

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 265**

51 Int. Cl.:

H01M 8/12	(2006.01)
H01M 8/126	(2006.01)
H01M 8/02	(2006.01)
H01M 4/86	(2006.01)
H01M 4/90	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.08.2012 PCT/US2012/052073**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.02.2013 WO13028869**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2012 E 12825018 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 2748884**

54 Título: **Célula de combustible de óxido sólido con ánodo compuesto con integridad mecánica mejorada e incremento en la eficiencia**

30 Prioridad:

25.08.2011 US 201161527375 P

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

10.07.2020

73 Titular/es:

**UNIVERSITY OF FLORIDA RESEARCH
FOUNDATION, INC. (100.0%)
223 Grinter Hall
Gainesville, FL 32611, US**

72 Inventor/es:

YOON, HEE, SUNG

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 773 265 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

Célula de combustible de óxido sólido con ánodo compuesto con integridad mecánica mejorada e incremento en la eficiencia

5 Base de la invención

10 Las células de combustible combinan oxígeno y combustible para generar por vía química electricidad, sin combustión. Las células de combustible son dispositivos simples que no contienen partes móviles, que consisten esencialmente en cuatro elementos funcionales: cátodos, electrolitos, ánodos e interconexiones. La tecnología de célula de combustible de óxido sólido (SOFC) tiene ventaja distintiva sobre las células de combustible que le compiten (por ejemplo carbonato fundido, electrolitos de polímero, ácido fosfórico y álcali) debido a una habilidad para usar combustibles diferentes a hidrógeno (tales como metano, butano o incluso gasolina y diesel) y una relativa insensibilidad al CO que puede actuar como un combustible para estas células, pero que actúa como un veneno para otros tipos de célula de combustible. El diseño general de una SOFC es dos electrodos porosos separados por un electrolito cerámico. La fuente de oxígeno, típicamente aire, entra en contacto con el cátodo, por ejemplo un estroncio dotado con manganito de lantano (LSM) u otro material convencional de cátodo, para formar iones oxígeno mediante reducción por electrones en la frontera del triple fase de metal de los cátodos/óxido metálico/oxígeno. Los iones oxígeno se difunden a través del material de electrolito, el cual es típicamente un material cerámico que puede funcionar como un excelente conductor de iones oxígeno, a las temperaturas a las cuales se usan las células. Los iones oxígeno encuentran el combustible en el ánodo formando agua, dióxido de carbono (con combustibles de hidrocarburo), calor y electrones, que son transportados desde el ánodo a través de las interconexiones, a un circuito externo y finalmente de vuelta al cátodo.

25 Aunque las SOFCs son simples en concepto, la identificación de materiales eficientes para los componentes y diseño de componentes efectivos es aún un enorme desafío. Los materiales requieren no solo las propiedades eléctricas necesarias, sino que tienen que ser química y estructuralmente estables. Las SOFCs del estado de la técnica operan a temperaturas de aproximadamente 1000 °C, para lograr densidades de corriente y potencia suficientemente altas. La reactividad de los componentes, mutuamente y/o con el oxígeno y/o con el combustible, y la interdifusión entre los componentes presenta un desafío a las temperaturas elevadas. Los coeficientes de expansión térmica de los materiales tienen que estar suficientemente ajustados, para minimizar las tensiones térmicas que pueden conducir a la ruptura y falla mecánica. El lado de aire de la célula tiene que operar en una atmósfera oxidante y el lado el combustible tiene que operar en una atmósfera reductora.

35 Uno de los materiales de electrolito más comunes para las células de combustible son zirconia estabilizada con itrio (YSZ) que suministran zirconia estabilizada en la estructura cúbica a bajas temperaturas y suministran vacíos de oxígeno. Como alternativa al YSZ para células a baja temperatura, por debajo de 800 °C, están los óxidos dopados de cerio y óxidos dopados de bismuto. Aunque estos materiales han mostrado ser prometedores, no son particularmente robustos mecánicamente en la atmósfera reductora del ánodo. Los electrolitos a base de óxido de bismuto tienen elevadas conductividades de ion oxígeno, que son suficientes para las operaciones a baja temperatura, pero requieren elevados niveles de PO₂ para suficiente estabilidad termodinámica. Bajo PO₂ en el ánodo promueve la descomposición del óxido de bismuto, lo cual puede resultar en la falla de las SOFC. Los electrolitos a base de óxido de cerio tienen como ventaja la elevada conductividad iónica en aire y pueden operar efectivamente a bajas temperaturas (por debajo de 700 °C). Sin embargo, estos electrolitos son susceptibles de reducción de Ce⁺⁴ a Ce⁺³ en el ánodo, conduciendo a conductividad electrónica y una fuga de corriente entre el ánodo y el cátodo.

50 Adicionalmente a la necesidad de un electrolito superior, son deseables mejoras en el ánodo y el cátodo. En Wachsmann et al., publicación de solicitud de PCT No. WO/2010/045329 se divulga una mejora significativa para un ánodo para SOFCs. Sin embargo, aunque Wachsmann et al. enseñan el uso de una capa funcional de ánodo (AFL) que mejora la frontera de fase triple entre el ánodo, electrolito y combustible, el ánodo tiene límites en el intervalo de condiciones útiles de operación, debido a los requerimientos de estabilidad mecánica. Por ello, es deseable un ánodo que permita el desempeño mejorado divulgado por Wachsmann et al., pero con estabilidad mecánica incluso mayor.

55 El documento EP1939967 A1 divulga ánodos de SOFC adicionales, que usan capas de soporte y funcional.

Breve resumen

60 Realizaciones de la invención están dirigidas a una célula de combustible de óxido sólido con un ánodo compuesto, que comprende una capa de soporte de ánodo (ASL) que comprende zirconia estabilizada con níquel e itrio (Ni-YSZ) y una capa funcional de ánodo (AFL) que comprende cerio dopado con níquel y gadolinio Ni-GDC. La AFL de Ni-GDC tiene de 5 a 40 μm de espesor y está colocada sobre una ASL de 250 a 500 μm de espesor. En una realización de la invención, una segunda AFL que comprende cerio dopado con gadolinio (GDC), puede ser formada sobre la superficie de AFL de Ni-GDC, opuesta a la ASL. La SOFC comprende una capa de electrolito de GDC que está situada sobre la última AFL, distal a la ASL del ánodo compuesto.

Breve descripción de los dibujos

5 La figura 1 es una imagen SEM de un ejemplo de ánodo compuesto, de acuerdo con una realización de la invención, y capa de electrolito dispuesta sobre la AFL del ánodo compuesto para uso en una SOFC, de acuerdo con una realización de la invención.

La figura 2 es una gráfica de Voltaje de Circuito Abierto (escala izquierda) y Densidad de Potencia (escala derecha) para una SOFC construida con una ASL de Ni-GDC a diferentes temperaturas.

10 La figura 3 es una gráfica de Voltaje de Circuito Abierto (escala izquierda) y Densidad de Potencia, (escala derecha) para una SOFC construida con un ánodo compuesto de ASL de Ni-YSZ/AFL de Ni-GDC, de acuerdo con una realización de la invención a diferentes temperaturas.

Divulgación detallada

15 Las realizaciones de la invención están dirigidas a SOFCs con ánodos compuestos, en las que la estabilidad mecánica es mejorada, sin sacrificio del desempeño de la célula. En la invención, un ánodo compuesto comprende una capa de soporte de ánodo (ASL) que comprende zirconia estabilizada con níquel e itrio (Ni-YSZ) con una capa funcional de ánodo (AFL), que comprende cerio dopado con níquel y gadolinio (Ni-GDC); en las que en una SOFC, de acuerdo con una realización de la invención, la AFL reside entre y hace contacto con la ASL del ánodo en una capa de electrolito que comprende GDC. Adicionalmente, puede formarse una segunda AFL que comprende GDC, sobre la AFL de Ni-GDC para acoplar mejor la AFL de Ni-GDC al electrolito de GDC. El ánodo compuesto es mecánicamente estable en la atmósfera reductora del combustible, dado que el electrolito sólido expuesto al combustible es la ASL de Ni-YSZ, mientras la AFL de Ni-GDC suministra una interfaz triple superior entre el combustible, ánodo y electrolito, para desempeño superior en las SOFCs, incluyendo SOFCs que son usadas a temperaturas relativamente bajas, <700 °C. También se divulga un método para la preparación del ánodo compuesto que tiene una ASL de Ni-YSZ y una AFL de Ni-GDC.

20 La ASL es una capa de Ni-YSZ de 250 a 500 µm de espesor y la AFL de Ni-GDC tiene de 5 a 40 µm de espesor. Se logra una buena interfaz de contacto con buena conductividad de iones y eléctrica. Puede infundirse una solución de nitrato de gadolinio, nitrato de cerio y, opcionalmente, nitrato de níquel, dentro de un ánodo parcialmente sinterizado para incrementar la densidad. La capa de electrolito GDC de una SOFC reside sobre la AFL de Ni-GDC, en contacto íntimo con la AFL. El ánodo compuesto y la SOFC pueden ser formados mediante cualquier método en el que las capas puedan tener contacto íntimo.

25 En una realización, NiO-YSZ puede ser fundida y sinterizada parcialmente para formar una tapa de cualquier forma deseada, por ejemplo una placa plana o un cilindro. Puede aplicarse una pasta líquida de NiO-GDC sobre la cinta de NiO-YSZ mediante cualquier método apropiado para la forma de la cinta, por ejemplo recubrimiento por giro, sobre una cinta de NiO-YSZ en la forma de una placa plana. La carga de la pasta líquida, el tamaño de las partículas en la pasta líquida, y la cantidad de pasta líquida depositada, son controladas para lograr un espesor y capa deseados de AFL. Puede llevarse a cabo una segunda sinterización parcial para fijar la capa de Ni-GDC sobre la cinta de NiO-YSZ. Este precursor de ánodo parcialmente sinterizado puede ser infiltrado desde la superficie expuesta de NiO-GDC con una mezcla de una solución de nitrato (de gadolinio, cerio, y, opcionalmente, níquel), en el que después del secado, puede aplicarse una pasta líquida de GDC sobre la estructura superior para formar una capa de electrolito para la SOFC. A continuación, el ánodo compuesto de Ni-YSZ/Ni-GDC, ánodo y electrolito, pueden ser sinterizados completamente para lograr una estructura densa de electrolito y ánodo.

30 En otra realización, se forman dos cintas de NiO-YSZ y NiO-GDC que coinciden, en la que la cinta de NiO-GDC tiene de 5 a 40 µm de espesor. Las dos cintas son laminadas conjuntamente mediante calandrado y/o compresión, usando un rodillo y/o una placa calentada bajo presión, y calentamiento, seguido por sinterización parcial de las capas laminadas. Se deposita una pasta líquida de GDC sobre la superficie de la capa de NiO-GDC de las capas sinterizadas compuestas en capas, para formar una delgada capa uniforme de electrolito, para alcanzar una capa densa de electrolito sobre la capa de Ni-GDC del ánodo compuesto, mediante sinterización completa. Adicionalmente, puede infiltrarse una solución de nitrato de gadolinio y nitrato de cerio dentro de las capas unidas parcialmente sinterizadas, antes o después de la deposición sobre la pasta líquida de GDC, mientras está sobre una placa calentada, para conducir la solución de nitrato dentro de la estructura y sinterizar parcialmente las capas enlazadas infundidas. La figura 1 muestra una imagen SEM de un ejemplo de ánodo compuesto de NiO-YSZ/NiO-GDC con un electrolito de GDC dispuesto sobre la superficie de la AFL.

35 En otra realización, se forman tres cintas de NiO-YSZ, NiO-GDC, y GDC que coinciden, en la que las cintas de NiO-GDC y GDC tienen 30 µm o menos de espesor. Las tres cintas son laminadas conjuntamente mediante calandrado, presión usando un rodillo y/o una placa calentada bajo presión y calor, seguido por sinterización parcial de las capas laminadas. Las capas unidas parcialmente sinterizadas son infiltradas con una solución de nitrato de gadolinio y nitrato de cerio sobre una placa calentada, seguido por sinterización completa de la estructura de electrolito de ánodo compuesto.

De acuerdo con una realización de la invención, una SOFC comprende el ánodo compuesto con un electrolito de GDC, un cátodo, y las interconexiones necesarias. El electrolito de GDC puede ser una porción de un electrolito de bicapa. Los electrolitos de bicapa, cátodos y otros componentes de las SOFCs, útiles para SOFCs de temperatura relativamente baja, son divulgados en Wachsmann et al., Publicación de Solicitud de PCT No. WO/2010/045329.

5 Métodos y materiales

ASL de NiO-GDC

10 Se prepararon ASLs de NiO-GDC mediante fundición en cinta de una mezcla de polvo de NiO y $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$. Se molieron en un molino de bolas polvos de NiO (CAS 1313, Alfa Aesar) y GDC (LOT H-050708, Rhodia) en una relación de 65:35 % en peso usando aceite de pescado Menhaden como un agente de dispersión en un sistema de solvente mixto de tolueno/etanol por 24 horas para formar una suspensión. Se añadieron a la suspensión una mezcla de plastificante de butil bencil ftalato (BBP), polietileno glicol (PEG), y aglutinante de polivinil butiral (PVB) y se

15 molió en molino de bolas por otras 24 horas para formar una pasta líquida. Se transfirió la pasta líquida a una cámara a vacío y se eliminó el gas. Se moldeó en cinta la pasta líquida usando Procast (DHI, Inc.). La cinta resultante de NiO-GDC fue secada por 2 horas a 100 °C, después de lo cual se pincharon cintas verdes circulares con un diámetro de 32 mm. las cintas de ánodo circular fueron sinterizadas parcialmente a 900 °C por 2 horas.

20 AFL de NiO-YSZ ASL(Ni)-GDC

Se prepararon ASLs de NiO-YSZ mediante fundición en cinta de una mezcla de NiO y 3 a 8 % molar de polvo de zirconia estabilizada con itrio. Se combinaron polvos de NiO (CAS 1313, Alfa Aesar) y YSZ (3YSZ o 8YSZ, Tosoh) en una relación de 65:35 % en peso. Se molió la mezcla en un molino de bolas con aceite de pescado Menhaden como un agente de dispersión en un sistema de solvente mixto de tolueno/etanol, por 24 horas para formar una suspensión. Se añadieron a la suspensión una mezcla plastificante de butil bencil ftalato (BBP), polietileno glicol (PEG), y aglutinante de polivinil butiral (PVB) y se molió en molino de bolas por otras 24 horas.

25 En un molino de bolas se molió una mezcla de polvos de NiO y GDC (relación en % en peso de 65:35) por 24 horas con aceite de pescado Menhaden en etanol. Se añadieron PVB y di-n butil ftalato (DBP) y la pasta líquida fue molida en molino de bolas por 24 horas adicionales. Se aplicó la pasta líquida de NiO-GDC sobre la ASL de Ni-YSZ usando un método de cobertura por giro y se trataron térmicamente las muestras a 900 °C por 1 hora.

30 Capa funcional de ánodo (AFL)

Se preparó una solución 1 M de precursor de GDC en etanol usando nitrato de cerio (III) y nitrato de gadolinio (III). La solución de precursor fue aplicada sobre el sustrato de ánodo mediante un método de recubrimiento con rodillo o método de recubrimiento por atomización, y se trató con calor a 900 °C por 1 hora.

35 Se preparó una solución de precursor de Ni, nitrato de níquel (II) en etanol, tal que la solución de precursor de GDC y solución de precursor de Ni fueron de concentración similar. Las soluciones de precursor de Ni y GDC fueron aplicadas con rodillo o atomizadas individualmente para dar una AFL compuesta, de Ni-GDC. La AFL compuesta fue tratada con calor a 900 °C por 1 hora.

40 Se preparó una AFL de varias capas mediante aplicación con rodillo o recubrimiento por atomización, de una capa funcional pura de GDC sobre la AFL compuesta de Ni-GDC situada sobre una placa caliente. Una vez depositada la cantidad deseada de precursor de GDC, se trató con calor la muestra a 900 °C por 1 hora.

50 Electrolito de GDC

Se molió en un molino de bolas polvo de GDC por 24 horas con aceite de pescado Menhaden en etanol. Después de la molienda en molino de bolas se añadieron PVB y di-n butil ftalato (DBP) y se molió la pasta líquida en un molino de bolas por otras 24 horas. La pasta líquida de GDC fue aplicada sobre una superficie de ánodo mediante recubrimiento por giro. La muestra fue sinterizada a 1450 °C por 4 horas usando una tasa de rampa de 3 °C/minuto en aire.

55

Cátodo de LSCF-GDC

Se prepararon tintas de cátodo mediante mezcla de polvo de $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (Praxair) y polvo de GDC (Rhodia), en una relación de % en peso de 50:50, con los solventes α -terpinol y etanol, el plastificante DBP, y el aglutinante PVB, usando un mortero y pistilo. Después de mezcla por 30 minutos, se aplicó la tinta mediante pintura con brocha de manera homogénea sobre el electrolito de GDC. Después de secar por 1 hora a 120 °C, se aplicó un segundo recubrimiento de tinta de cátodo. Los cátodos fueron horneados a 1100 ~ 1200 °C por 1 hora.

60

65

Caracterización de la célula

5 Sobre ambos electrodos se aplicó pasta de Pt mediante pintura con brocha, los cuales estaban en contacto con una malla de Pt y alambres de oro conductores para formar colectores de corriente. Los electrodos con colectores de corriente fueron tratados con calor a 900 °C por 1 hora.

10 Se colocaron muestras de célula de combustible sobre un tubo de zirconio en un aparato de prueba hecho a la medida usando un sellante ceramabond de dos partes (una mezcla de polvo 517 y líquido 517 de Aremco). Se suministraron aire seco, a 90 metros cúbicos en condiciones estándar, e hidrógeno húmedo, a 90 metros cúbicos en condiciones estándar, en el lado del cátodo y el ánodo, respectivamente, de la célula de combustible. Se llevaron a cabo mediciones de OCP y la corriente-voltaje (I-V), a diferentes temperaturas usando un potencióstato Solartron 1287.

15 A 650 °C, una temperatura de operación para SOFCs de Temperatura Intermedia, célula con Ni-GDC y ASLs de Ni-YSZ produjo el mismo Voltaje de Circuito Abierto (OCV) de 0.89V, como se muestra en las figuras 2 y 3, respectivamente. La máxima densidad de potencia de la célula ASL de Ni-GDC fue de aproximadamente 680 mW/cm², y la de la célula de ASL de NiO-YSZ fue de aproximadamente 780mW/cm². La diferencia en la máxima densidad de potencia entre la célula de soporte de NiO-YSZ y la célula de NiO-GDC, se debió al espesor y porosidad del soporte de ánodo.

20 Debería entenderse que los ejemplos y realizaciones descritos en esta memoria, son solamente para propósitos ilustrativos y que personas diestras en la técnica sugerirán diferentes modificaciones o cambios a la luz de ellos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una célula de combustible de óxido sólido, que comprende una capa de soporte de ánodo que comprende cinta de zirconia estabilizada con níquel e itrio Ni-YSZ y una capa funcional de ánodo, que comprende cerio dopado con níquel y gadolinio Ni-GDC, en la que la capa de Ni-YSZ de soporte de ánodo tiene 250 a 500 μm de espesor y la capa funcional de Ni-GDC de ánodo tiene 5 a 40 μm de espesor; y una capa de electrolito de GDC, en la que la capa funcional de ánodo está entre la capa de soporte de ánodo y la capa de electrolito.
- 10 2. La célula de combustible de óxido sólido de la reivindicación 1, que comprende además una segunda capa funcional de ánodo que comprende cerio dopado con gadolinio GDC, en la que la capa funcional de Ni-GDC de ánodo está entre la capa de soporte de ánodo y la segunda capa funcional de ánodo.
- 15 3. La célula de combustible de óxido sólido de la reivindicación 2, en la que la segunda capa funcional de ánodo tiene de 5 a 30 μm de espesor.
4. La célula de combustible de óxido sólido de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además un cátodo de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -GDC.
- 20 5. La célula de combustible de óxido sólido de la reivindicación 1, en la que la capa de soporte de ánodo de Ni-YSZ tiene 250 μm .

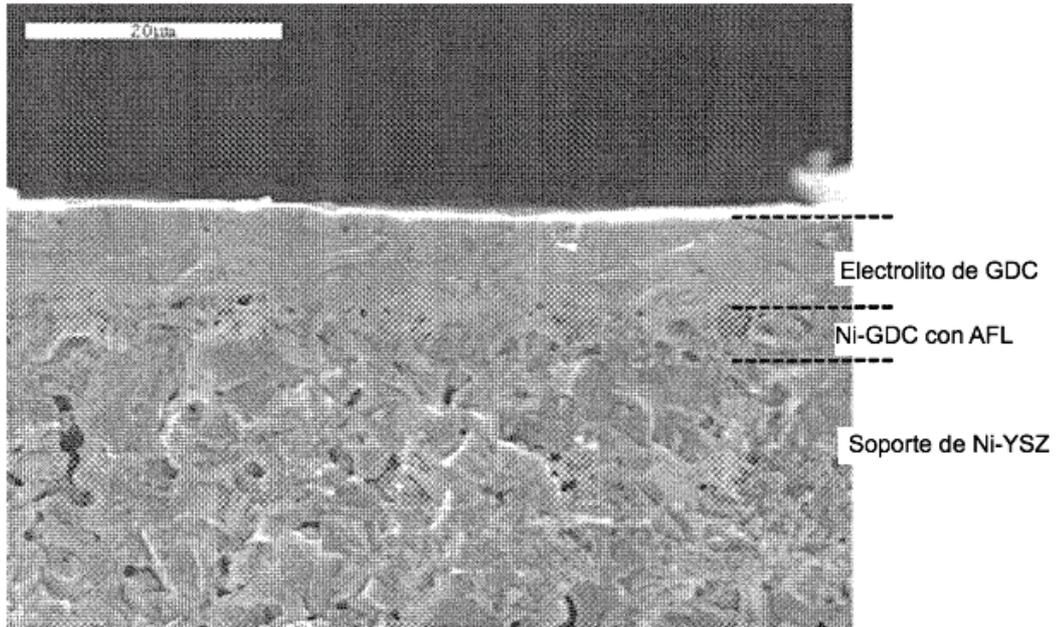


Figura 1

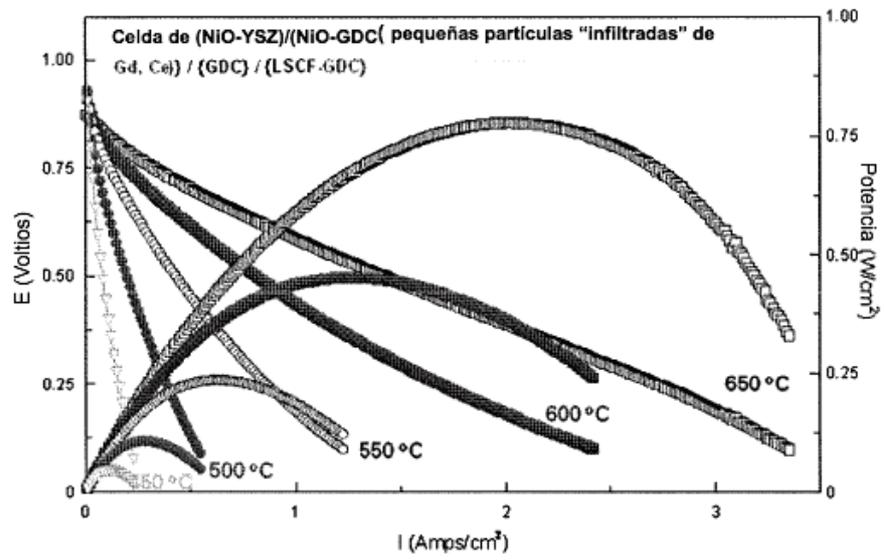


Figura 2

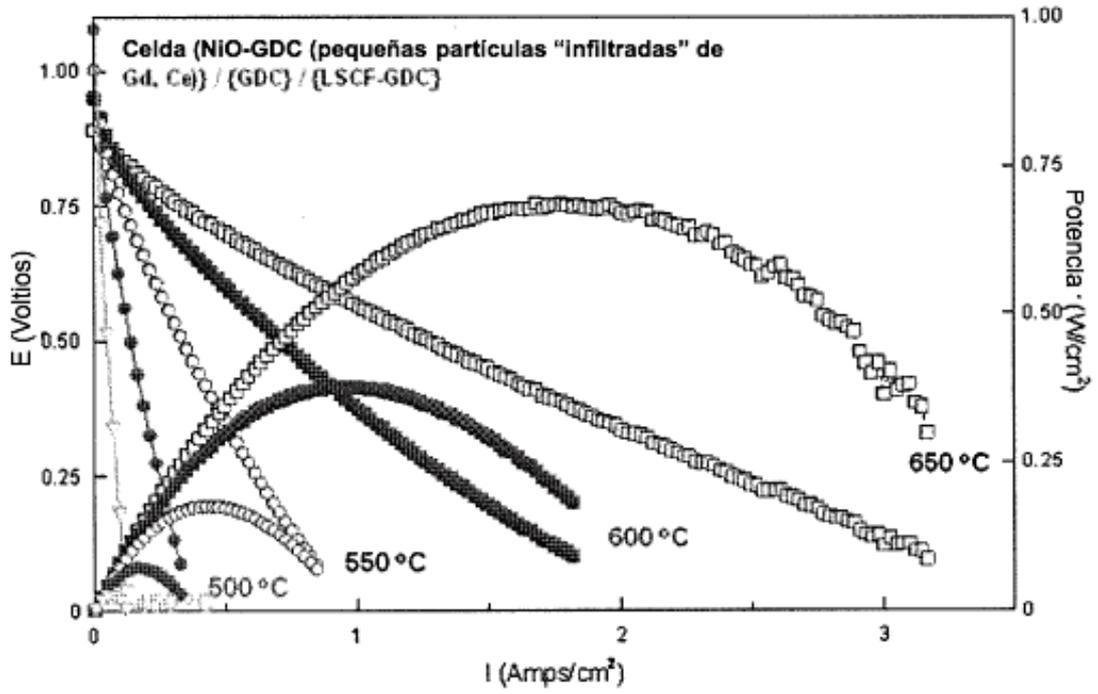


Figura 3