

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 922 876**

51 Int. Cl.:

H01M 8/1213 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01)
H01M 8/124 (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01)
B05D 3/02 (2006.01)
H01M 8/1246 (2006.01)
H01M 8/1253 (2006.01)
H01M 8/126 (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.03.2017 PCT/US2017/022884**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.09.2017 WO17161226**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2017 E 17767596 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2022 EP 3430666**

54 Título: **Pilas de combustible de óxido sólido con capas funcionales catódicas**

30 Prioridad:

18.03.2016 US 201662310358 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.09.2022

73 Titular/es:

**REDOX POWER SYSTEMS LLC (50.0%)
4467 Technology Drive Suite 2107 Building 387
College Park, MD 20742, US y
UNIVERSITY OF MARYLAND, COLLEGE PARK
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**PAN, KE-JI;
ABDUL JABBAR, MOHAMMED, HUSSAIN;
DING, DONG y
WACHSMAN, ERIC**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 922 876 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

Pilas de combustible de óxido sólido con capas funcionales catódicas

5 **Campo técnico**

En varias realizaciones, la presente invención se refiere a pilas de combustible de óxido sólido y, en particular, a pilas de combustible de óxido sólido con capas intermedias funcionales en el lado del cátodo, así como a un método de conversión electroquímica de un combustible que contiene hidrógeno a electricidad utilizando una pila de combustible de óxido sólido.

Antecedentes

Las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC o *solid oxide fuel cell*) son dispositivos electroquímicos muy eficaces y respetuosos con el medio ambiente que son capaces de convertir directamente la energía química almacenada en combustibles de hidrógeno o de hidrocarburos en energía eléctrica. Durante el funcionamiento de la SOFC, los iones de oxígeno migran de un cátodo a un ánodo a través de un electrolito denso. En el ánodo, los iones de oxígeno oxidan el combustible, dando como resultado la generación de electrones que se pueden dirigir a través de un circuito externo. Las SOFC se pueden usar, por ejemplo, para la generación de energía portátil y sin conexión a la red.

Aunque las SOFC tienen muchas ventajas con respecto a otros tipos de pilas de combustible, muchas SOFC convencionales funcionan a altas temperaturas (por ejemplo, a 800 °C o superiores), lo que puede llevar a la degradación de los componentes de la pila, a mayores tiempos de puesta en marcha y a costes de mantenimiento elevados. Si bien una operación a menor temperatura resolvería muchos de estos problemas, el funcionamiento a menores temperaturas también presenta desafíos operativos. Por ejemplo, las pérdidas internas en el electrolito y la resistencia catódica normalmente son mayores durante el funcionamiento a una temperatura menor. Por tanto, existe la necesidad de estructuras SOFC que tengan un rendimiento mejorado durante un funcionamiento a baja temperatura.

El documento US 2014/0193743 A1 se refiere a un método para la densificación de capas cerámicas, especialmente capas cerámicas con tecnología de pilas de óxidos sólidos y productos obtenidos mediante el método. El documento US 2008/0248395 A1 se refiere a un ensamblaje unido de electrolito-electrodo y al método para la producción de este. Ni. *et al.*, *J. Power Sources*, 266 (2014) 393-400, describen la densificación de una capa de barrera de $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ mediante una reacción en estado sólido *in situ*. Wang *et al.* describen la investigación y la optimización de la reactividad interfacial entre $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ y $Zr_{0,89}Sc_{0,1}Ce_{0,01}O_{2-δ}$ para pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia y de alto rendimiento. El documento US 2014/0322633 A1 se refiere a una pila de combustible de óxido sólido que comprende una capa que evita reacciones y un método de fabricación de esta.

Sumario

El primer aspecto de la presente invención se refiere a una pila de combustible de óxido sólido que comprende: un cátodo; un electrolito sólido compuesto por múltiples capas para conducir iones de oxígeno del cátodo a un ánodo; un ánodo para hacer reaccionar los iones de oxígeno procedentes del electrolito sólido con un combustible que contiene hidrógeno; y, dispuesta entre el cátodo y el electrolito sólido, una capa funcional para reducir la resistencia interfacial entre el cátodo y el electrolito sólido, en donde a) la capa funcional comprende al menos uno de entre óxido de cerio dopado con gadolinio dopado con cobalto y óxido de cerio dopado con samario dopado con cobalto, y b) la capa funcional tiene un espesor de 0,1 a 5 μm , en donde (i) la capa funcional contiene cobalto y (ii) al menos una porción del electrolito sólido contiene cobalto, y en donde una concentración de cobalto en la al menos una porción del electrolito sólido es menor que una concentración de cobalto en la capa funcional.

El segundo aspecto de la presente invención se refiere a una pila de combustible de óxido sólido que comprende: un cátodo; un electrolito sólido compuesto por múltiples capas para conducir iones de oxígeno del cátodo a un ánodo; un ánodo para hacer reaccionar los iones de oxígeno procedentes del electrolito sólido con un combustible que contiene hidrógeno; y, dispuesta entre el cátodo y el electrolito sólido, una capa funcional para reducir la resistencia interfacial entre el cátodo y el electrolito sólido, en donde a) la capa funcional comprende al menos uno de entre óxido de cerio dopado con gadolinio dopado con cobalto y óxido de cerio dopado con samario dopado con cobalto, y b) la capa funcional tiene un espesor de 5 a 20 μm , en donde (i) la capa funcional contiene cobalto y (ii) al menos una porción del electrolito sólido contiene cobalto, y en donde una concentración de cobalto en la al menos una porción del electrolito sólido es menor que la concentración de cobalto en la capa funcional.

El tercer aspecto de la presente invención se refiere a un método de conversión electroquímica de un combustible que contiene hidrógeno a electricidad utilizando una pila de combustible de óxido sólido que comprende (i) un cátodo, (ii) un ánodo, (iii) un electrolito sólido compuesto por múltiples capas dispuesto entre el ánodo y el cátodo, y (iv) una capa funcional dispuesta entre el cátodo y el electrolito sólido, que comprende preferentemente al menos uno de óxido de cerio dopado con gadolinio dopado con cobalto u óxido de cerio dopado con samario dopado con cobalto, comprendiendo el método: ionizar el oxígeno en el cátodo, produciendo, de ese modo, iones de oxígeno; conducir los iones de oxígeno del cátodo al ánodo, mediante lo cual la capa funcional reduce la resistencia interfacial entre el

cátodo y el electrolito sólido; y hacer reaccionar los iones de oxígeno con el combustible en el ánodo, generando así electricidad, seleccionar como temperatura de funcionamiento una temperatura inferior a 550 °C cuando el espesor de la capa funcional es de 5 µm o menos; o seleccionar como temperatura de funcionamiento una temperatura superior a 550 °C cuando el espesor de la capa funcional es de 5 µm o más, en donde (i) la capa funcional contiene cobalto y (ii) al menos una porción del electrolito sólido contiene cobalto, y en donde una concentración de cobalto en la al menos una porción del electrolito sólido es menor que una concentración de cobalto en la capa funcional.

De acuerdo con varias realizaciones de la presente invención, las SOFC incorporan capas funcionales delgadas entre el electrolito y el cátodo a fin de reducir la resistencia interfacial entre el electrolito y el cátodo. Sin pretender ceñirse a ninguna teoría particular de funcionamiento, los presentes inventores creen que las capas funcionales de acuerdo con realizaciones de la presente invención mejoran la unión y/o la adhesión en la interfaz entre el cátodo y el electrolito sólido, acelerando así el transporte de los iones de oxígeno dentro de la SOFC. Ejemplos de capas funcionales de acuerdo con realizaciones de la invención incluyen óxido de cerio dopado con gadolinio dopado con cobalto (Co-GDC, por ejemplo, $\text{Co-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$) y óxido de cerio dopado con samario dopado con cobalto (Co-SDC, por ejemplo, $\text{Co-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$). La capa funcional puede estar dispuesta y en contacto directo con el electrolito sólido y el material del cátodo, y la capa funcional se puede fabricar utilizando, por ejemplo, técnicas químicas en húmedo o en estado sólido.

Las capas funcionales de acuerdo con realizaciones de la presente invención pueden proporcionar también una o más ventajas adicionales para el funcionamiento de la SOFC. Por ejemplo, varias capas funcionales (por ejemplo, Co-GDC) tienen números de transferencia iónica (es decir, fracciones de su capacidad total de conducción de corriente conducida mediante transporte iónico) elevados y, por lo tanto, se pueden utilizar para retardar, bloquear o minimizar sustancialmente la conducción electrónica en la SOFC cuando se utiliza con electrolitos de conducción mixta (es decir, electrolitos que son conductores tanto iónicos como electrónicos) tal como el de GDC. Esta reducción de la conducción electrónica puede mejorar ventajosamente, por ejemplo, la tensión de circuito abierto de la SOFC.

Adicionalmente, las capas funcionales de acuerdo con realizaciones de la invención pueden tener coeficientes de intercambio de oxígeno elevados, lo que permite una adsorción y desorción más rápida del oxígeno en la superficie y, por tanto, una incorporación más rápida del oxígeno en la red. Por tanto, la capa funcional puede mejorar el transporte de masa en la interfaz entre el cátodo y el electrolito, lo que reduce la resistencia interfacial a la introducción de oxígeno en el electrolito, aumentando el rendimiento de la SOFC y disminuyendo la resistencia específica de área de la SOFC. Por otra parte, el aumento de los coeficientes de intercambio de oxígeno de las capas funcionales de acuerdo con realizaciones de la invención permite ventajosamente el funcionamiento de la SOFC a temperaturas más bajas. Por ejemplo, el intercambio de oxígeno en la superficie dentro de varias capas funcionales puede ocurrir a temperaturas de tan solo aproximadamente 400 °C, lo que permite el funcionamiento de la SOFC a temperaturas que varían, por ejemplo, de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 750 °C o, incluso, de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 550 °C. De acuerdo con varias realizaciones de la invención, los elevados coeficientes de oxígeno en la superficie son posibles por la aglomeración o redistribución de uno o más elementos de la capa funcional (por ejemplo, un dopante como el Co) hacia o en los límites de grano de la capa funcional, formando así fases ricas en dopante dentro de la capa funcional.

Además, los elementos y/o especies constituyentes dentro de varias capas funcionales de acuerdo con realizaciones de la invención actúan como agentes de sinterización que permiten una mayor densificación de la capa funcional a temperaturas más bajas. Por ejemplo, la Co-GDC puede densificarse a temperaturas de tan solo 900 °C, mientras que la GDC requiere temperaturas de aproximadamente 1400 °C para su densificación. La capacidad de densificar capas funcionales a temperaturas más bajas mantiene una mayor variedad de opciones de compatibilidad de los materiales con respecto a otros materiales dentro de la SOFC (por ejemplo, con materiales de cátodo y electrodo para su compatibilidad química a fin de evitar reacciones de los materiales entre capas) y puede contribuir también a minimizar problemas de desajuste térmico debidos a diferentes coeficientes de expansión térmica entre capas (es decir, tensiones que pueden surgir durante los ciclos de temperatura durante, por ejemplo, la fabricación y/o el funcionamiento, debidos a la contracción y/o expansión diferencial). El uso de capas funcionales de alta densidad también puede minimizar o reducir las pérdidas óhmicas que es posible que se produzcan por el uso de capas porosas o mal sinterizadas. Por último, la capacidad de sinterizar capas funcionales de acuerdo con realizaciones de la invención a temperaturas más bajas también puede evitar o reducir la difusión de varios elementos desde la capa funcional (por ejemplo, Co u otros metales) hacia el electrolito de la SOFC, manteniendo así un mayor rendimiento de la SOFC. De hecho, varias realizaciones de la invención presentan unas SOFC con electrolitos multicapa, en donde la concentración de una especie móvil (por ejemplo, un metal como el Co) dentro de una primera capa del electrolito (donde el primer electrolito está más próximo al cátodo) es mayor que dentro de una segunda capa del electrolito (donde el segundo electrolito está más próximo al ánodo), en donde la primera capa del electrolito está adyacente a la capa funcional. En tales SOFC, la concentración de la especie móvil es aún más elevada (es decir, más elevada que en cualquier capa del electrolito) dentro de la capa funcional. Dichas estructuras pueden resistir de manera ventajosa la interdifusión de la especie móvil y, por lo tanto, mantener un elevado rendimiento de la SOFC.

En un aspecto, realizaciones de la invención presentan una pila de combustible de óxido sólido que incluye, consiste esencialmente en, o consiste en un cátodo, un electrolito sólido, compuesto por múltiples capas, un ánodo y una capa funcional. El electrolito sólido conduce los iones de oxígeno del cátodo al ánodo. En el ánodo, los iones de oxígeno reaccionan con un combustible que contiene hidrógeno para generar electricidad. La capa funcional está dispuesta

entre el cátodo y el electrolito sólido. La capa funcional reduce la resistencia interfacial (por ejemplo, a la conducción iónica) entre el cátodo y el electrolito sólido.

5 Las realizaciones de la invención pueden incluir uno o más de los siguientes en cualquiera de varias combinaciones. La capa funcional puede estar dispuesta en contacto directo con el cátodo y/o con el electrolito sólido. La capa funcional puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en óxido de cerio dopado con gadolinio dopado con cobalto y/u óxido de cerio dopado con samario dopado con cobalto. El cátodo puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en ferrita de lantano, estroncio y cobalto, manganita de lantano y estroncio, cobaltita de lantano y estroncio, ferrita de bario, estroncio y cobalto, cobaltita de samario y estroncio, óxido de cerio dopado con samario y/u óxido de cerio dopado con gadolinio. El electrolito sólido puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en óxido de zirconio estabilizado con óxido de ítrio, óxido de zirconio estabilizado con óxido de escandio, galato de lantano, estroncio y magnesio, óxido de cerio dopado con samario y/u óxido de cerio dopado con gadolinio. El ánodo puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en un material compuesto que incluye, consiste esencialmente en, o consiste en uno o más metales (por ejemplo, níquel) y/o uno o más óxidos metálicos (por ejemplo, óxido de níquel) y un material del electrolito sólido (por ejemplo, óxido de cerio dopado con gadolinio). El ánodo puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en un material compuesto que incluye, consiste esencialmente en, o consiste en uno o más metales (por ejemplo, níquel) y/o uno o más óxidos metálicos (por ejemplo, óxido de níquel) y óxido de zirconio estabilizado con óxido de ítrio. El espesor de la capa funcional puede variar de 0,1 μm a 5 μm , o de 5 a 20 μm , o de 5 μm a 10 μm . El combustible que contiene hidrógeno puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en hidrógeno y/o un hidrocarburo. La capa funcional puede contener uno o más metales u otros dopantes (por ejemplo, cobalto, samario, etc.) a una composición que varía de aproximadamente un 0,1 % en moles a aproximadamente un 10 % en moles, de aproximadamente un 0,2 % en moles a aproximadamente un 8 % en moles, o de aproximadamente un 0,5 % en moles a aproximadamente un 5 % en moles. La capa funcional y al menos una porción del electrolito sólido (por ejemplo, una o más capas de un electrolito compuesto por múltiples capas) pueden contener ambas uno o más metales u otros dopantes (por ejemplo, cobalto, samario, etc.). La concentración de al menos uno de dichos metales u otros dopantes (por ejemplo, cobalto, samario, etc.) dentro de la al menos una porción del electrolito sólido puede ser menor que la concentración dentro de la capa funcional. Una o más capas del electrolito sólido pueden tener una concentración de al menos uno de dichos metales u otros dopantes (por ejemplo, cobalto, samario, mayor que la de dentro de una o más porciones o capas diferentes del electrolito sólido y/o menor que la de dentro de la capa funcional.

En otro aspecto, realizaciones de la invención presentan un método de conversión electroquímica de un combustible que contiene hidrógeno a electricidad utilizando una pila de combustible de óxido sólido que incluye, consiste esencialmente en, o consiste en (i) un cátodo, (ii) un ánodo, (iii) un electrolito sólido compuesto por múltiples capas dispuesto entre el ánodo y el cátodo, y (iv) una capa funcional dispuesta entre el cátodo y el electrolito sólido. El oxígeno o un gas que contiene oxígeno se ioniza en el cátodo, produciendo, de ese modo, iones de oxígeno. Los iones de oxígeno son conducidos del cátodo al ánodo, a través del electrolito sólido, mediante lo cual la capa funcional reduce la resistencia interfacial entre el cátodo y el electrolito sólido. Los iones de oxígeno se hacen reaccionar con el combustible en el ánodo, generando así electricidad, y se selecciona como temperatura de funcionamiento una temperatura inferior a 550 °C cuando el espesor de la capa funcional es de 5 μm o menos; o se selecciona como temperatura de funcionamiento una temperatura superior a 550 °C cuando el espesor de la capa funcional es de 5 μm o más, en donde (i) la capa funcional contiene cobalto y (ii) al menos una porción del electrolito sólido contiene cobalto, y en donde una concentración de cobalto en la al menos una porción del electrolito sólido es menor que una concentración de cobalto en la capa funcional.

45 Las realizaciones de la invención pueden incluir uno o más de los siguientes en cualquiera de varias combinaciones. La capa funcional puede estar dispuesta en contacto directo con el cátodo y/o con el electrolito sólido. La capa funcional puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en óxido de cerio dopado con gadolinio dopado con cobalto y/u óxido de cerio dopado con samario dopado con cobalto. El cátodo puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en ferrita de lantano, estroncio y cobalto, manganita de lantano y estroncio, cobaltita de lantano y estroncio, ferrita de bario, estroncio y cobalto, cobaltita de samario y estroncio, óxido de cerio dopado con samario y/u óxido de cerio dopado con gadolinio. El electrolito sólido puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en óxido de zirconio estabilizado con óxido de ítrio, óxido de zirconio estabilizado con óxido de escandio, galato de lantano, estroncio y magnesio, óxido de cerio dopado con samario y/u óxido de cerio dopado con gadolinio. El ánodo puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en un material compuesto que incluye, consiste esencialmente en, o consiste en uno o más metales (por ejemplo, níquel) y/o uno o más óxidos metálicos (por ejemplo, óxido de níquel) y un material del electrolito sólido (por ejemplo, óxido de cerio dopado con gadolinio). El ánodo puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en un material compuesto que incluye, consiste esencialmente en, o consiste en uno o más metales (por ejemplo, níquel) y/o uno o más óxidos metálicos (por ejemplo, óxido de níquel) y óxido de zirconio estabilizado con óxido de ítrio. El espesor de la capa funcional puede variar de 0,1 μm a 5 μm , de 5 a 20 μm , o de 5 a 10 μm . El combustible que contiene hidrógeno puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en hidrógeno y/o un hidrocarburo. La capa funcional puede contener uno o más metales u otros dopantes (por ejemplo, cobalto, samario, etc.) a una composición que varía de aproximadamente un 0,1 % en moles a aproximadamente un 10 % en moles, de aproximadamente un 0,2 % en moles a aproximadamente un 8 % en moles, o de aproximadamente un 0,5 % en moles a aproximadamente un 5 % en moles. La capa funcional y al menos una porción del electrolito sólido (por ejemplo, una o más capas de un electrolito compuesto por múltiples capas) pueden contener ambas uno o más metales u otros

dopantes (por ejemplo, cobalto, samario, etc.). La concentración de al menos uno de dichos metales u otros dopantes (por ejemplo, cobalto, samario, etc.) dentro de la al menos una porción del electrolito sólido puede ser menor que la concentración dentro de la capa funcional. Una o más capas del electrolito sólido pueden tener una concentración de al menos uno de dichos metales u otros dopantes (por ejemplo, cobalto, samario, mayor que la de dentro de una o

5 más porciones o capas diferentes del electrolito sólido y/o menor que la de dentro de la capa funcional. Los iones de oxígeno se pueden hacer reaccionar con el combustible a una temperatura que varía de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 800 °C, de aproximadamente 350 °C a aproximadamente 750 °C, de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 750 °C, de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 700 °C, de aproximadamente 450 °C a aproximadamente 650 °C, de aproximadamente 450 °C a aproximadamente 600 °C o de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 650 °C.

En otro aspecto más, realizaciones de la invención presentan un método de fabricación de una pila de combustible de óxido sólido. Se proporciona una capa de ánodo. Sobre la capa de ánodo se dispone una capa de electrolito sólido compuesto por múltiples capas. Sobre la capa de electrolito sólido se dispone (por ejemplo, se deposita) una capa funcional. Sobre la capa funcional se dispone una capa de cátodo, formando así la pila de combustible de óxido sólido.

Las realizaciones de la invención pueden incluir uno o más de los siguientes en cualquiera de varias combinaciones. La capa funcional puede estar dispuesta en contacto directo con la capa de cátodo y/o con la capa de electrolito sólido. La capa funcional puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en óxido de cerio dopado con gadolinio dopado con cobalto y/u óxido de cerio dopado con samario dopado con cobalto. La capa de cátodo puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en ferrita de lantano, estroncio y cobalto, manganita de lantano y estroncio, cobaltita de lantano y estroncio, ferrita de bario, estroncio y cobalto, cobaltita de samario y estroncio, óxido de cerio dopado con samario y/u óxido de cerio dopado con gadolinio. La capa de electrolito sólido puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en óxido de zirconio estabilizado con óxido de ítrio, óxido de zirconio estabilizado con óxido de escandio, galato de lantano, estroncio y magnesio, óxido de cerio dopado con samario y/u óxido de cerio dopado con gadolinio. La capa de ánodo puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en un material compuesto que incluye, consiste esencialmente en, o consiste en uno o más metales (por ejemplo, níquel) y/o uno o más óxidos metálicos (por ejemplo, óxido de níquel) y un material del electrolito sólido (por ejemplo, óxido de cerio dopado con gadolinio). La capa de ánodo puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en un material compuesto que incluye, consiste esencialmente en, o consiste en uno o más metales (por ejemplo, níquel) y/o uno o más óxidos metálicos (por ejemplo, óxido de níquel) y óxido de zirconio estabilizado con óxido de ítrio. El espesor de la capa funcional puede variar de 0,1 µm a 5 µm, de 5 µm a 20 µm o de aproximadamente 5 µm a 10 µm. El combustible que contiene hidrógeno puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en hidrógeno y/o un hidrocarburo. La capa funcional puede contener uno o más metales u otros dopantes (por ejemplo, cobalto, samario, etc.) a una composición que varía de aproximadamente un 0,1 % en moles a aproximadamente un 10 % en moles, de aproximadamente un 0,2 % en moles a aproximadamente un 8 % en moles, o de aproximadamente un 0,5 % en moles a aproximadamente un 5 % en moles. La capa funcional y al menos una porción de la capa de electrolito sólido (por ejemplo, una o más capas de una capa de electrolito compuesto por múltiples capas) pueden contener ambas uno o más metales u otros dopantes (por ejemplo, cobalto, samario, etc.). La concentración de al menos uno de dichos metales u otros dopantes (por ejemplo, cobalto, samario, etc.) dentro de la al menos una porción de la capa de electrolito sólido puede ser menor que la concentración dentro de la capa funcional. Una o más capas de la capa de electrolito sólido pueden tener una concentración de al menos uno de dichos metales u otros dopantes (por ejemplo, cobalto, samario, etc.) mayor que la de dentro de una o más porciones o capas diferentes de la capa de electrolito sólido y/o menor que la de dentro de la capa funcional.

La capa de electrolito sólido puede estar dispuesta sobre la capa de ánodo antes de depositar la capa funcional. La capa de ánodo y/o la capa de electrolito sólido se pueden proporcionar mediante colada en cinta. La disposición de la capa de electrolito sólido sobre la capa de ánodo puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en la laminación de la capa de electrolito sólido a la capa de ánodo (mediante, por ejemplo, prensado en caliente y/o prensado en frío). El electrolito sólido se puede proporcionar o se puede formar antes de disponer la capa de electrolito sólido sobre la capa de ánodo. La pila de combustible de óxido sólido se puede recocer después de disponer la capa de cátodo sobre la capa funcional. Al menos una porción de la pila de combustible de óxido sólido (por ejemplo, la capa de ánodo y la capa de electrolito sólido; la capa de ánodo, la capa de electrolito sólido y la capa funcional; o la capa de ánodo, la capa de electrolito sólido, la capa funcional, y la capa de cátodo) se puede recocer después de disponer la capa de electrolito sólido sobre la capa de ánodo. La capa funcional y la capa de cátodo se pueden recocer conjuntamente (por ejemplo, mediante cocción conjunta) después de disponer la capa de electrolito sólido sobre la capa funcional. La pila de combustible de óxido sólido se puede recocer a una temperatura que varía de aproximadamente 600 °C a aproximadamente 1300 °C, de aproximadamente 650 °C a aproximadamente 1250 °C, de aproximadamente 700 °C a aproximadamente 1200 °C, de aproximadamente 750 °C a aproximadamente 1150 °C, de aproximadamente 800 °C a aproximadamente 1100 °C, de aproximadamente 850 °C a aproximadamente 1050 °C, de aproximadamente 900 °C a aproximadamente 1000 °C, o de aproximadamente 900 °C a aproximadamente 950 °C. La pila de combustible de óxido sólido se puede recocer a una temperatura no superior a aproximadamente 1100 °C, no superior a aproximadamente 1050 °C, no superior a aproximadamente 1000 °C, o no superior a aproximadamente 950 °C. La pila de combustible de óxido sólido se puede recocer a una temperatura no inferior a aproximadamente 800 °C, no inferior a aproximadamente 850 °C, o no inferior a aproximadamente 900 °C. La pila de combustible de óxido sólido se puede recocer durante un tiempo que varía de aproximadamente 0,3 horas a aproximadamente 10 horas., de

aproximadamente 0,4 horas a aproximadamente 8 horas, de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 5 horas, o de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 4 horas. La pila de combustible de óxido sólido se puede recocer durante un tiempo no superior a 20 horas. La pila de combustible de óxido sólido se puede recocer durante un tiempo no superior a 10 horas. La pila de combustible de óxido sólido se puede recocer durante un tiempo no superior a 0,5 horas. La pila de combustible de óxido sólido se puede recocer durante un tiempo no superior a 1 hora. El espesor de la capa funcional se puede seleccionar basándose, al menos en parte, en una temperatura de funcionamiento prevista (por ejemplo, la temperatura del combustible y/o de la propia pila de combustible de óxido sólido) de la pila de combustible de óxido sólido.

10 Breve descripción de los dibujos

En los dibujos, los caracteres de referencia similares generalmente se refieren a las mismas partes en todas las diversas vistas. Asimismo, los dibujos no están necesariamente a escala, en su lugar, generalmente se hace énfasis en ilustrar los principios de la invención. En la siguiente descripción, varias realizaciones de la presente invención se describen con referencia a los dibujos siguientes, en los que:

la figura 1 es un diagrama esquemático de una pila de combustible de óxido sólido que incorpora una capa funcional de acuerdo con varias realizaciones de la invención;

las figuras 2A y 2B son diagramas esquemáticos de estructuras de prueba para la evaluación del rendimiento del cátodo de acuerdo con varias realizaciones de la invención;

la figura 3 es un gráfico de la resistencia específica de área para varias estructuras de prueba del cátodo de acuerdo con varias realizaciones de la invención;

la figura 4 es un gráfico del rendimiento de la pila a diversas temperaturas de funcionamiento para una pila que incorpora una capa funcional de 6 μm de espesor de acuerdo con varias realizaciones de la invención;

la figura 5 es un gráfico del rendimiento de la pila a diversas temperaturas de funcionamiento para una pila que incorpora una capa funcional de 1 μm de espesor de acuerdo con varias realizaciones de la invención;

la figura 6 es un gráfico del rendimiento de la pila a una temperatura de funcionamiento de 650 °C para pilas de combustible con capas funcionales de diversos espesores de acuerdo con varias realizaciones de la invención;

la figura 7 es un gráfico del rendimiento de la pila a una temperatura de funcionamiento de 500 °C para pilas de combustible con capas funcionales de diversos espesores de acuerdo con varias realizaciones de la invención; y

la figura 8 es un gráfico de los coeficientes de intercambio (K_{ex}) de oxígeno en la superficie de dos materiales ilustrativos de acuerdo con diversas realizaciones de la invención.

35 Descripción detallada

La figura 1 muestra esquemáticamente una SOFC 100 de acuerdo con realizaciones de la presente invención. Tal como se muestra, la SOFC 100 presenta un cátodo 110, un electrolito sólido 120, un ánodo 130 y una capa funcional 140. Durante el funcionamiento de la SOFC 100, el cátodo 110 ioniza el oxígeno procedente de una fuente de oxígeno 150 (por ejemplo, aire). Los iones de oxígeno resultantes son conducidos desde el cátodo 110, a través del electrolito sólido 120, hasta el ánodo 130. En el ánodo 130, los iones de oxígeno se hacen reaccionar con un combustible que contiene hidrógeno 160 para generar electricidad. Tal como se muestra, la electricidad generada puede fluir a través de una carga externa 170 y regresar al cátodo 110 para reforzar una mayor ionización en el cátodo 110. La reacción electroquímica también puede generar subproductos tales como, por ejemplo, agua y dióxido de carbono en el ánodo 130. El combustible que contiene hidrógeno 160 puede incluir, consistir esencialmente en o consistir en, por ejemplo, gas hidrógeno y/o un combustible de hidrocarburos tal como gas natural, propano, gasolina, diésel o biocombustible. En varias realizaciones, el combustible que contiene hidrógeno 160 puede incluir, consistir esencialmente en o consistir en una mezcla de H_2 , CO , H_2O , CO_2 y CH_4 . Para una mayor generación de energía, se pueden unir múltiples SOFC 100 en una estructura apilada. Aunque la figura 1 representa la SOFC 100 en una configuración plana, en varias realizaciones de la invención la SOFC puede estar dispuesta en una configuración tubular concéntrica. Por ejemplo, la fuente de oxígeno 150 puede fluir a través de un cátodo tubular 110, alrededor del cual están dispuestos el electrolito tubular 120 y el ánodo 130 (con una capa funcional tubular 140 dispuesta entre el cátodo 110 y el electrolito sólido 120), mientras que el combustible que contiene hidrógeno 160 puede fluir alrededor del exterior del ánodo 130.

Tal como se detalla en el presente documento, la presencia y el uso de la capa funcional 140 dentro de la SOFC 100 puede proporcionar varios efectos beneficiosos que mejoran el rendimiento general de la SOFC 100. Por ejemplo, la capa funcional 140 puede reducir la resistencia interfacial entre el cátodo 110 y el electrolito 120. En varias realizaciones, la capa funcional 140 tiene un coeficiente de intercambio de oxígeno mayor que el del electrolito 120 y/o el cátodo 110 y, por tanto, mejora el transporte de oxígeno dentro de la SOFC 100. Como resultado de un transporte de oxígeno más rápido y/o una resistencia interfacial menor, la capa funcional 140 también puede disminuir la resistencia específica de área de la SOFC 100. Las capas funcionales 140 también pueden retardar o bloquear la conducción electrónica, ya que pueden tener números de transferencia iónica superiores a los del electrolito 120. De acuerdo con diversas realizaciones de la invención, la capa funcional 140 puede tener un espesor que varía de 0,1 μm a 5 μm , de 5 μm . En varias realizaciones, el espesor de la capa funcional 140 no es superior a 20 μm , ya que capas funcionales más gruesas pueden exhibir una resistencia óhmica perjudicialmente alta y, por tanto, pueden limitar el rendimiento de la SOFC 100. En varias realizaciones, el espesor de la capa funcional 140 no es inferior a 0,1 μm , ya que capas funcionales más delgadas pueden no ser completamente continuas y, por tanto, pueden no proporcionar

efectos beneficiosos.

De acuerdo con realizaciones de la invención, la presencia de la capa funcional 140 permite el funcionamiento eficaz de la SOFC 100 a temperaturas inferiores a las convencionales. Por ejemplo, la SOFC 100 puede funcionar a temperaturas por debajo de aproximadamente 800 °C, por ejemplo, a temperaturas que varían de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 750 °C. Por otra parte, el espesor de la capa funcional 140 se puede seleccionar basándose, al menos en parte, en la temperatura de funcionamiento de la SOFC 100. Por ejemplo, a temperaturas relativamente más altas (por ejemplo, que varían de aproximadamente 550 °C a aproximadamente 750 °C), el rendimiento de la SOFC 100 puede estar limitado por el voltaje de circuito abierto y, por tanto, las capas funcionales 140 relativamente más gruesas (por ejemplo, de 5 µm o más gruesas, por ejemplo, un espesor que varía de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 20 µm, o que varía de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 10 µm) se pueden utilizar para mejorar el voltaje de circuito abierto y, por tanto, el rendimiento general de la SOFC 100. De manera alternativa, a temperaturas relativamente más bajas (por ejemplo, que varían de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 550 °C), el rendimiento de la SOFC 100 puede estar limitado por la resistencia óhmica (es decir, aunque la presencia de la capa funcional 140 aún reduce la resistencia interfacial entre el cátodo 110 y el electrolito 120, la resistencia óhmica de la propia capa funcional 140 puede influir en el rendimiento a temperaturas más bajas) y, por tanto, capas funcionales 140 relativamente más finas, de 5 µm o más finas, por ejemplo, un espesor que varía de aproximadamente 0,1 µm a aproximadamente 5 µm, o que varía de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 5 µm) se pueden utilizar para minimizar o reducir la resistencia óhmica y mejorar, por tanto, el rendimiento general de la SOFC 100.

En varias realizaciones de la invención, el cátodo 110 incluye, consiste esencialmente en, o consiste en, por ejemplo, uno o más de entre ferrita de lantano, estroncio y cobalto (LSCF) (por ejemplo, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$), manganita de lantano y estroncio (LSM) (por ejemplo, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$), cobaltita de lantano y estroncio (LSC) (por ejemplo, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$), ferrita de bario, estroncio y cobalto (BCSF) (por ejemplo, $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$), cobaltita de samario y estroncio (SSC) (por ejemplo, $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$), u óxido de cerio dopado con concentraciones de dopante que varían del 5 al 30 % en moles (o del 10 al 20 % en moles), por ejemplo, óxido de cerio dopado con samario (SDC) (por ejemplo, $\text{Co-Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$), óxido de cerio dopado con gadolinio (GDC) (por ejemplo, $\text{Co-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$) u óxido de cerio dopado con cualquiera de uno o más de Y, La, Pr, Sm o Nd.

Por ejemplo, el cátodo 110 puede incluir, consistir esencialmente en o consistir en una mezcla de SSC y GDC, por ejemplo, en una relación de 3:7 a 7:3 en masa. El cátodo 110 puede ser tanto un conductor iónico como un conductor electrónico, y el cátodo 110 puede ser poroso para promover el acceso del oxígeno para la ionización y proporcionar límites de fase triple (TPB) electroquímicamente activos en donde el electrolito 120 (o la capa funcional 140), el aire y el cátodo 110 se encuentran. Por ejemplo, el cátodo 110 puede tener una porosidad que varía de aproximadamente un 30 % a aproximadamente un 60 %.

En general, el electrolito sólido 120 es un material denso (por ejemplo, cerámico) que conduce iones de oxígeno a la vez que minimiza la conducción electrónica en su interior para evitar fugas de corriente y las pérdidas eléctricas correspondientes. El espesor del electrolito sólido 120 puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 40 µm o, incluso, de aproximadamente 10 µm a aproximadamente 30 µm. En varias realizaciones de la invención, el electrolito sólido 120 incluye, consiste esencialmente en, o consiste en, por ejemplo, uno o más de entre óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio (YSZ, por ejemplo, $\text{Y}_{0,16}\text{Zr}_{0,84}\text{O}_{2-x}$), óxido de zirconio estabilizado con óxido de escandio (ScSZ, por ejemplo, $\text{Sc}_{0,2}\text{Ce}_{0,01}\text{Zr}_{0,79}\text{O}_{2-x}$), galato de lantano, estroncio y magnesio (LSGM, por ejemplo, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-x}$, $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-x}$, o $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_{3-x}$), SDC, o GDC. Dichos electrolitos sólidos 120 pueden tener concentraciones de dopantes que varían, por ejemplo, de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 30 % en moles, o de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 20 % en moles. En varias realizaciones, el electrolito sólido 120 puede incluir, consistir esencialmente en o consistir en una o más cerias dopadas tales como óxido de cerio dopado con óxido de itrio (YDC, por ejemplo, $\text{Y}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{1,95}$), óxido de cerio dopado con neodimio (NdDC, por ejemplo, $\text{Nd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{1,95}$), óxido de cerio dopado con praseodimio (PrDC, por ejemplo, $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{1,95}$), y/u óxido de cerio dopado con lantano (LaDC, por ejemplo, $\text{La}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{1,95}$). Dichos electrolitos sólidos 120 pueden tener concentraciones de dopantes que varían, por ejemplo, de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 30 % en moles, o de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 20 % en moles.

En varias realizaciones, el electrolito 120 está compuesto por dos o más capas que tienen composiciones diferentes. En otras realizaciones, el electrolito 120 puede tener una composición en la que la concentración de uno o más elementos, dopantes o especies varía a lo largo de al menos una porción del espesor del electrolito 120. Por ejemplo, en una SOFC 100 en la que la capa funcional 140 contiene un dopante como Co, la totalidad o una parte del electrolito 120 puede contener también el dopante, aunque en una concentración diferente (por ejemplo, menor) a la que se encuentra cuando está presente dentro de la capa funcional 140. Por ejemplo, el electrolito 120 puede tener una primera capa, adyacente a la capa funcional 140, que contiene una primera concentración del dopante, donde la primera concentración es menor que la concentración del dopante dentro de la capa funcional 140. El electrolito 120 puede tener también una segunda capa, adyacente a la primera capa y/o al ánodo 130, que contiene el dopante en una segunda concentración menor que la primera concentración (y la segunda concentración puede ser incluso de aproximadamente cero). De manera similar, la totalidad o una porción del espesor del electrolito 120 (por ejemplo, una porción del electrolito 120 adyacente a la capa funcional 140 o, incluso, todo el electrolito 120) tiene una composición

variable (por ejemplo, graduada) del dopante que disminuye en función de la distancia desde la capa funcional 140. Tales perfiles de composición pueden resistir la interdifusión dentro de las diversas capas de la SOFC 100, manteniendo así un alto rendimiento de la SOFC.

5 Al igual que el cátodo 110, el ánodo 130 es preferentemente un conductor poroso tanto de iones como de electrones para promover la reacción electroquímica. En varias realizaciones de la invención, el ánodo 130 incluye, consiste esencialmente en, o consiste en, por ejemplo, un material compuesto que contiene un óxido de níquel y uno o más materiales de óxido (por ejemplo, uno o más materiales presentes dentro del electrolito 120, aunque no es necesario que tales materiales estén presentes en el electrolito 120). Otros materiales de óxido presentes dentro de los ánodos
10 130 de acuerdo con realizaciones de la invención pueden incluir óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio (YSZ) con un contenido de óxido de itrio que varía de un 3 a un 8 % en moles, un material basado en óxido de cerio dopado y/o un material de óxido de cerio dopado específico encontrado en el electrolito sólido 120 (por ejemplo, GDC). Por ejemplo, el ánodo 130 puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en un cerametal de óxido de níquel y óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio. En tal cerametal la relación entre el óxido de níquel y la zirconia estabilizado con óxido de itrio puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 1:2 a 3:1 en peso. En otro ejemplo, el ánodo 130 puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en un cerametal de óxido de níquel y GDC. En otras realizaciones, el ánodo 130 puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en un material de óxido cerámico que contiene estroncio, hierro, cobalto y molibdeno (es decir, SCFM), por ejemplo $\text{SrFe}_{0,1}\text{Co}_{0,45}\text{Mo}_{0,45}\text{O}_3$, $\text{SrFe}_{0,2}\text{Co}_{0,4}\text{Mo}_{0,4}\text{O}_3$, $\text{SrFe}_{0,34}\text{Co}_{0,33}\text{Mo}_{0,33}\text{O}_3$, o $\text{SrFe}_{0,5}\text{Co}_{0,25}\text{Mo}_{0,25}\text{O}_3$.

20 En varias realizaciones, la SOFC 100 puede incluir una capa funcional anódica (no mostrada en la figura 1) dispuesta entre el ánodo 130 y el electrolito 120. La capa funcional anódica puede ser, por ejemplo, una mezcla del material del ánodo y un electrolito basado en ceria. Por ejemplo, la capa funcional anódica puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en un cerametal de óxido de níquel y GDC. En tal cerametal la relación entre el óxido de níquel y el GDC puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 1:2 a 3:1 en peso. En otro ejemplo, la capa funcional anódica puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en un material de óxido cerámico que contiene estroncio, hierro, cobalto y molibdeno (es decir, SCFM), por ejemplo $\text{SrFe}_{0,1}\text{Co}_{0,45}\text{Mo}_{0,45}\text{O}_3$, $\text{SrFe}_{0,2}\text{Co}_{0,4}\text{Mo}_{0,4}\text{O}_3$, $\text{SrFe}_{0,34}\text{Co}_{0,33}\text{Mo}_{0,33}\text{O}_3$, o $\text{SrFe}_{0,5}\text{Co}_{0,25}\text{Mo}_{0,25}\text{O}_3$ y GDC. En tal cerametal la relación entre el SCFM y el GDC puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 1:2 a 3:1 en peso. En varias realizaciones, el espesor de la capa funcional anódica puede variar de aproximadamente 5 μm a aproximadamente 50 μm , o de aproximadamente 10 μm , a aproximadamente 25 μm .

De acuerdo con varias realizaciones de la presente invención, la capa funcional 140 está dispuesta en la interfaz entre el cátodo 110 y el electrolito sólido 120, y reduce la resistencia interfacial (por ejemplo, a la conducción iónica) entre ellos. En varias realizaciones, la capa funcional 140 incluye, consiste esencialmente en un material cerámico dopado con uno o más metales (por ejemplo, cobalto). La capa funcional 140 puede contener cobalto y/o uno o más metales en el intervalo de, por ejemplo, un 0,1 % en moles a un 10 % en moles del material cerámico. En varias realizaciones, la concentración de cobalto y/u otro metal varía de un 0,5 % en moles a un 5 % en moles del material cerámico. En varias realizaciones, el material cerámico de la capa funcional 140 es uno o más materiales del cátodo 110 y/o del electrolito sólido 120. Por ejemplo, la capa funcional 140 puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en GDC dopado con cobalto y/o SDC dopado con cobalto. Además, la composición de óxido de cerio dopado en la capa funcional 140 puede tener un dopante diferente al del electrolito. Por ejemplo, la capa funcional 140 puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en SDC dopado con cobalto, mientras que el electrolito puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en GDC.

45 Se pueden utilizar varias técnicas para la fabricación de la SOFC 100 y sus capas constituyentes de acuerdo con realizaciones de la presente invención. Por ejemplo, el ánodo 130 y/o el electrolito sólido 120 se pueden fabricar mediante colada en cinta de las capas individuales. En varias realizaciones, el ánodo 130 y el electrolito sólido 120 se laminan juntos mediante, por ejemplo, prensado isostático en caliente, antes de la aplicación de la capa funcional 140. La capa funcional 140 y/o el cátodo 110 se pueden aplicar como una suspensión o pasta (por ejemplo, mezclada con uno o más agentes líquidos) mediante, por ejemplo, recubrimiento por goteo, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por pulverización, recubrimiento con cuchilla o serigrafía. Además, la capa funcional 140 se puede depositar mediante técnicas de deposición física (PVD) que incluyen pulverización catódica, evaporación y deposición por láser pulsado (PLD). Tales técnicas pueden ser ventajosas para la formación de capas delgadas que tengan espesores inferiores a 5 μm , o incluso inferiores a 1 μm . En varias realizaciones, la capa funcional 140 y la capa de cátodo 110 se someten a cocción conjunta, es decir, se someten juntas a una única etapa de recocido. En un proceso de cocción conjunta, la capa funcional 140 se deposita primero sobre la SOFC 100, seguido de la deposición del cátodo 110 sobre la capa funcional 140. Después, la SOFC 100 con ambas capas se somete a cocción conjunta, recociendo ambas capas con la misma exposición térmica. Por ejemplo, la SOFC 100 se puede recocer a una temperatura que varía de aproximadamente 800 °C a aproximadamente 1100 °C y/o durante un tiempo que varía de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 5 horas.

De manera alternativa, la capa funcional 140 se puede aplicar y después recocer para sinterizarla antes de la aplicación del cátodo 110. En tal proceso, la capa funcional 140 y el cátodo 110 se pueden someter a cocción en etapas de recocido separadas para permitir la optimización de los parámetros de los materiales de las capas individuales, o para otras consideraciones de producción, tales como la minimización de la contaminación. Tras la aplicación de la capa funcional 140, la SOFC 100 parcial (es decir, sin el cátodo 110) se puede recocer. Por ejemplo, la SOFC 100 parcial

se puede recocer a una temperatura que varía de aproximadamente 800 °C a aproximadamente 1100 °C y/o durante un tiempo que varía entre aproximadamente de 0,5 horas a aproximadamente 5 horas. Después, tras la aplicación del cátodo 110, se puede recocer toda la SOFC 100. Por ejemplo, la SOFC 100 se puede recocer a una temperatura que varía de aproximadamente 800 °C a aproximadamente 1100 °C y/o durante un tiempo que varía de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 5 horas.

Varias capas funcionales 140 de acuerdo con realizaciones de la invención contienen especies tales como el Co que pueden actuar como agentes de sinterización, permitiendo así el uso de recocidos de sinterización a temperaturas más bajas y/o durante tiempos más cortos. Por ejemplo, las capas funcionales 140 que contienen Co se pueden sinterizar a temperaturas de aproximadamente 950 °C o menos, o incluso 900 °C o menos, al mismo tiempo que se consigue una densidad de capa suficiente para permitir un alto rendimiento de la SOFC 100.

Ejemplos

Para evaluar el efecto de la capa funcional 140 sobre el rendimiento del cátodo, se preparó una capa funcional 140 compuesta por GDC dopado con cobalto mediante síntesis en estado sólido. Específicamente, GDC ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$) y óxido de cobalto (Co_3O_4) (en este caso 2 % en moles; las realizaciones de la invención pueden utilizar, por ejemplo, de aproximadamente un 0,1 % en moles a aproximadamente un 10 % en moles) se mezclaron y se molieron con un molino de bolas durante un tiempo de 24 horas. La mezcla resultante se secó, se trató térmicamente a 700 °C durante 2 horas y después se volvió a moler con un molino de bolas durante 24 horas para producir la GDC dopado con cobalto.

Para estudiar el efecto de esta capa funcional 140 sobre el rendimiento del cátodo, se fabricaron estructuras de prueba simétricas, tal como se muestra en las figuras 2A y 2B. Tal como se muestra, la estructura de prueba 200 presentaba un cátodo 110 a cada lado de un electrolito sólido 120. La estructura de prueba 210 era idéntica a la estructura de prueba 200, pero con la adición de la capa funcional 140 de GDC dopado con cobalto entre cada uno de los cátodos 110 y el electrolito sólido 120. En esta serie de pruebas, se utilizó GDC como electrodo sólido 120, mientras que se utilizó una mezcla de SSC ($\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$) y GDC ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$) (SSC-GDC) en una proporción de 7:3 en masa o LSCF ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) y GDC ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$) en una proporción de 1:1 en masa (LSCF-GDC) para los cátodos 110. Una vez aplicados las capas funcionales 140 y los cátodos 110 a los electrolitos 120 en las estructuras de prueba 200, 210, las estructuras se sometieron a cocción conjunta a temperaturas que variaban de 800 °C a 1100 °C durante un tiempo de 2 horas.

La figura 3 es un gráfico de la resistencia específica de área (ASR) del cátodo 110 para varias estructuras de prueba 200, 210 en función de la temperatura de funcionamiento. La curva 300 representa la estructura de prueba 200 (es decir, sin la capa funcional 140) que utiliza LSCF-GDC como cátodo 110 después de someterlo a cocción conjunta a una temperatura de 1100 °C. La curva 310 representa la estructura de prueba 200 (es decir, sin la capa funcional 140) que utiliza SSC-GDC como cátodo 110 después de someterlo a cocción conjunta a una temperatura de 950 °C. La curva 320 representa la estructura de prueba 210 (es decir, con la capa funcional 140) que utiliza SSC-GDC como cátodo 110 después de someterlo a cocción conjunta a una temperatura de 900 °C. La curva 330 representa la estructura de prueba 210 (es decir, con la capa funcional 140) que utiliza SSC-GDC como cátodo 110 después de someterlo a cocción conjunta a una temperatura de 950 °C. Tal como se muestra, la ASR de las estructuras de prueba 210 es mucho mejor cuando se compara con el rendimiento de las estructuras de prueba 200 en todo el intervalo de temperaturas de funcionamiento estudiadas. Además, la presencia de la capa funcional 140 dentro de las estructuras de prueba 210 disminuyó la polarización del cátodo en aproximadamente un orden de magnitud ($\times 10$) y disminuyó significativamente la energía de activación.

También se investigó el rendimiento de las SOFC completas que incorporaban la capa funcional 140 de GDC dopado con cobalto. En las SOFC, el ánodo era una mezcla de óxido de níquel y GDC (Ni-GDC) en una proporción de 2:3 en masa, el electrolito era GDC de 20 μm de espesor y el cátodo era SSC-GDC en una proporción de 7:3 en masa. Estas composiciones y espesores son solo ilustrativos; en varias realizaciones, el ánodo puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en un cerametal de óxido de níquel y óxido de zirconio estabilizado con óxido de ítrio. En tal cerametal la relación entre el óxido de níquel y la zirconia estabilizado con óxido de ítrio puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 1:2 a 3:1 en peso. Las capas de ánodo y electrolito se fabricaron mediante colada en cinta y después se laminaron juntas usando una prensa caliente. Los ensamblajes ánodo/electrolito resultantes se recocieron a 1450 °C durante un tiempo de 4 horas. La capa funcional se depositó sobre la semipila sinterizada mediante recubrimiento por goteo hasta un espesor que variaba de 1 μm a 10 μm . El material del cátodo SSC-GDC se aplicó directamente a la capa funcional y los ensamblajes resultantes se sometieron a cocción conjunta a 950 °C durante un tiempo de 2 horas. Además, se fabricaron de manera similar SOFC de control que carecían de la capa funcional de GDC dopado con cobalto con fines comparativos. Las diversas SOFC se evaluaron en un intervalo de temperaturas utilizando hidrógeno gaseoso humidificado como combustible.

La figura 4 es un gráfico del rendimiento de las SOFC a temperaturas que variaban de 500 °C a 650 °C para una SOFC que incorporaba una capa funcional de GDC dopado con cobalto que tenía un espesor de 6 μm . Las curvas 400, 410, 420, 430 indican el voltaje de la pila (en voltios) en función de la densidad de corriente (en amperios/ cm^2) para temperaturas de funcionamiento de 500 °C, 550 °C, 600 °C y 650 °C, respectivamente. Las curvas 440, 450, 460,

470 indican la densidad de energía (en vatios/cm²) en función de la densidad de corriente (en amperios/cm²) para temperaturas de funcionamiento de 500 °C, 550 °C, 600 °C y 650 °C, respectivamente.

5 La figura 5 es un gráfico del rendimiento de las SOFC a temperaturas que variaban de 500 °C a 650 °C para una SOFC que incorporaba una capa funcional de GDC dopado con cobalto que tenía un espesor de 1 µm. Las curvas 500, 510, 520, 530 indican el voltaje de la pila (en voltios) en función de la densidad de corriente (en amperios/cm²) para temperaturas de funcionamiento de 500 °C, 550 °C, 600 °C y 650 °C, respectivamente. Las curvas 540, 550, 560, 570 indican la densidad de energía (en vatios/cm²) en función de la densidad de corriente (en amperios/cm²) para temperaturas de funcionamiento de 500 °C, 550 °C, 600 °C y 650 °C, respectivamente.

10 La figura 6 es un gráfico del rendimiento de las SOFC en función del espesor de la capa funcional de GDC dopado con cobalto a una temperatura de funcionamiento de 650 °C. Las curvas 600, 610, 620 indican el voltaje de la pila (en voltios) en función de la densidad de corriente (en amperios/cm²) para las SOFC que no tienen capa funcional (es decir, un espesor de capa funcional de cero) y que tienen capas funcionales con espesores de 1 µm y 6 µm, respectivamente. Las curvas 630, 640, 650 indican la densidad de energía (en vatios/cm²) en función de la densidad de corriente (en amperios/cm²) para las SOFC que no tienen capa funcional y que tienen capas funcionales con espesores de 1 µm y 6 µm, respectivamente.

20 La figura 7 es un gráfico del rendimiento de las SOFC en función del espesor de la capa funcional de GDC dopado con cobalto a una temperatura de funcionamiento de 500 °C. Las curvas 700, 710, 720 indican el voltaje de la pila (en voltios) en función de la densidad de corriente (en amperios/cm²) para las SOFC que no tienen capa funcional y que tienen capas funcionales con espesores de 1 µm y 6 µm, respectivamente. Las curvas 730, 740, 750 indican la densidad de energía (en vatios/cm²) en función de la densidad de corriente (en amperios/cm²) para las SOFC que no tienen capa funcional y que tienen capas funcionales con espesores de 1 µm y 6 µm, respectivamente.

25 Tal como se muestra en las figuras 4-7, el uso de una capa funcional 140 de acuerdo con realizaciones de la presente invención puede mejorar drásticamente el rendimiento de una SOFC. Por ejemplo, tal como se muestra en las figuras 4 y 6, la SOFC que tiene una capa funcional de 6 µm de espesor presenta una densidad de energía de salida de 1,8 W/cm² a una temperatura de funcionamiento de 650 °C, considerablemente mayor que el rendimiento de la SOFC sin la capa funcional. La capa funcional más gruesa, que mejora el voltaje de circuito abierto, funciona mejor en este régimen en el que el rendimiento está limitado por el voltaje de circuito abierto. Por otra parte, tal como se muestra en las figuras 5 y 7, a temperaturas de funcionamiento más bajas (500 °C-600 °C), la SOFC que tiene una capa funcional de 1 µm de espesor presenta un rendimiento superior principalmente debido a la menor resistencia óhmica dentro de la capa, aunque el voltaje de circuito abierto no mejore mucho. Por tanto, los espesores las capas funcionales de acuerdo con realizaciones de la invención se pueden seleccionar basándose, al menos en parte, en la temperatura de funcionamiento prevista de la SOFC. Dado que la capa funcional puede mejorar el rendimiento a través de mejoras en el voltaje de circuito abierto y/o la resistencia óhmica, se pueden utilizar capas funcionales de diversos espesores para mejorar el rendimiento de las SOFC en una gama de diferentes condiciones operativas.

40 La figura 8 es un gráfico de los coeficientes de intercambio de oxígeno en la superficie de un material de la capa funcional ilustrativo (Co-GDC) y un material del electrolito ilustrativo (GDC). En este caso, la capa de Co-GDC contiene un 2 % en moles de Co y, tal como se muestra, la capa de Co-GDC exhibe un mayor coeficiente de intercambio de oxígeno en la superficie en todo el intervalo de temperaturas de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 750 °C. En varias realizaciones, este mayor coeficiente de intercambio de oxígeno en la superficie se debe, al menos en parte, a la aglomeración o enriquecimiento de Co en los límites de grano dentro de la GDC. El mayor coeficiente de intercambio de oxígeno en la superficie de la capa funcional mejora el transporte de masa en la interfaz entre el cátodo y el electrolito, lo que reduce la resistencia interfacial a la introducción de oxígeno en el electrolito, aumentando el rendimiento de la pila y disminuyendo la ASR. Por otra parte, el uso de dichas capas funcionales de acuerdo con realizaciones de la invención permite mejorar el rendimiento de las SOFC a temperaturas más bajas, por ejemplo de entre aproximadamente 400 °C y aproximadamente 750 °C.

50

REIVINDICACIONES

1. Una pila de combustible de óxido sólido que comprende:

5 un cátodo;
 un electrolito sólido compuesto por múltiples capas para conducir iones de oxígeno del cátodo a un ánodo;
 un ánodo para hacer reaccionar los iones de oxígeno procedentes del electrolito sólido con un combustible que
 contiene hidrógeno;
 y, dispuesta entre el cátodo y el electrolito sólido, una capa funcional para reducir la resistencia interfacial entre el
 10 cátodo y el electrolito sólido, en donde

- a) la capa funcional comprende al menos uno de óxido de cerio dopado con gadolinio dopado con cobalto u
 óxido de cerio dopado con samario dopado con cobalto, y
 b) la capa funcional tiene un espesor de 0,1 μm a 5 μm ,

15 en donde (i) la capa funcional contiene cobalto y (ii) al menos una porción del electrolito sólido contiene cobalto, y
 en donde una concentración de cobalto en la al menos una porción del electrolito sólido es menor que una
 concentración de cobalto en la capa funcional.

20 2. Una pila de combustible de óxido sólido que comprende:

un cátodo;
 un electrolito sólido compuesto por múltiples capas para conducir iones de oxígeno del cátodo a un ánodo;
 un ánodo para hacer reaccionar los iones de oxígeno procedentes del electrolito sólido con un combustible que
 25 contiene hidrógeno;
 y, dispuesta entre el cátodo y el electrolito sólido, una capa funcional para reducir la resistencia interfacial entre el
 cátodo y el electrolito sólido, en donde

- a) la capa funcional comprende al menos uno de óxido de cerio dopado con gadolinio dopado con cobalto u
 óxido de cerio dopado con samario dopado con cobalto, y
 b) la capa funcional tiene un espesor de 5 μm a 20 μm ,

30 en donde (i) la capa funcional contiene cobalto y (ii) al menos una porción del electrolito sólido contiene cobalto, y
 en donde una concentración de cobalto en la al menos una porción del electrolito sólido es menor que la
 35 concentración de cobalto en la capa funcional.

3. La pila de combustible de óxido sólido de la reivindicación 2, en donde la capa funcional tiene un espesor de 5 μm
 a 10 μm .

40 4. La pila de combustible de óxido sólido de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el cátodo comprende al menos uno
 de ferrita de lantano, estroncio y cobalto, manganita de lantano y estroncio, cobaltita de lantano y estroncio, ferrita de
 bario, estroncio y cobalto, cobaltita de samario y estroncio, óxido de cerio dopado con samario u óxido de cerio dopado
 con gadolinio.

45 5. La pila de combustible de óxido sólido de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el electrolito sólido comprende al
 menos uno de óxido de zirconio estabilizado con óxido de ítrio, óxido de zirconio estabilizado con óxido de escandio,
 galato de lantano, estroncio y magnesio, óxido de cerio dopado con samario u óxido de cerio dopado con gadolinio.

50 6. La pila de combustible de óxido sólido de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el ánodo comprende un material
 compuesto que comprende níquel y óxido de zirconio estabilizado con óxido de ítrio.

7. La pila de combustible de óxido sólido de las reivindicaciones 1 o 2, en donde la capa funcional contiene cobalto a
 una composición que varía de un 0,5 % en moles a un 5 % en moles.

55 8. La pila de combustible de óxido sólido de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el electrolito sólido tiene una
 composición graduada del dopante cobalto que disminuye en función de la distancia desde la capa funcional.

9. Un método de conversión electroquímica de un combustible que contiene hidrógeno a electricidad utilizando una
 pila de combustible de óxido sólido que comprende (i) un cátodo, (ii) un ánodo, (iii) un electrolito sólido compuesto por
 60 múltiples capas dispuesto entre el ánodo y el cátodo, y (iv) una capa funcional dispuesta entre el cátodo y el electrolito
 sólido, que comprende preferentemente al menos uno de óxido de cerio dopado con gadolinio dopado con cobalto u
 óxido de cerio dopado con samario dopado con cobalto, comprendiendo el método:

65 ionizar el oxígeno en el cátodo, produciendo, de ese modo, iones de oxígeno;
 conducir los iones de oxígeno del cátodo al ánodo, mediante lo cual la capa funcional reduce la resistencia
 interfacial entre el cátodo y el electrolito sólido; y

hacer reaccionar los iones de oxígeno con el combustible en el ánodo, generando así electricidad,

seleccionar como temperatura de funcionamiento una temperatura inferior a 550 °C cuando el espesor de la capa funcional es de 5 µm o menos; o

5 seleccionar como temperatura de funcionamiento una temperatura superior a 550 °C cuando el espesor de la capa funcional es de 5 µm o más, en donde (i) la capa funcional contiene cobalto y (ii) al menos una porción del electrolito sólido contiene cobalto, y en donde una concentración de cobalto en la al menos una porción del electrolito sólido es menor que una concentración de cobalto en la capa funcional.

10 10. El método de la reivindicación 9, en donde los iones de oxígeno se hacen reaccionar con el combustible a una temperatura que varía de 400 °C a 750 °C.

15 11. El método de la reivindicación 9, en donde el espesor de la capa funcional varía de 1 µm a 20 µm.

12. El método de la reivindicación 9, en donde la capa funcional contiene cobalto a una composición que varía de un 0,5 % en moles a un 5 % en moles.

20 13. El método de la reivindicación 9, en donde el electrolito sólido tiene una composición graduada del dopante cobalto que disminuye en función de la distancia desde la capa funcional.

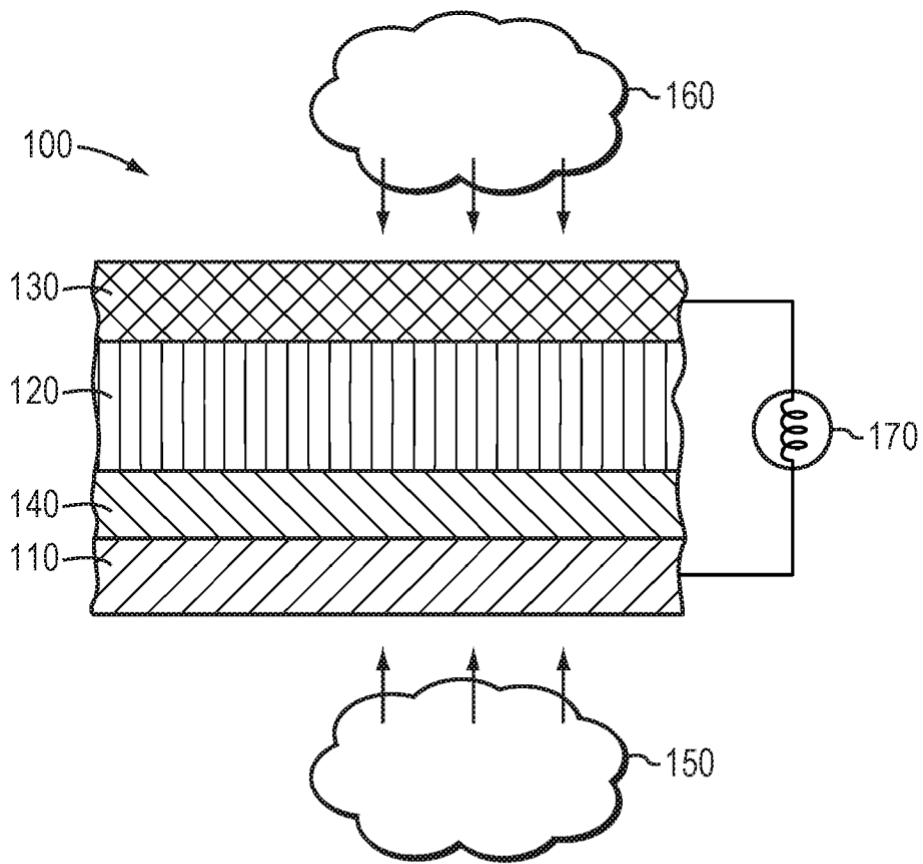


FIG. 1

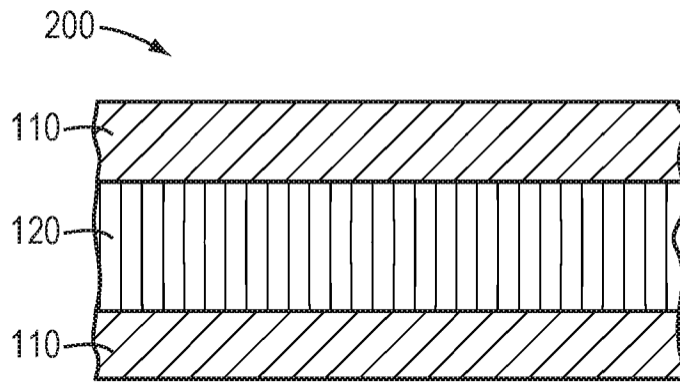


FIG. 2A

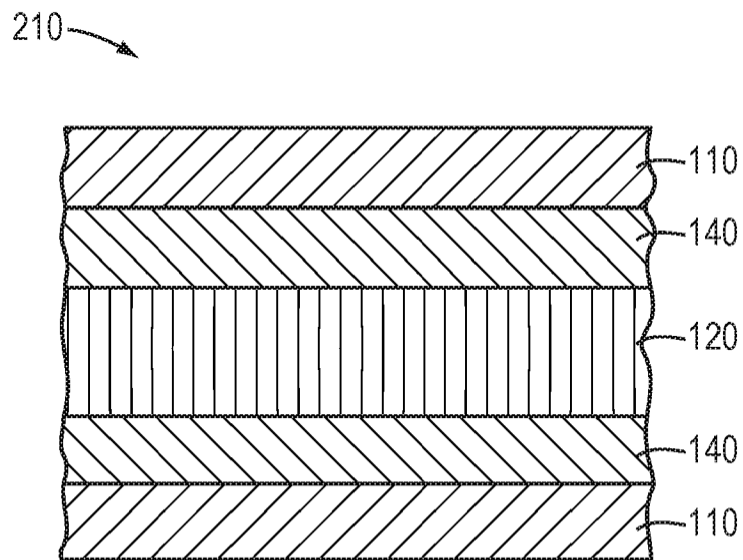


FIG. 2B

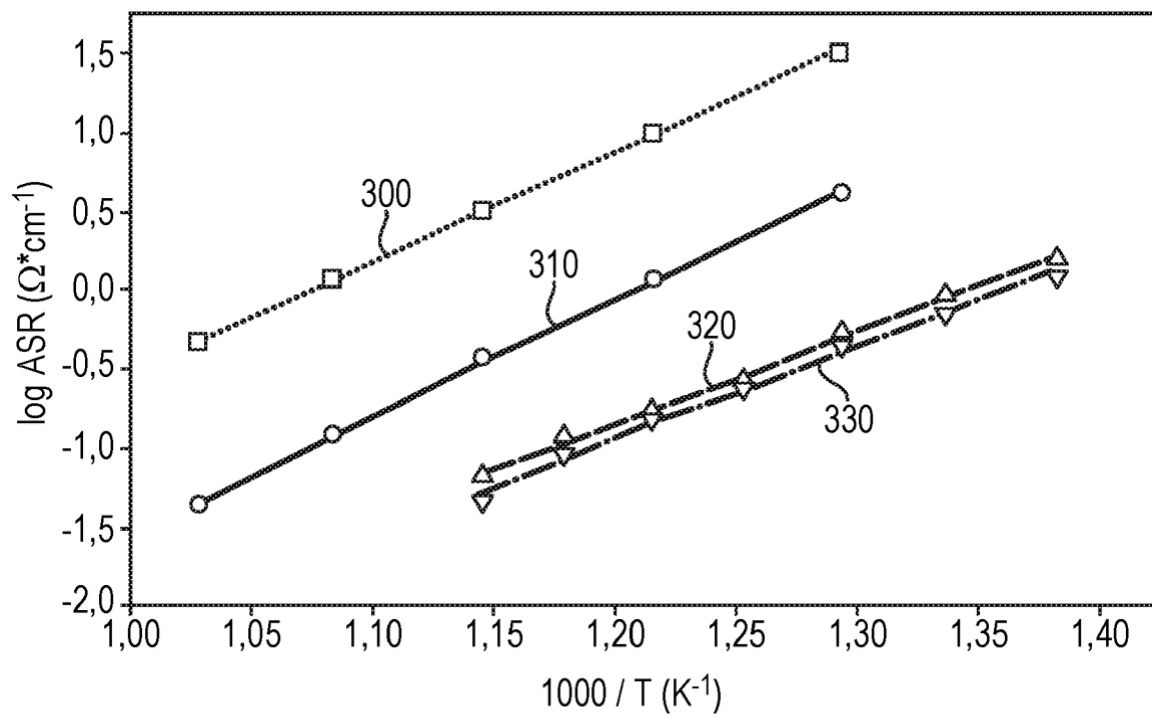


FIG. 3

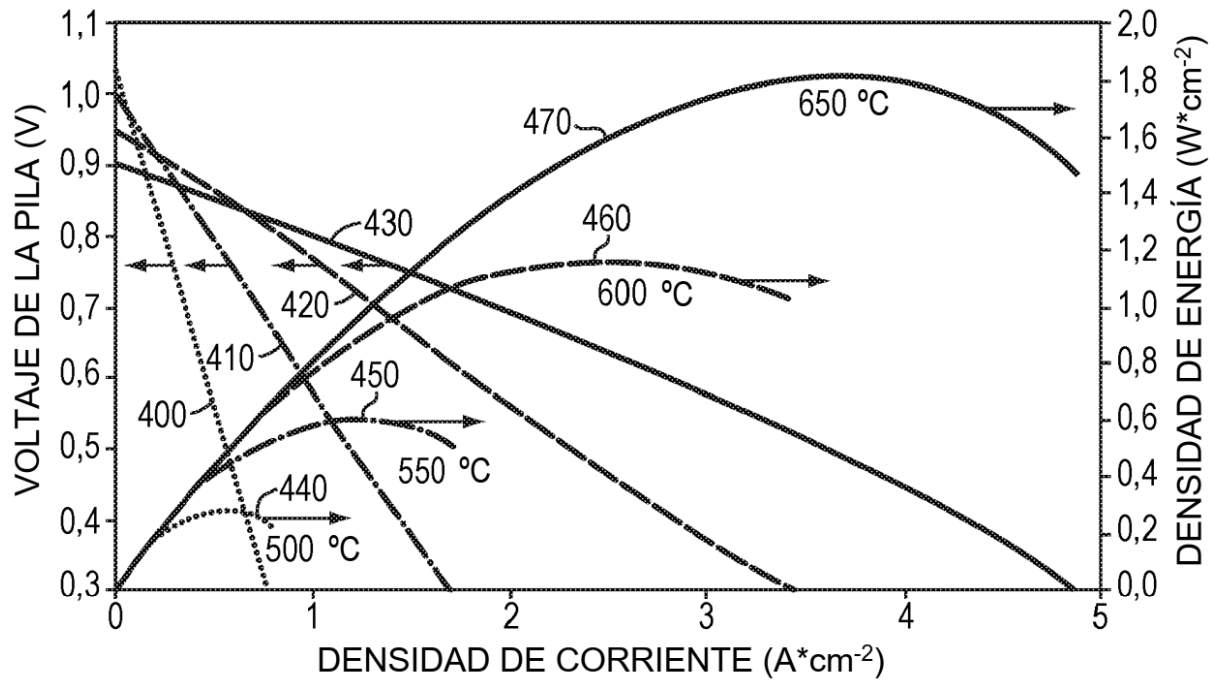


FIG. 4

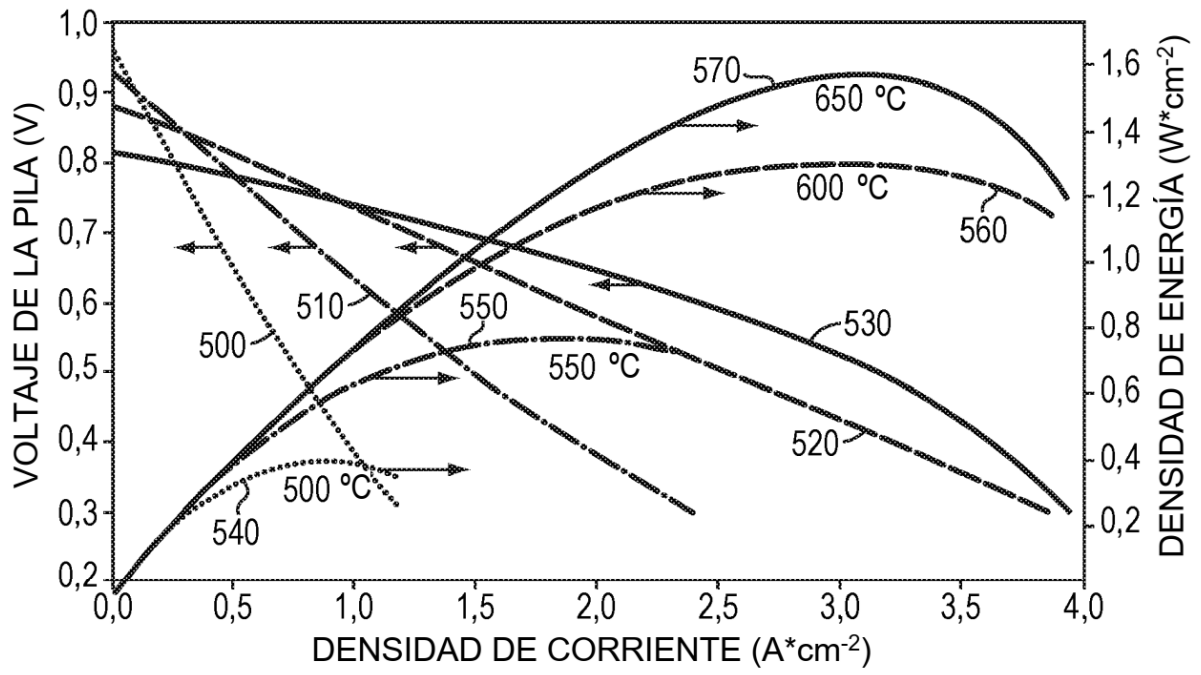


FIG. 5

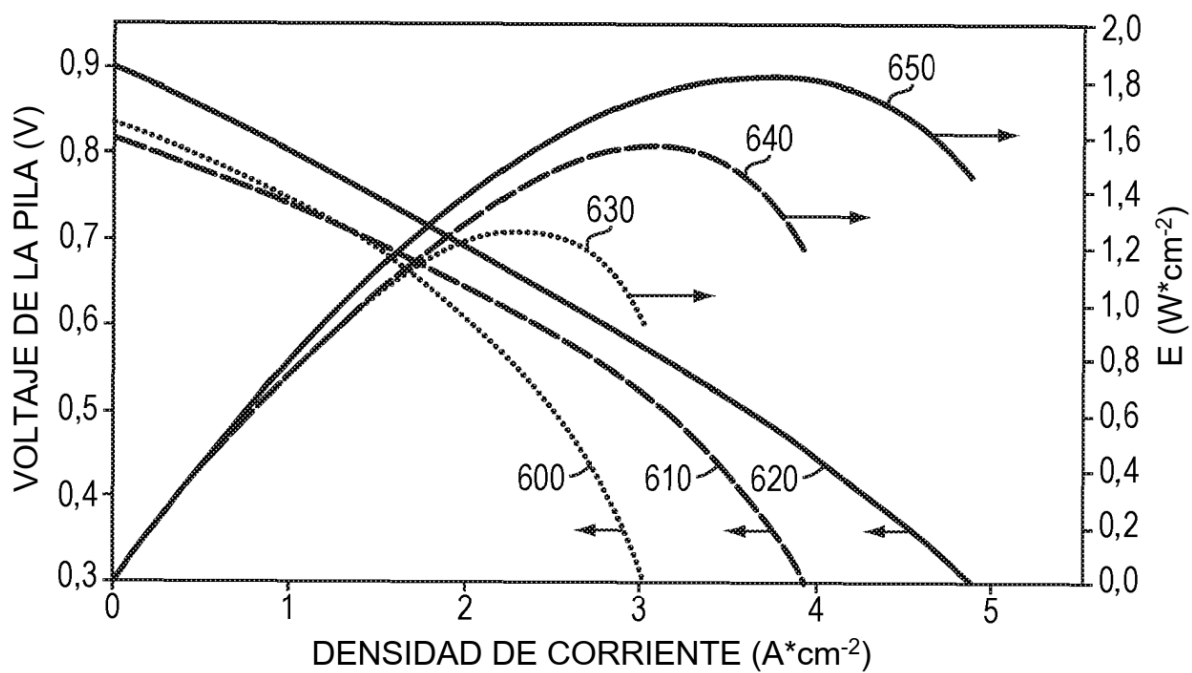


FIG. 6

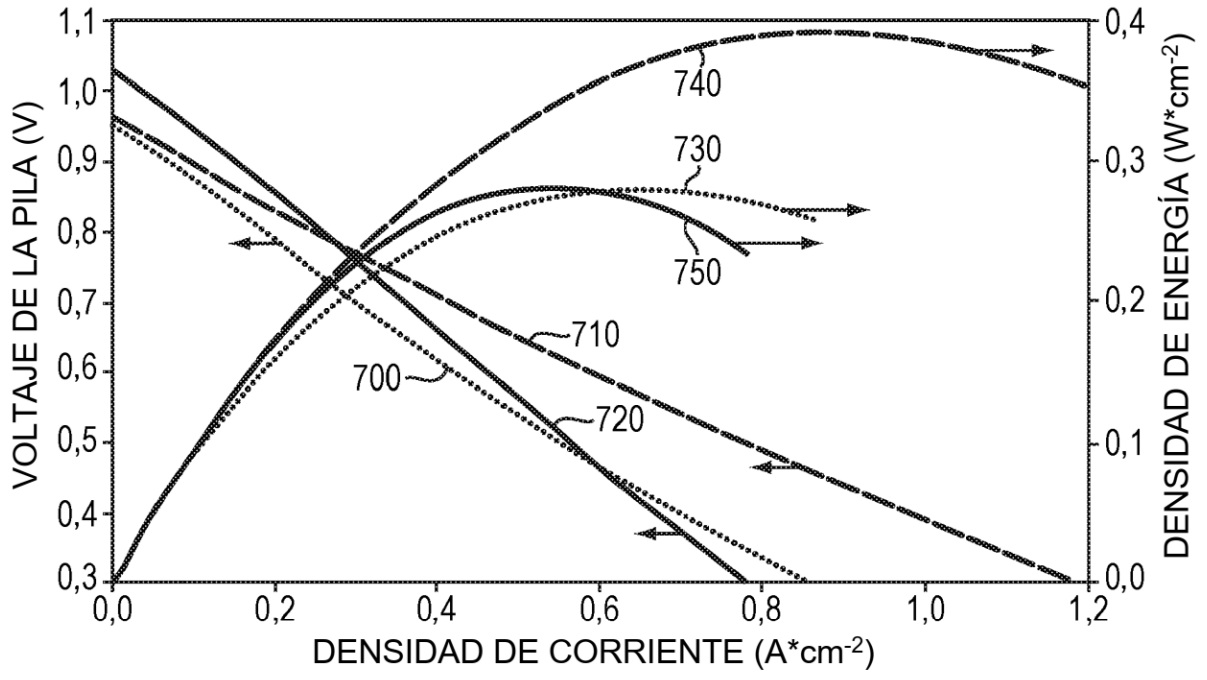


FIG. 7

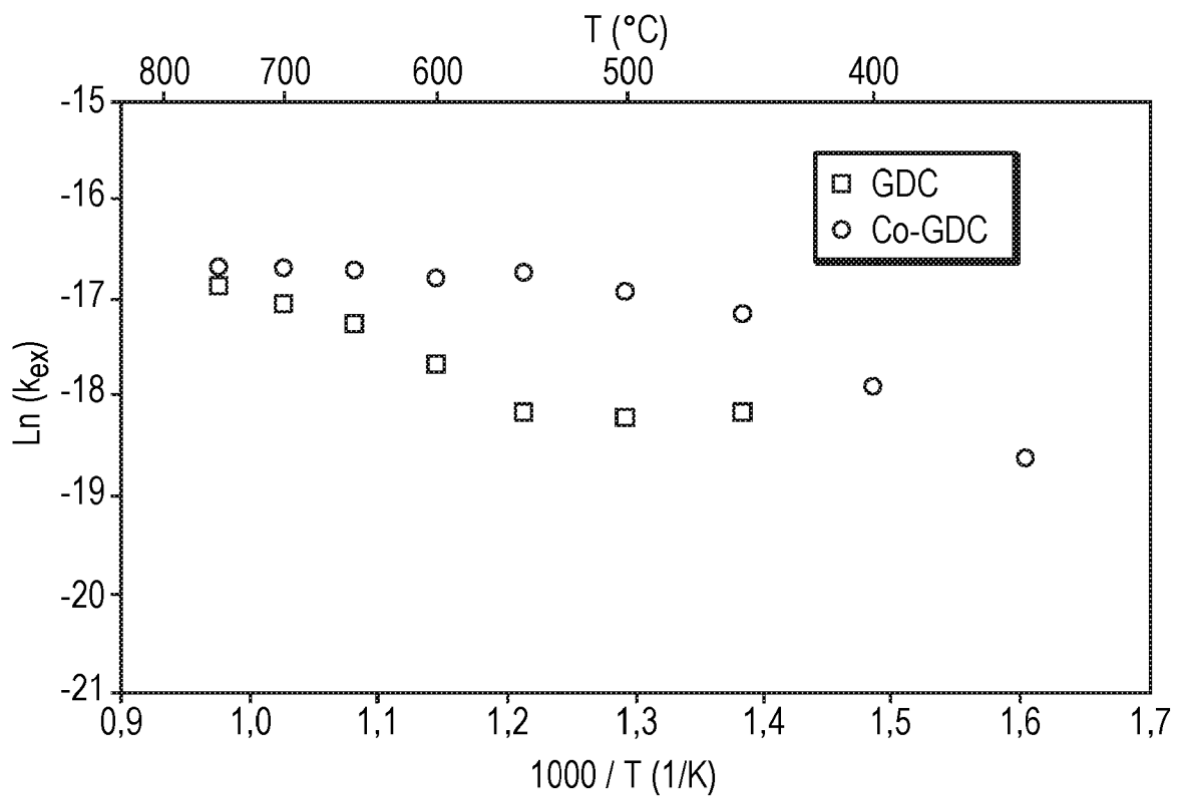


FIG. 8