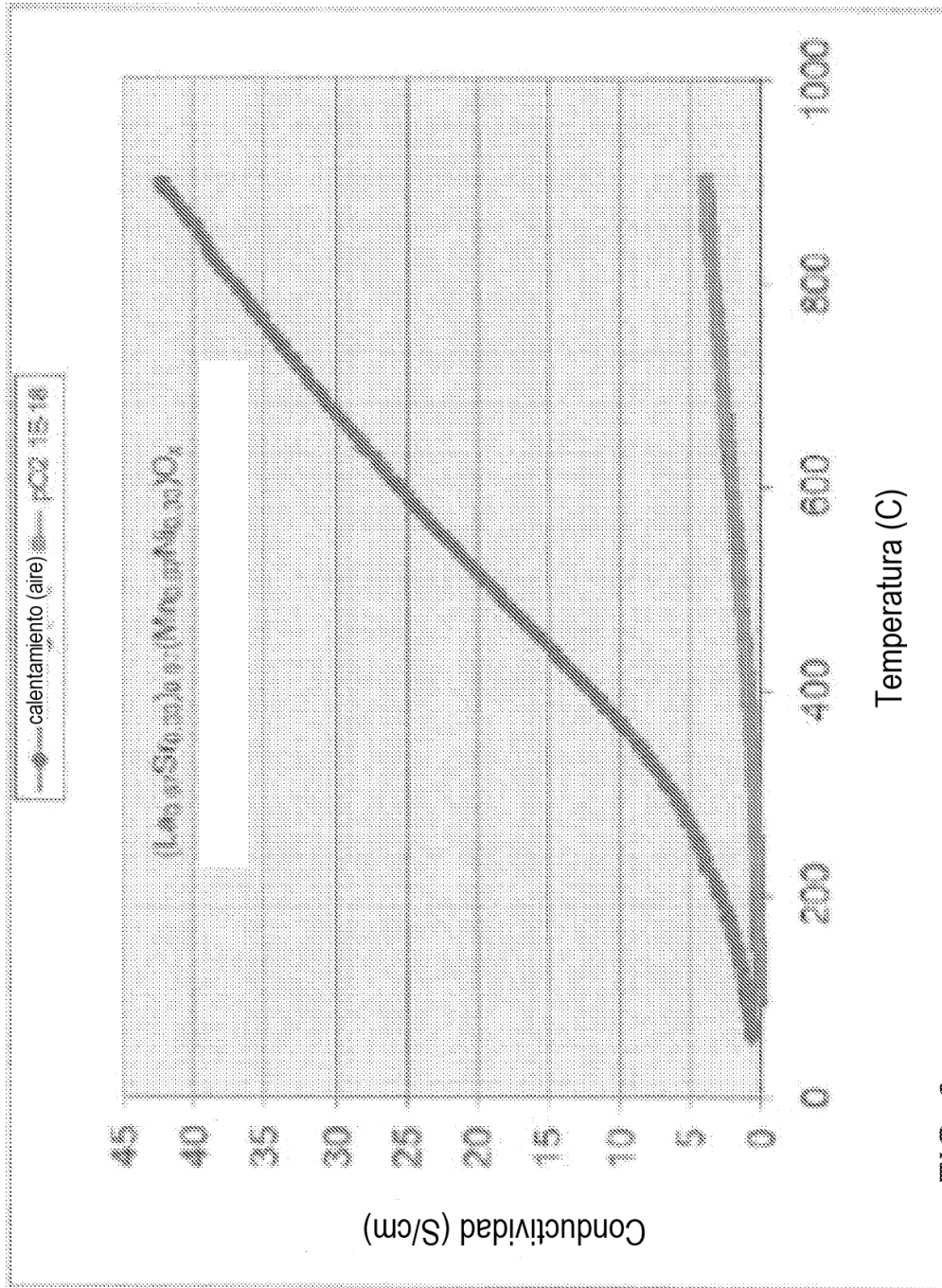


FIG. 3

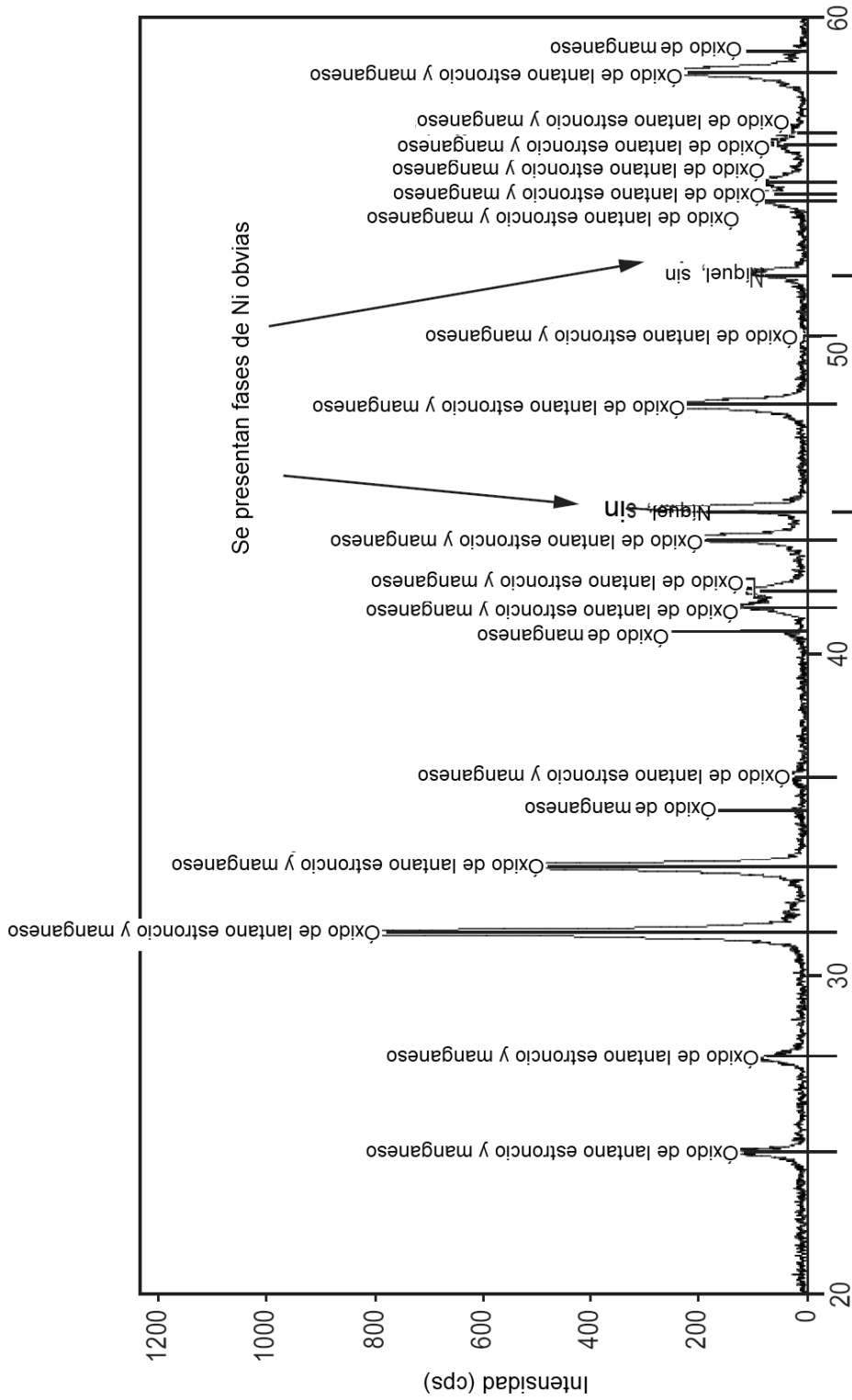


FIG. 4

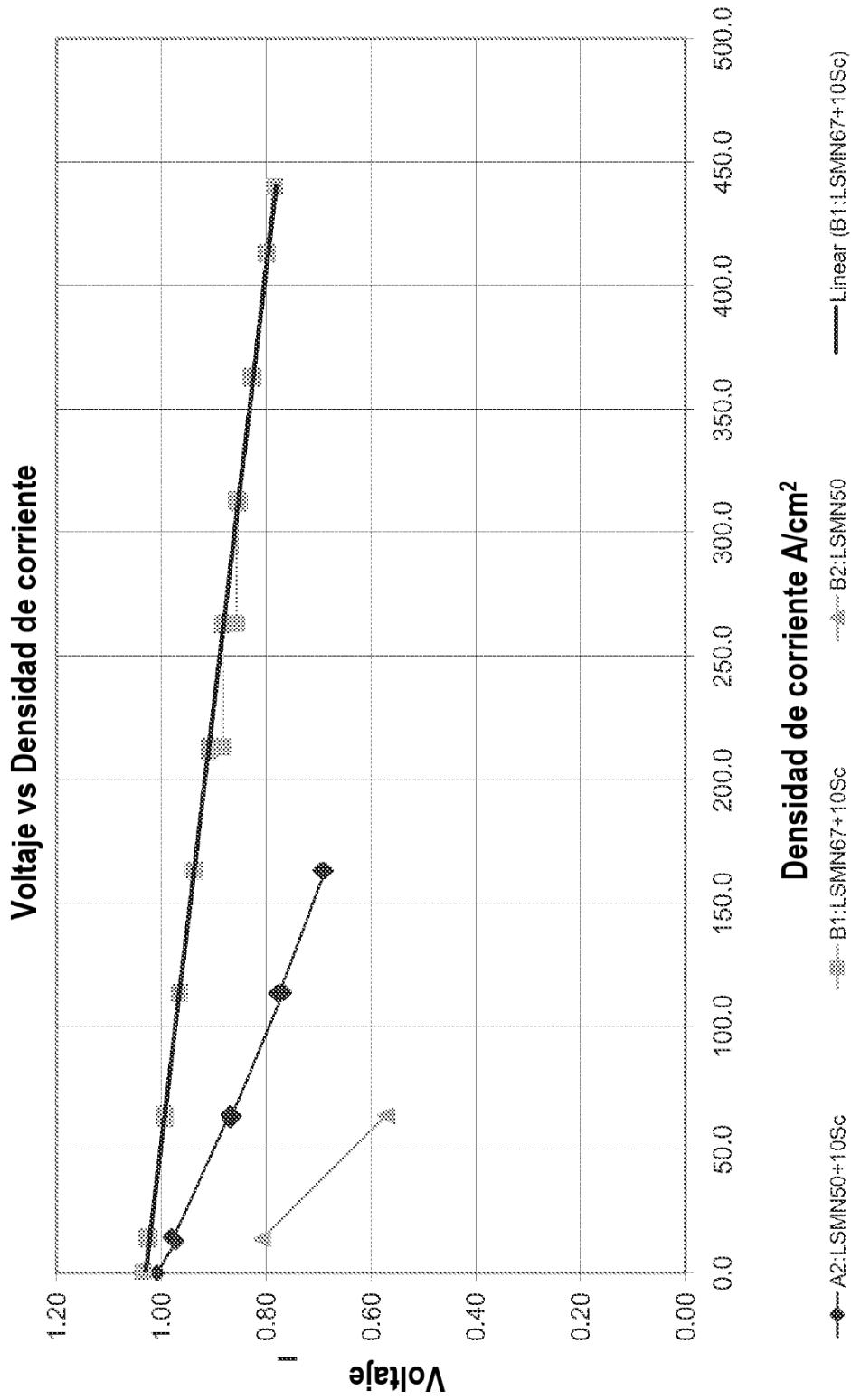


FIG. 5