

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2013/190164 A1

(43) Fecha de publicación internacional
27 de diciembre de 2013 (27.12.2013) **WIPO | PCT**

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:
H01M 8/10 (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2013/070406
- (22) Fecha de presentación internacional:
21 de junio de 2013 (21.06.2013)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
P201230973 21 de junio de 2012 (21.06.2012) ES
- (71) Solicitantes: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). **FUNDACIÓ INSTITUT DE RECERCA EN ENERGIA DE CATALUNYA (IREC)** [ES/ES]; Jardí de les Dones de Negre, 1 -, Planta 2, E-08930 Sant Adrià de Besòs (Barcelona) (ES).
- (72) Inventores: **GARBAYO SENOSIAIN, Iñigo**; Instituto de Microelectrónica de Barcelona (IMB), Campus Universidad Autónoma, E-08193 BELLATERRA (Barcelona) (ES). **SABATÉ VIZCARRA, María de les Neus**; Instituto de Microelectrónica de Barcelona (IMB), Campus Universidad Autónoma, E-08193 BELLATERRA (Barcelona) (ES). **SALLERAS FREIXES, Marc**; Instituto de Microelectrónica de Barcelona (IMB), Campus Universidad Autónoma, E-08193 BELLATERRA (Barcelona) (ES). **TARANCÓN RUBIO, Albert**; Fundació Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC), Jardí de les Dones de Negre, 1 - Planta 2, E-08930 Sant Adrià de Besòs (Barcelona) (ES). **MORATA GARCÍA, Alex**; Fundació Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC), Jardí de les Dones de Negre, 1 -, Planta 2, E-08930 Sant Adrià de Besòs (Barcelona) (ES).
- (74) Mandatario: **UNGRIA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).
- (81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: SOLID OXIDE ELECTROLYTE MEMBRANE SUPPORTED ON DOPED SILICON RIBS FOR USES IN MICRO SOLID-OXIDE FUEL CELLS

(54) Título : MEMBRANA ELECTROLÍTICA DE ÓXIDO SÓLIDO SOPORTADA SOBRE NERVIOS DE SILICIO DOPADO PARA APLICACIONES EN MICRO PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

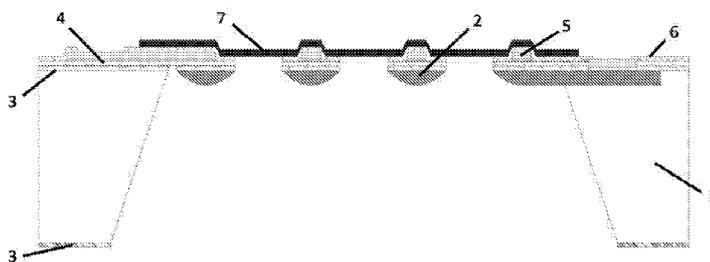


FIG. 21

(57) Abstract: The invention relates to a solid oxide fuel cell comprising: (a) a substrate having at least one cavity for forming a membrane; (b) an electrolyte membrane based on a thin layer of a solid oxide of more than 5 nm but less than 5 µm in thickness, covering the cavity formed in the substrate; (c) a network of doped silicon ribs crossing the cavity just below the electrolyte membrane, such as to serve as a support for the electrolyte, said silicon ribs defining individual electrolyte membranes, the size of which is always greater than the thickness of the ribs and which together form the large-surface electrolyte membrane; and (d) two fine layers acting as electrodes, deposited on each side of the electrolyte membrane. The invention also relates to the method for producing said fuel cell.

(57) Resumen:

[Continúa en la página siguiente]



WO 2013/190164 A1



SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

- *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*
- *antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))*

La presente invención se refiere a una pila de combustible de óxido sólido que consta de: (a) un sustrato con al menos una cavidad para formar una membrana; (b) una membrana electrolítica basada en una capa delgada de un óxido sólido de más de 5 nm pero menos de 5 μm de grosor, cubriendo la cavidad formada en el sustrato; (c) una red de nervios de silicio dopado cruzando la cavidad, justo por debajo de la membrana electrolítica, de forma que sirvan como soporte del electrolito; los nervios de silicio determinan membranas electrolíticas singulares de un tamaño siempre mayor que el grosor de los nervios, las cuales sumadas forman la membrana electrolítica de gran superficie; y (d) dos capas finas que actúan como electrodos, depositadas una a cada lado de la citada membrana electrolítica. Asimismo, es objeto de la invención el método para fabricar dicha pila de combustible.

MEMBRANA ELECTROLÍTICA DE ÓXIDO SÓLIDO SOPORTADA SOBRE
NERVIOS DE SILICIO DOPADO PARA APLICACIONES EN MICRO PILAS
DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

5

DESCRIPCIÓN

Sector de la técnica

La invención se emplaza dentro del área de la
10 microelectrónica, más concretamente en la fabricación de
microsistemas y el sector de producción de energía. La
invención se refiere a micro pilas de combustible de óxido
sólido, en particular al incremento del área efectiva de
membranas electrolíticas auto-soportadas.

15

Estado de la técnica

La proliferación de dispositivos electrónicos portátiles en
la vida diaria (incluyendo teléfonos móviles, portátiles...)
20 requiere de la búsqueda de nuevas fuentes de energía
compatibles con este tipo de dispositivos. Desde el punto
de vista de la funcionalidad, la integración de una fuente
de energía en el mismo dispositivo es una solución muy
apropiada. Esto implica la fabricación de sistemas de
25 pequeño tamaño, de alta densidad energética, y compatibles
con los demás componentes del dispositivo. El desarrollo de
estas fuentes de energía para aparatos portátiles se ha
convertido en un campo de investigación tremendamente
activo en los últimos años.

30

Dentro de todas las diferentes alternativas, las micro-
baterías y las micro pilas de combustible aparecen como las
más viables de fabricar, debido a su alto tiempo de vida,
alta densidad energética y capacidad de integración.

35

Frente a las micro-baterías, hoy en día ya desarrolladas y
comercializadas como fuente energética para dispositivos
portátiles, las micro pilas de combustible han recibido
recientemente un gran interés por parte de la comunidad

científica. Aunque el concepto es conocido desde hace décadas (para producción de energía a gran escala), ahora el objetivo se ha puesto en desarrollarlas en pequeña escala, para aplicaciones en el régimen de baja potencia.

5 Ventajas tales como su alta densidad energética, la emisión de residuos no contaminantes (agua) y la posibilidad de evitar posibles partes móviles (micro motores, micro turbinas...) hacen a las micro pilas de combustible realmente atractivas.

10

El principio de actuación de una pila de combustible se basa en dos reacciones de oxidación y reducción que ocurren a ambos lados de una membrana electrolítica. Dicha membrana, conocida como electrolito, actúa como barrera
15 para los electrones que se intercambian en las reacciones redox, forzándolos a recorrer un circuito externo y generando así la corriente eléctrica. Por el contrario, el electrolito debe permitir el paso de ciertos iones a su través, para así completar el intercambio iónico entre las
20 dos reacciones.

Los diferentes tipos de pila de combustible se diferencian básicamente en el material de que está hecho el electrolito y, como consecuencia, en las especies iónicas que son
25 intercambiadas a su través durante el proceso. Entre todos los tipos, las más prometedoras para ser miniaturizadas y así ser integradas en dispositivos portátiles son las pilas de combustible de membrana electrolítica polimérica (PEMFC, por sus siglas en inglés) y las pilas de combustible de
30 óxido sólido (SOFC). En el caso de las PEMFC el electrolito está hecho de un polímero conductor protónico (H^+), mientras que en una SOFC el electrolito es una cerámica con propiedades de conductor iónico (O^{2-}). Las reacciones que ocurren a cada lado del electrolito son la reducción del
35 oxígeno a iones óxido en el cátodo ($O_2 + 2e^- \rightarrow 2O^{2-}$) y la oxidación del combustible (H_2 , por ejemplo) a protones en el ánodo ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$). Los electrones generados en esta reacción recorren un circuito externo hasta llegar al

cátodo, cerrando así el intercambio electrónico en la reacción y generando la corriente eléctrica. Los protones (H^+) y los iones (O^{2-}) se combinan bien en el cátodo (en las PEMFC), bien en el ánodo (SOFC) formando H_2O como residuo.

5

Estudios recientes muestran que las micro pilas de combustible de óxido sólido (μ SOFC) presentan importantes ventajas comparadas con otras micro pilas, ya que pueden generar una gran eficiencia en conversión energética, una alta densidad energética y tienen la capacidad de funcionar con diferentes tipos de combustible (incluyendo hidrocarburos). Además, la típica alta temperatura de operación de las SOFC que podría considerarse un problema de cara a la miniaturización, puede reducirse cuando se trabaja con μ SOFC, disminuyendo así el consumo energético derivado de trabajar a tan altas temperaturas. Para ello, es necesario reducir drásticamente el grosor del electrolito, pero también integrar el dispositivo en estructuras de baja inercia térmica. En este sentido, por un lado resulta fundamental el uso de técnicas de depósito de capas finas que permitan reducir el grosor del electrolito por debajo de $1 \mu m$. Por otro lado, es muy importante también el desarrollo de estructuras de soporte que contribuyan lo menor posible a la pérdida de eficiencia de la pila y que sean compatibles con los materiales típicos usados en una μ SOFC. En este sentido, el uso de procesos de fabricación asociados a la tecnología micro electrónica resulta realmente prometedor, debido a la alta reproducibilidad de dichos procesos y a la posibilidad de reducir el tamaño de los diferentes componentes de la pila a la micro escala.

El desarrollo de μ SOFC se ha centrado principalmente en la fabricación de electrolitos finos para reducir la resistencia iónica y así poder reducir la temperatura de operación de la pila. Los materiales usados más frecuentemente como electrolitos tanto en SOFC como en μ SOFC son la zirconia estabilizada con ytria (YSZ) y la

35

ceria dopada con gadolinio (CGO). Los resultados más prometedores en el desarrollo de μ SOFC se han obtenido en sistemas cuyo diseño está basado en membranas electrolíticas de alguno de estos dos materiales, auto-soportadas en micro plataformas basadas en silicio o vidrio. Se han obtenido membranas auto-soportadas con un ratio área-grosor realmente alto (hasta 1000:1), aunque sin embargo el hecho de que las capas cerámicas de que están fabricadas las membranas tengan un grosor de menos de 0.5 μ m genera un problema en el área máxima que se puede obtener, siendo ésta siempre menor de $1 \times 1 \text{ mm}^2$. Membranas con áreas más grandes normalmente sufren roturas, lo cual provoca fugas entre los dos lados del electrolito cortocircuitando ánodo y cátodo. Esta limitación en el área máxima se traduce en una limitación en la potencia máxima que puede obtenerse en un solo dispositivo.

Si se quiere mejorar la potencia máxima generada por dispositivo, aparecen dos posibilidades. Por un lado, la posibilidad de apilar una serie de dispositivos y conectarlos entre sí. Por otro lado, y independientemente de la primera opción (ya que pueden combinarse ambas), es interesante pensar en la posibilidad de desarrollar áreas mayores en un dispositivo singular. En este sentido, sólo unos pocos trabajos se han presentado recientemente. En ellos, se consigue fabricar membranas con mayores áreas (desde 1 mm^2 hasta 1 cm^2) soportadas en mallas metálicas que se depositan sobre la capa cerámica electrolítica antes de liberar la membrana auto-soportada.

La invención que aquí se presenta propone una nueva aproximación al objetivo de obtener membranas auto-soportadas de gran área, con el objetivo de mejorar la potencia máxima alcanzable en una sola μ SOFC mejorando así su densidad energética.

Descripción de la invención

Breve descripción de la invención

La invención consiste en el desarrollo y fabricación de micro pilas de combustible de óxido sólido de gran superficie. Las micro pilas de combustible están basadas en membranas auto-soportadas sobre micro plataformas basadas en silicio. El proceso incluye la fabricación de membranas electrolíticas basadas en capas cerámicas finas y la inclusión de electrodos a ambos lados de la membrana.

10

Un aspecto singular de la invención es la fabricación de la membrana electrolítica. Esta membrana está fabricada soportada en la plataforma de silicio, en cuyo centro se define un área libre de silicio, donde se encuentra la membrana.

15

La membrana electrolítica puede fabricarse de cualquier material electrolítico usado típicamente en SOFC, por ejemplo YSZ o CGO. El material se deposita por medio de cualquier técnica de depósito de capas finas, incluyendo depósito por laser pulsado (PLD), depósito químico en fase vapor (CVD), sputtering, evaporación... y puede comprender un rango de grosores entre los 5 nm y las 5 μm .

20

Otro aspecto singular de la invención es el uso de nervios de silicio como soporte de las membranas electrolíticas, ya que éstas tienen áreas mayores que lo usual. Durante el proceso de fabricación de la plataforma de silicio que soporta las membranas, se define una serie de nervios de silicio cruzando la zona libre de silicio destinada a la membrana. Estos nervios actúan como soporte de la membrana cerámica, permitiendo así que la zona libre de silicio sea mayor que de normal. Usando un proceso de dopaje del silicio, se previenen determinadas zonas (los nervios dopados) del ataque con los principales agentes químicos usados para grabar el silicio. Así, se consigue no grabar selectivamente las zonas deseadas, que actuarán como nervios de soporte. La membrana puede tener unas

30

35

dimensiones de entre $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ y $50 \times 50 \text{mm}^2$, teniendo en cuenta que parte de esta área será ocupada por los nervios.

Los nervios de silicio dopado tienen un grosor comprendido
5 entre 1 y $50 \mu\text{m}$ y una anchura de entre 1 y $200 \mu\text{m}$. Al estar
entrecruzados, definen una serie de membranas singulares
que, todas juntas, forman la membrana de gran área. Estas
membranas singulares pueden tener diferentes geometrías,
dependiendo en el diseño de la red de nervios, incluyendo
10 la geometría circular, cuadrada, hexagonal, triangular... Las
dimensiones de estas membranas singulares deben ser siempre
mayores que la anchura destinada a los nervios de silicio
que las definen. La geometría de la membrana de gran área
puede variar también dependiendo en el diseño de la red de
15 nervios, con el objetivo de optimizar la distribución de
las membranas singulares. En este sentido, las membranas de
gran área pueden comprender series de membranas singulares
de entre 2×2 y 50×50 membranas.

20 A ambos lados de la membrana electrolítica soportada en los
nervios, se depositan los electrodos (ánodo y cátodo).
Estos electrodos pueden fabricarse de cualquier metal, por
ejemplo Pt, Ag, Ni... pero también de materiales cerámicos o
cermets. Los electrodos pueden depositarse usando la misma
25 técnica de depósito de capas finas que para el electrolito,
u otra diferente dependiendo del material escogido como
electrodo.

Otro aspecto particular de la invención es el uso de
30 nervios de silicio dopado también como colectores de
corriente para uno de los electrodos, además de como
nervios de soporte. En uno de los lados de la membrana, al
depositar el electrodo éste queda en contacto con los
nervios de silicio además de con el electrolito. Este hecho
35 es aprovechado para coleccionar la corriente del electrodo a
través de los nervios, ya que éstos presentan una alta
conductividad electrónica al estar fabricados de silicio

dopado. Varias ventajas muy significativas se derivan del hecho de usar estos nervios como colectores de corriente:

- 1) Se reduce la resistencia derivada de la baja conductividad a lo largo del plano de algunos electrodos en formato capa fina.
- 2) Se evita la necesidad de añadir más componentes a la micro pila si la colección de electrones a través de los electrodos no es suficientemente buena.
- 3) Permite hacer los contactos eléctricos de ambos electrodos desde el mismo lado de la plataforma de silicio, mediante el uso de pistas de silicio dopado enterradas que contacten la red de nervios en la membrana y el punto de contacto.

Así mismo, la invención contempla la posibilidad de añadir un colector de corriente metálico extra sobre el electrodo opuesto, el que no está en contacto con el silicio dopado. Este colector de corriente estaría formado por una red de pistas metálicas en forma de malla. Las pistas metálicas irían depositadas sobre el electrodo, en las mismas zonas que los nervios de silicio dopado. De esta forma, se conseguiría tener colectores de corriente para ambos electrodos manteniendo el área activa total de la pila. Las dimensiones de las pistas metálicas están por tanto limitadas por las dimensiones de los nervios, siendo siempre lo más ancho posible y siguiendo la arquitectura de la red de nervios. El grosor del colector metálico podría variar entre 50 nm y 5 μ m.

Otro aspecto particular de la invención consiste en la inclusión de un micro calefactor para calentar localmente la membrana electrolítica. En caso de no poseer una fuente de calor externa en el dispositivo, la invención incluye la posibilidad de implementar un micro calefactor de tipo resistivo basado en pistas metálicas formando un serpentín. El calefactor está situado sobre los nervios de silicio, así que no supone ninguna pérdida de área efectiva en la membrana. El calefactor está pasivado con capas

dieléctricas que evitan fugas eléctricas. Las dimensiones de las pistas metálicas siempre están determinadas por las dimensiones de los nervios, de manera que las pistas metálicas del calefactor sean siempre más estrechas que los nervios. El grosor de las pistas del calefactor puede variar entre los 10 nm y las 2 μm y puede fabricarse de diversos materiales, incluyendo los metales usados típicamente para fabricación de micro calefactores en micro electrónica (Pt, Au, W...).

Este elemento es particularmente útil teniendo en cuenta que las temperaturas de operación de las μSOFC se comprenden entre los 400 y los 600°C. La implementación de un micro calefactor permite que la parte activa de la micro pila (la membrana electrolítica, más los dos electrodos) alcance la temperatura de trabajo correspondiente mientras que la plataforma de soporte se mantiene prácticamente a temperatura ambiente. Este hecho simplifica mucho la manejabilidad del dispositivo, haciendo más fácil también el sellado de la plataforma con los interconectores. Al hacer el sellado a temperatura ambiente, se reduce drásticamente los riesgos de ruptura debido a la diferente expansión térmica de los materiales involucrados.

Breve descripción del contenido de las figuras

Figura 1. (a) Esquema de una micro pila de combustible de óxido sólido de acuerdo con la invención. (b) Esquema de una micro pila de combustible de óxido sólido de acuerdo con la invención, incluyendo un micro calefactor.

Figura 2. Esquema del proceso de fabricación para la obtención de una micro pila de combustible de óxido sólido de acuerdo con la invención (secciones transversales).

Figura 3. Esquema de una membrana electrolítica de gran superficie soportada en nervios de silicio dopado con diferentes geometrías de las membranas singulares (vista superior): (a) hexagonal, (b) cuadrada, (c) circular. En (a) también se representa un esquema de una membrana

electrolítica de gran superficie incluyendo un micro calefactor (vista superior).

Figura 4. Imágenes de microscopio óptico de membranas electrolíticas de acuerdo con el esquema mostrado en la
5 figura 3(a).

Descripción detallada de la invención

La presente invención consiste en el uso de nervios de
10 silicio dopado para la fabricación de micro pilas de combustible de óxido sólido de gran superficie. La figura 1(a) muestra un esquema de una μ SOFC completa soportada en una plataforma de silicio (*sustrato*), donde se pueden distinguir los diferentes componentes del dispositivo. Los
15 *nervios de silicio* situados debajo del *electrolito* fino permiten la fabricación de membranas con áreas mayores. El *ánodo poroso* y el *cátodo poroso* se depositan a ambos lados del *electrolito* completando la pila. El *ánodo poroso* también cubre los *nervios de silicio*, estableciendo
20 contacto con ellos y permitiendo así la colección de la corriente generada en el ánodo a través de ellos (*contacto del ánodo*). Las conexiones eléctricas de ambos electrodos se encuentran, por tanto, en el lado del cátodo.

25 La figura 1(b) también muestra un esquema de una μ SOFC de acuerdo con la invención, pero en este caso incluyendo un micro calefactor para calentar localmente la membrana, mientras el resto del dispositivo (*sustrato*) se mantiene a temperatura ambiente. Las *pistas metálicas del calefactor*
30 se depositan sobre los *nervios de silicio* recubiertas por ambos lados con *capas dieléctricas aislantes*. Los *contactos del calefactor* se colocan también en el lado del cátodo, al igual que los contactos del ánodo y del cátodo.

35 La figura 2 muestra el proceso de fabricación para la obtención del dispositivo descrito en la figura 1(b). La fabricación del dispositivo tal y como está descrito en la figura 1(a) es similar, sólo que los pasos 2(d) and 2(e)

deben saltarse. Los diferentes componentes del dispositivo están marcados con números para poderlos identificar fácilmente. La siguiente tabla (tabla 1) muestra a qué corresponde cada número.

5

Número	Descripción
1	Sustrato de silicio
2	Nervios de silicio dopado
3	Óxido de silicio
4	Nitruro de silicio
5	Pistas metálicas - micro calefactor
5a	Capa metálica - contacto eléctrico del ánodo
5b	
6	Capa dieléctrica aislante
7	Electrolito
8	Cátodo poroso
9	Ánodo poroso

Tabla 1. Descripción de los números de referencia

A continuación se describe cada uno de los pasos del proceso:

10 Figura 2(a): Dopado isotrópico del silicio. Mediante
 fotolitografía se define las zonas (2) donde se desea dopar
 el sustrato de silicio (1). Estas zonas se corresponden con
 los futuros nervios de silicio dopado. Los nervios de
 silicio tienen una anchura w_1 y están separados entre ellos
 15 una distancia w_2 . Los nervios tienen una sección semi-
 circular debido al proceso isotrópico de dopaje.

Figura 2(b): Depósito de las capas dieléctricas. Se hace
 crecer una capa fina de dióxido de silicio (3) mediante
 20 tratamiento térmico y una capa de nitruro de silicio (4) es
 depositada posteriormente mediante CVD. Estas capas actúan
 como capas aislantes para evitar corto circuitos entre
 ánodo, cátodo y calefactor en el dispositivo final.

Figura 2(c): Apertura de contactos para la colección de corriente del ánodo. Mediante fotolitografía se definen unos cuadrados de dimensiones w_3 , donde las capas dieléctricas 3 y 4 son eliminadas por grabado iónico reactivo (RIE). En este paso se libera una zona de los nervios de silicio dopado de sus capas pasivantes. La colección de corriente del ánodo se hará por tanto a través de estos contactos rectangulares desde el lado del cátodo.

10 Figura 2(d): Depósito del micro calefactor metálico. Mediante fotolitografía se definen las pistas donde se deposita el metal (5). Mediante un proceso de *lift-off*, el metal permanece únicamente en las zonas definidas, dando lugar al calefactor con forma de serpentín. En el mismo
15 proceso, se deposita también una capa metálica sobre la zona destinada a contactar con los nervios de silicio (colección de corriente del ánodo). Así, se asegura un buen contacto eléctrico con el silicio dopado. Las pistas metálicas del calefactor tienen un grosor t_1 y una anchura
20 w_4 .

Figura 2(e): Aislamiento del micro calefactor. Se deposita una capa dieléctrica sobre todo el sustrato, menos en las zonas destinadas para los contactos eléctricos para el
25 ánodo y el calefactor (5a y 5b, respectivamente). En primer lugar, la capa dieléctrica se deposita sobre todo el sustrato, y posteriormente mediante un proceso de fotolitografía se elimina selectivamente de las zonas deseadas (contactos).

30

Figura 2(f): Grabado por iones reactivos desde el lado posterior del sustrato. Las capas de nitruro de silicio y óxido de silicio son eliminadas en determinadas zonas del lado posterior del sustrato. Así, se definen las áreas
35 donde el silicio se grabará posteriormente para crear las membranas. El área definida tendrá una anchura w_5 .

Figura 2(g): Grabado húmedo del silicio. El sustrato de silicio (1) y la capa de óxido de silicio (3) de la cara superior (que quedará expuesta desde el lado posterior tras grabar el silicio) se eliminan mediante un grabado húmedo con KOH y HF respectivamente, realizado desde la cara posterior del sustrato. La capa de nitruro de silicio de la cara posterior actúa como máscara permitiendo el grabado del silicio únicamente en las zonas deseadas. Estas zonas definen membranas de nitruro de silicio de gran superficie soportadas en los nervios de silicio, que actuarán como sustrato durante el depósito de electrolito en el siguiente paso. El silicio dopado es selectivo al grabado con KOH, por lo que los nervios no se graban durante este paso. Debido al grabado anisótropo del silicio, la anchura de la membrana w_6 siempre será menor que la anchura definida durante el grabado del nitruro de silicio de la cara posterior en el paso anterior (w_5).

Figura 2(h): Depósito de la capa de electrolito. El electrolito cerámico (7), con un grosor t_2 , se deposita por una técnica de depósito de capas finas sobre la capa aislante (6).

Figura 2(i): Grabado seco del nitruro de silicio y demás capas dieléctricas. El nitruro de silicio y demás capas dieléctricas que actuaban como sustrato para el depósito del electrolito son eliminados de la zona de la membrana mediante un grabado con iones reactivos desde la cara posterior del sustrato. La progresión del ataque debe controlarse para no sobre-atacar la capa electrolítica.

Figura 2(j): Depósito de los electrodos. Los electrodos cátodo (8) y ánodo (9), con grosores t_3 y t_4 respectivamente, se depositan a ambos lados del sustrato y la membrana. Los materiales posibles son múltiples, incluyendo metales y cerámicas o cermets. Así mismo, estos electrodos pueden depositarse mediante diferentes técnicas de depósito de capa fina.

En la figura 3 se representa vistas superiores de diferentes membranas electrolíticas de gran superficie. Los nervios de silicio (2) de soporte definen membranas
5 singulares auto-soportadas (1), con diferentes geometrías: hexagonal (a), cuadrada (b) o circular (c). En los tres casos se ilustra una membrana de gran superficie consistente en un set de 5x5 membranas singulares, aunque el número de membranas singulares por membrana de gran
10 superficie puede variar, formando membranas más grandes o más pequeñas. La forma de serpentín del micro calefactor (3) puede observarse en la figura 3(a). Las pistas metálicas del calefactor siguen la geometría de los nervios (2) sobre los que van soportados.

15

En la figura 4 se muestran imágenes de microscopio óptico de algunas de las membranas de gran superficie fabricadas de acuerdo con el proceso de fabricación detallado en la figura 2. Las membranas se corresponden con la geometría
20 detallada en la figura 3(a), aunque en este caso una serie de nervios de silicio "secundarios" (mucho más finos) se añadieron formando triángulos dentro de los hexágonos, para asegurar así una buena distribución del calor a lo largo de toda la membrana.

25

Ejemplos de realización de la invención

Ejemplo 1: Fabricación de una membrana de YSZ de gran superficie soportada en nervios de silicio dopado.
30 Se fabricó una membrana de YSZ de grosor 200 nm de acuerdo con el proceso de fabricación detallado en la figura 2 (saltando los pasos d y e). En primer lugar, se fabricó una pre-membrana de nitruro de silicio de 300 nm soportada en la red de nervios de silicio dopado. Se definieron las
35 dimensiones de los nervios de silicio dopado como 85 μm de anchura y 10 μm de grosor máximo, y se distribuyeron de forma que definieran membranas singulares hexagonales de lado 150 μm . La membrana de gran superficie, compuesta por

un set de 7x7 membranas singulares, tenía un área total de 2300x2300 μm^2 (ver figura 3a).

El YSZ se depositó sobre dicha pre-membrana de nitruro mediante PLD. Posteriormente, se eliminó el nitruro de silicio mediante RIE desde el lado posterior de la membrana, liberando así la membrana de YSZ auto-soportada en los nervios de silicio.

Ejemplo 2: Fabricación de una μSOFC basada en una membrana de YSZ de gran superficie soportada en nervios de silicio dopado.

Se puede fabricar una μSOFC de gran superficie siguiendo los mismos pasos que en el ejemplo 1 pero añadiendo el depósito de electrodos y colectores de corriente.

A ambos lados de la membrana de YSZ se depositaron electrodos de platino por *sputtering*, completando así la pila de combustible. El grosor del electrodo se definió como 80nm, para formar una capa porosa mediante un tratamiento térmico de las capas de platino a 600°C.

En el lado del ánodo, los nervios de silicio dopado se usaron también como colectores de corriente. Durante el proceso de depósito de la capa de Pt, éste no sólo se depositó sobre la membrana de YSZ sino también sobre los nervios de silicio (ver figura 2j, elemento 9). Así, se aseguró un buen contacto eléctrico entre el electrodo y el colector de corriente. Además, se abrió un contacto a través de las capas dieléctricas del lado del cátodo para poder contactar con los nervios de silicio dopado (ver figura 2c). Por lo tanto, la colección de corriente de ambos electrodos se hizo desde el mismo lado del cátodo.

Ejemplo 3: Fabricación de una μSOFC basada en una membrana de YSZ de gran superficie soportada en nervios de silicio dopado, incluyendo un micro calefactor enterrado.

Una μSOFC de gran superficie con un micro calefactor integrado en la membrana puede fabricarse siguiendo los mismos pasos que en los ejemplos 1 y 2, pero incluyendo los pasos de fabricación correspondientes con el depósito y

aislamiento del micro calefactor (pasos *d* y *e* de la figura 2).

Un calefactor de tungsteno con forma de serpentín fue depositado sobre el nitruro de silicio en el lado del
5 cátodo, definiendo pistas de W sobre los nervios de silicio (ver figura 3a). El grosor de las pistas del calefactor se fijó en 500 nm, mientras que su anchura en 50 μm . Una capa aislante de 500 nm de óxido de silicio se depositó
10 posteriormente cubriendo el calefactor para evitar cortocircuitos con los electrodos o el colector de corriente.

Una vez depositada la capa aislante, el proceso se continuó con el depósito de YSZ, tal y como se detalla en el ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

1. Una pila de combustible de óxido sólido que consta de:
- a. un sustrato con al menos una cavidad para formar una membrana;
 - b. una membrana electrolítica basada en una capa delgada de un óxido sólido de más de 5 nm pero menos de 5 μm de grosor, cubriendo la cavidad formada en el sustrato;
 - c. una red de nervios de silicio dopado cruzando la cavidad, justo por debajo de la membrana electrolítica, de forma que sirvan como soporte del electrolito; los nervios de silicio determinan membranas electrolíticas singulares de un tamaño siempre mayor que el grosor de los nervios, las cuales sumadas forman la membrana electrolítica de gran superficie;
 - d. dos capas finas que actúan como electrodos, depositadas una a cada lado de la citada membrana electrolítica.
2. Una pila según la reivindicación 1, donde los nervios de silicio dopado tienen una anchura dentro del rango comprendido entre 1 y 200 μm y un grosor entre 1 y 50 μm .
3. Una pila según la reivindicación 1 o 2, donde la red de nervios de silicio dopado tiene una combinación de nervios de diferentes grosores.
4. Una pila según la reivindicación 1, donde las membranas electrolíticas singulares tienen un diseño poligonal, incluyendo geometrías como la hexagonal, la triangular, la circular o la cuadrada.
5. Una pila según la reivindicación 1, donde la red de nervios de silicio dopado define membranas electrolíticas singulares con formas irregulares.

6. Una pila según la reivindicación 1, donde la red de nervios de silicio define una serie de membranas electrolíticas singulares, formando una membrana electrolítica de gran superficie de entre 2x2 y 50x50 membranas electrolíticas singulares.
7. Una pila según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la red de nervios de silicio dopado se usa como colector de corriente para el electrodo del lado de la membrana electrolítica donde se encuentra la cavidad en el sustrato.
8. Una pila según la reivindicación 7, donde un colector de corriente se añade en el lado opuesto a los nervios de silicio de la membrana electrolítica, teniendo la misma forma y tamaño que la red de nervios de silicio dopado, o teniendo diferente forma pero depositado correspondiendo con la red de nervios de silicio.
9. Una pila según la reivindicación 7, donde una zona es liberada en el lado de la capa electrolítica opuesto al de la red de nervios de silicio de forma que permita el contacto eléctrico con la red de silicio dopado situado en la membrana, a través de una pista enterrada fabricada del mismo silicio dopado; estando el contacto eléctrico para el electrodo opuesto en el mismo lado que este nuevo contacto.
10. Una pila según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde un micro calefactor en forma de serpentín es fabricado enterrado entre los nervios de silicio dopado y la capa electrolítica; teniendo un grosor limitado por el grosor de los nervios de silicio dopado, por lo tanto entre 1 y 50 μm .

11. Una pila según la reivindicación 10, donde el material del micro calefactor es seleccionado de un grupo que incluye a todos los metales.
- 5 12. Una pila según la reivindicación 10, donde el grosor de las pistas del micro calefactor es de entre 10 nm y 2 μ m.
- 10 13. Una pila según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde el material de la capa electrolítica se selecciona de un grupo que incluye la zirconia estabilizada con ytria, la ceria dopada con gadolinio y cualquier otro conductor de iones óxido.
- 15 14. Una pila según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde la capa electrolítica es fabricada por un método seleccionado de entre un grupo que incluye la deposición por laser pulsado, la deposición química en fase vapor, sputtering, evaporación o cualquier otra técnica de depósito de 20 óxidos sólidos en capa fina.
- 25 15. Una pila según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde el material de la capa de electrodo se selecciona de entre un grupo constituido por capas metálicas porosas, cermets o materiales cerámicos conductores mixtos iónico-electrónico.
- 30 16. Una pila según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde la capa de electrodo se fabrica por un método seleccionado de entre un grupo que incluye la deposición por laser pulsado, la deposición química en fase vapor, sputtering, evaporación o cualquier otra técnica de depósito en 35 capa fina.

17. Una serie de pilas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en un sustrato único, o fabricadas en diferentes sustratos y conectadas entre ellas formando un stack de pilas de combustible de óxido sólido.
- 5
18. Un método de fabricación de una pila según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se incluye procesos de fotolitografía, procesado físico o químico y grabados secos o húmedos.
- 10

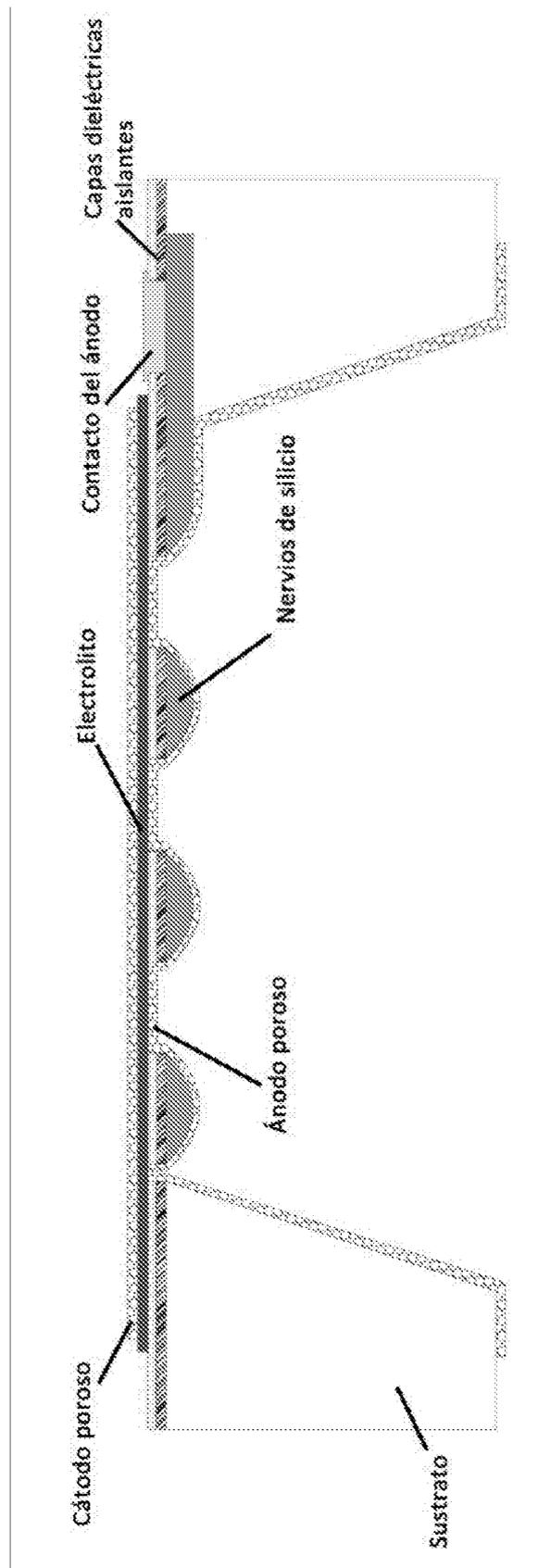


FIG. 1A

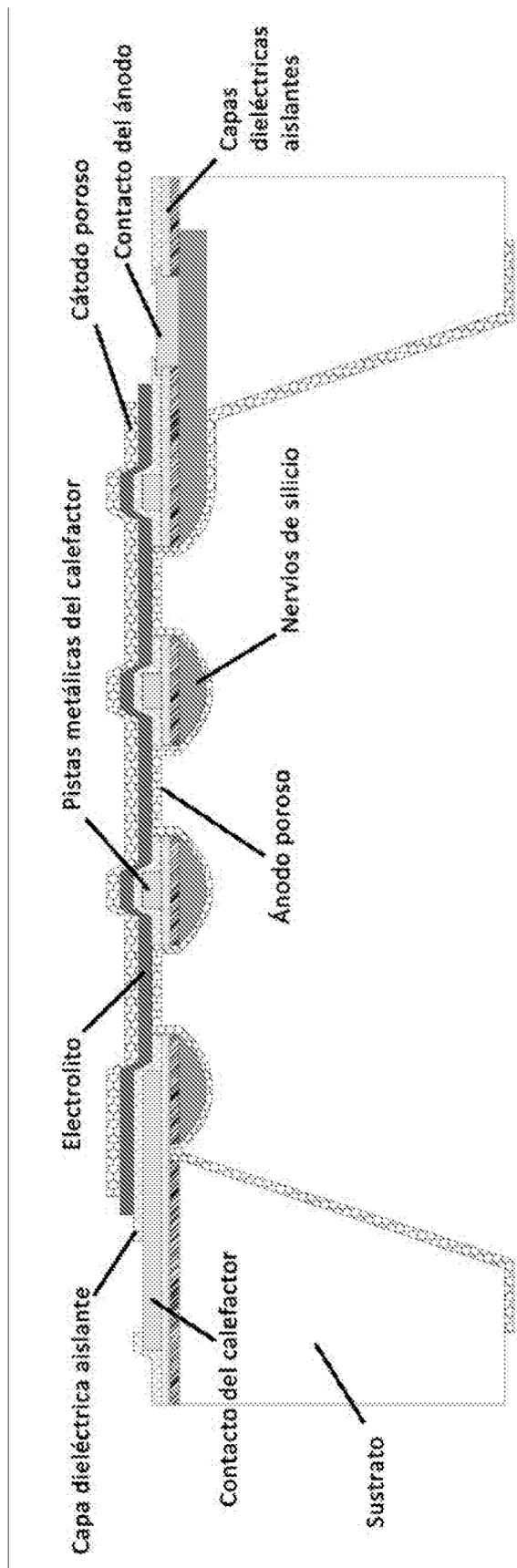


FIG. 1B

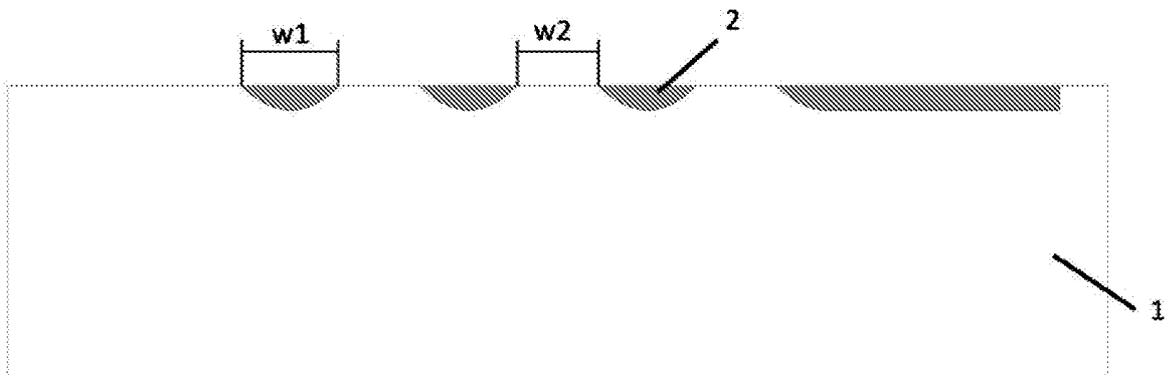


FIG. 2A

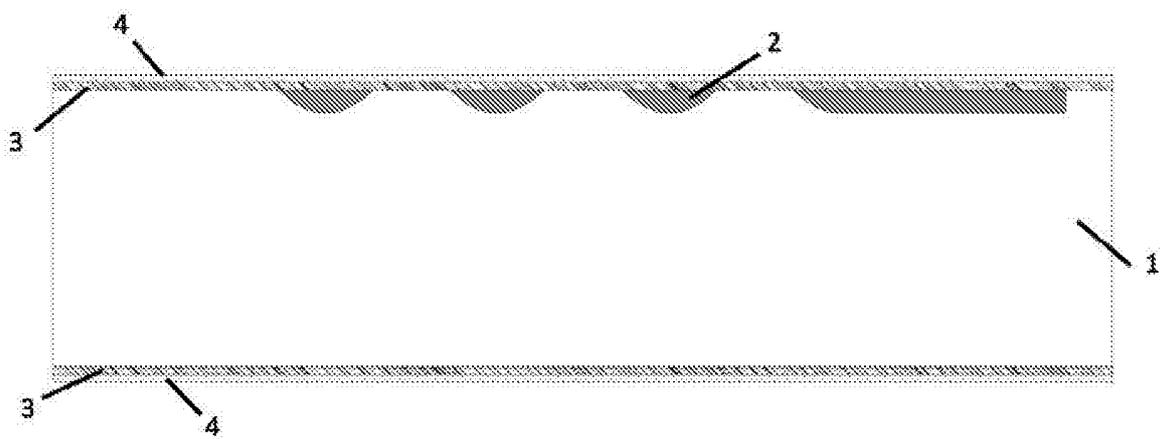


FIG. 2B

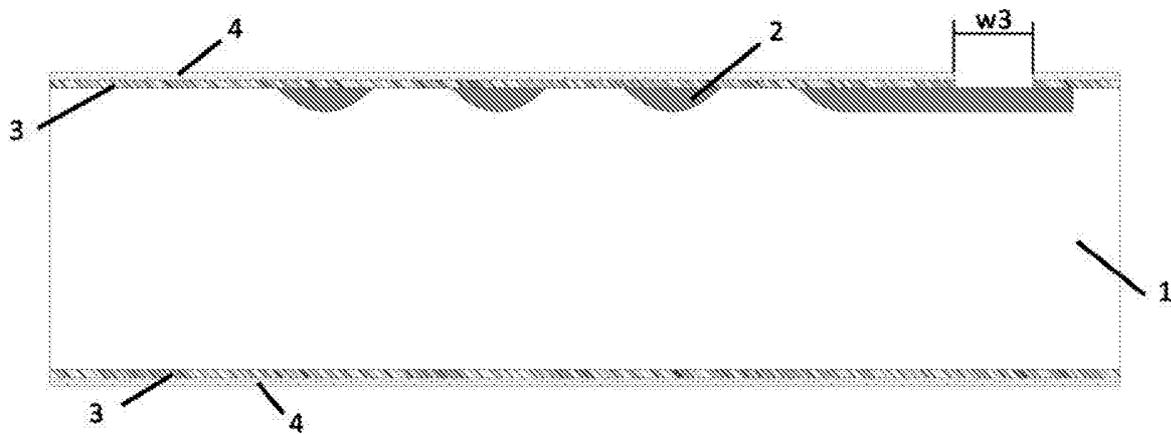


FIG. 2C

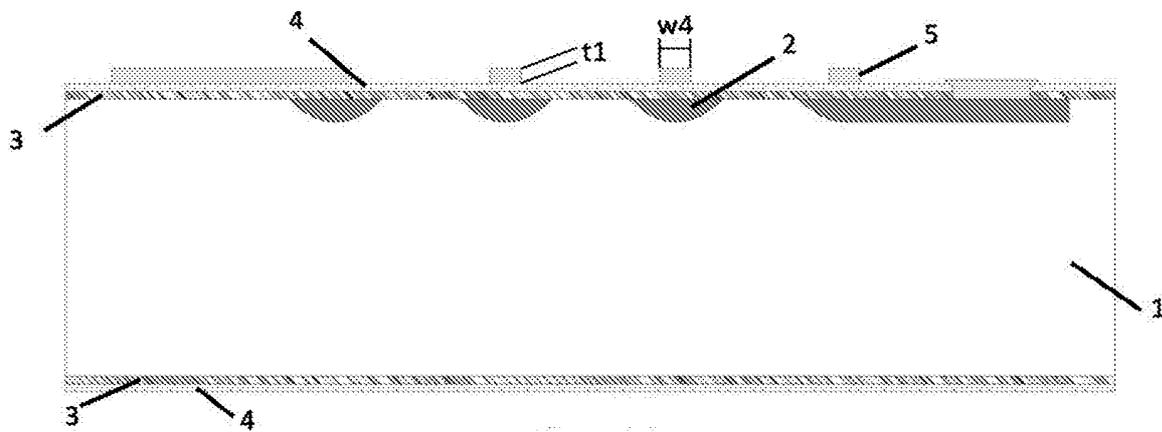


FIG. 2D

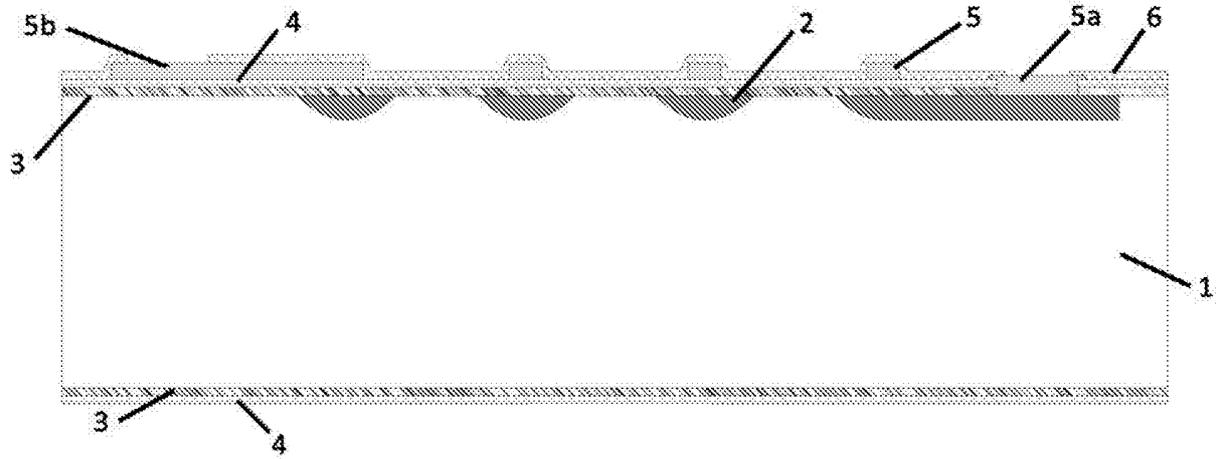


FIG. 2E

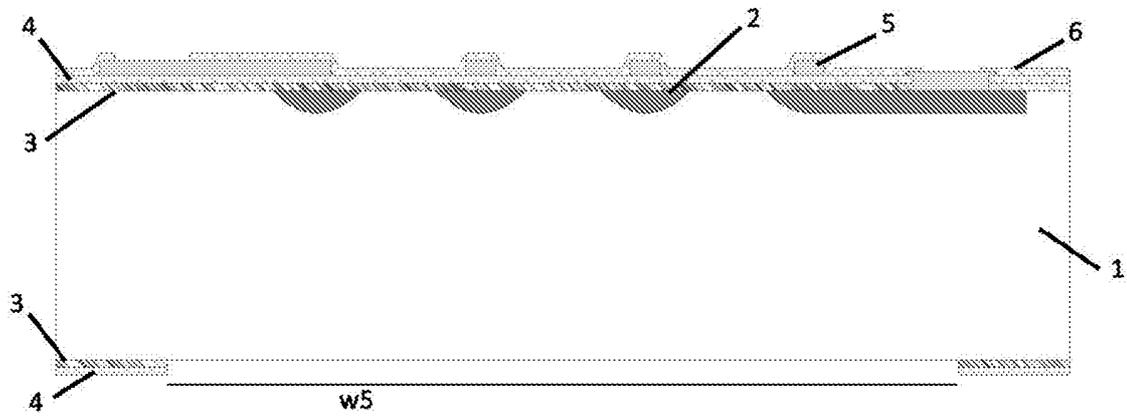


FIG. 2F

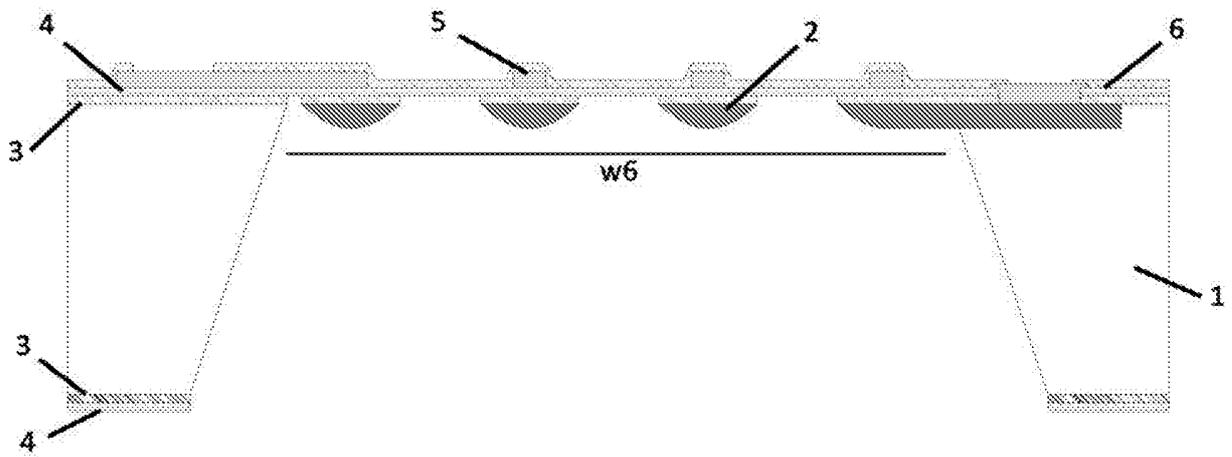


FIG. 2G

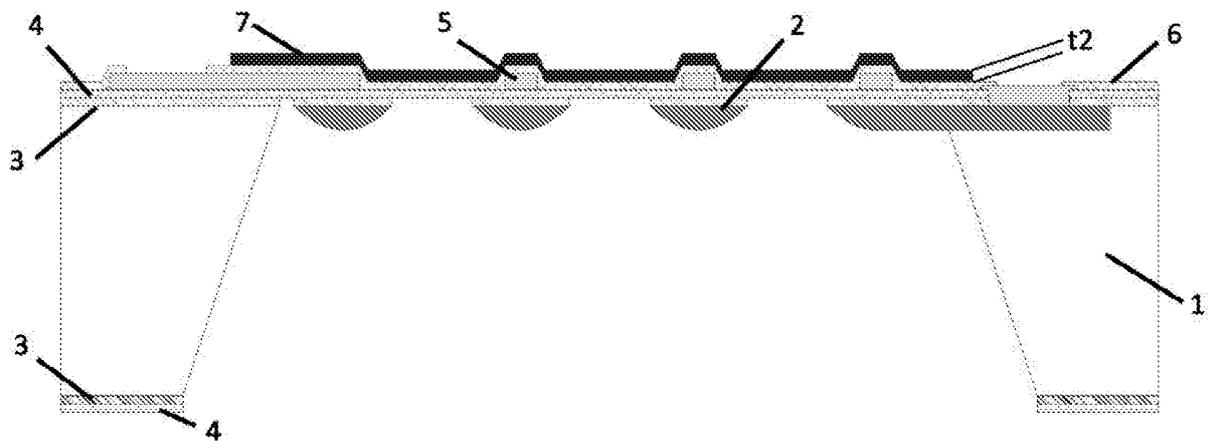


FIG. 2H

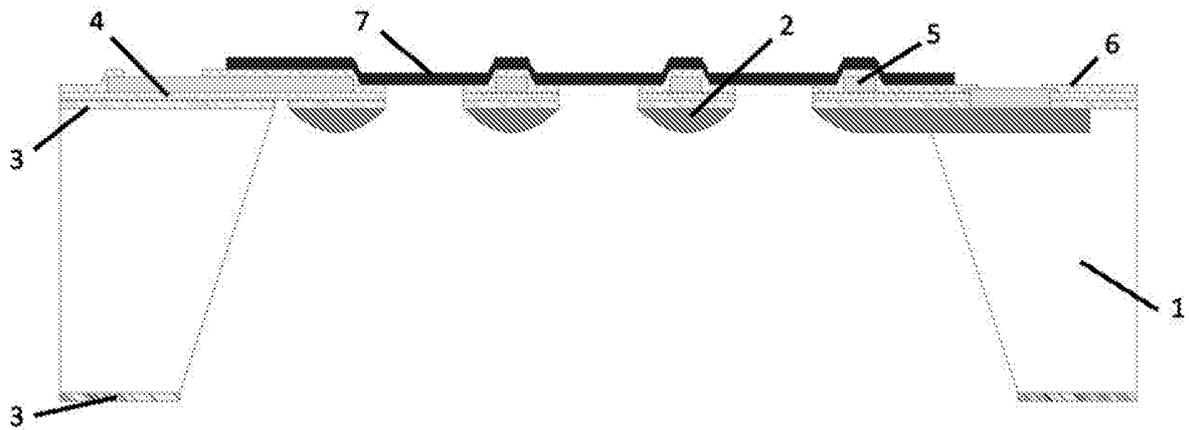


FIG. 2I

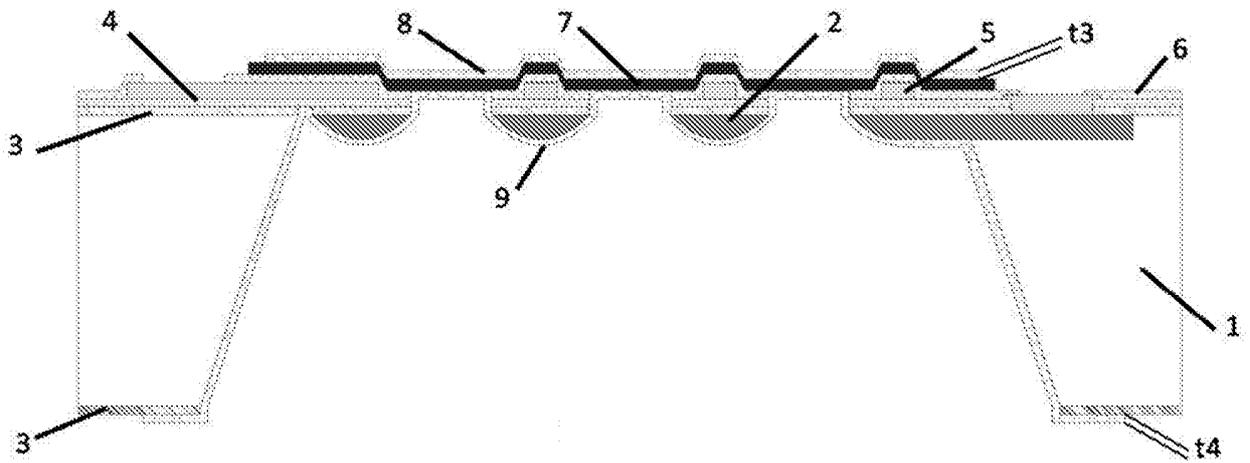


FIG. 2J

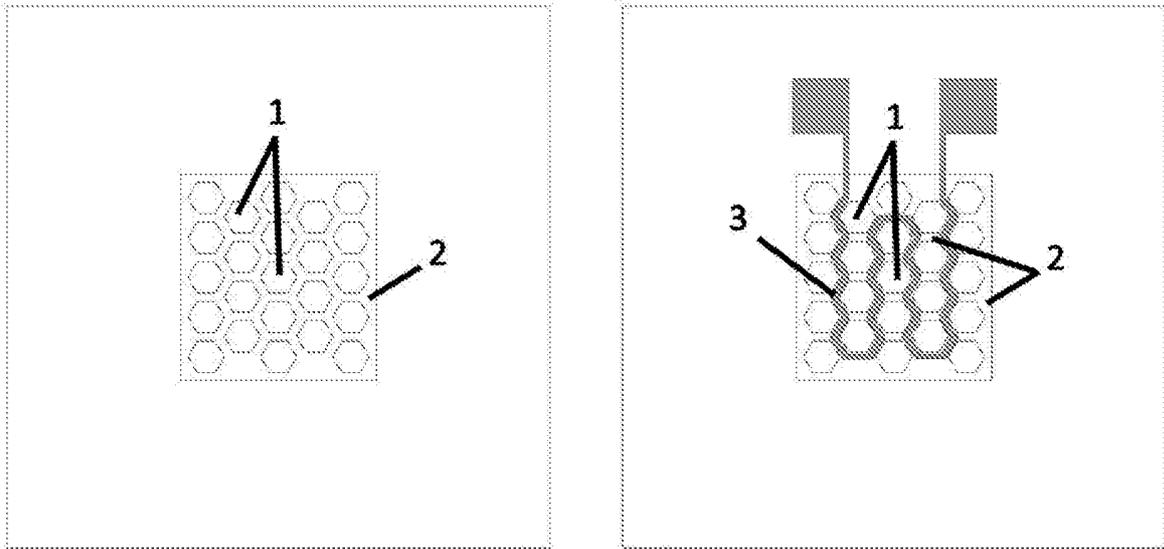


FIG. 3A

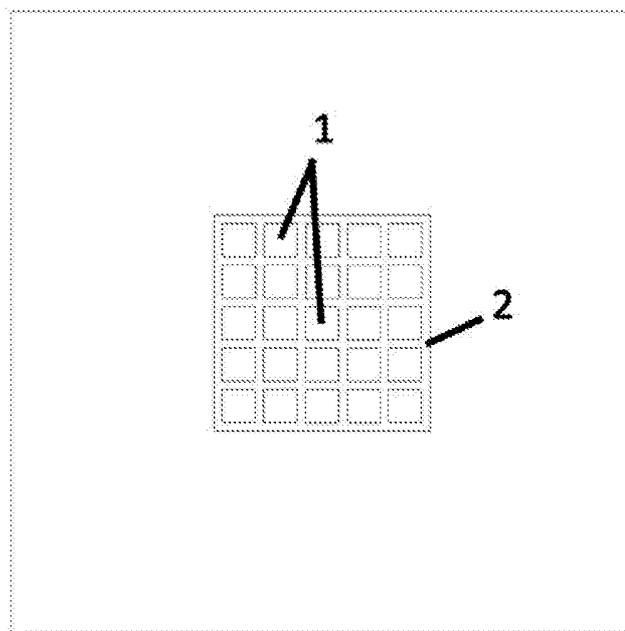


FIG. 3B

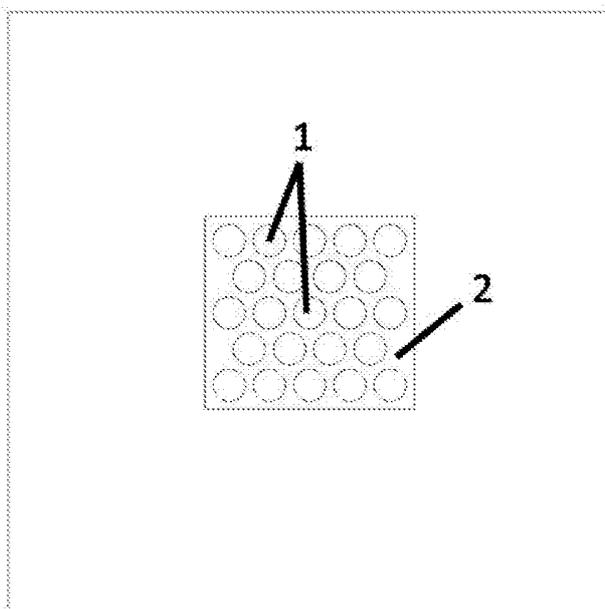


FIG. 3C

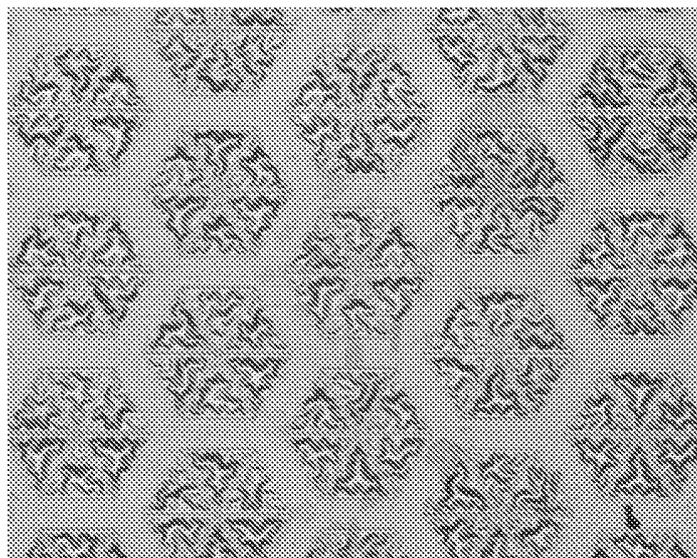
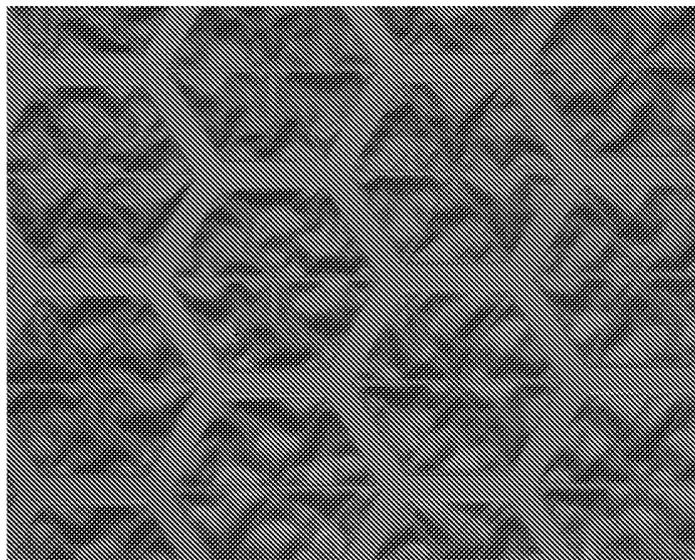


FIG. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/070406

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/10 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003346842 A (NISSAN MOTOR) 05.12.2003, Abstract; paragraphs [0004]-[0015]; figures	1-18
Y	US 4448865 A (IBM) 15.05.1984, Abstract; column 3 a column 4, line 44	1-9,13-17
A		10-12
Y	US 7189471 B2 (JANKOWSKI ET AL) 13.03.2007, figure 3; column 2, line 59- column 3, line 31	10-12
A	column 3, line 12- line 22 column 11, line 28- line 60	1-9,13-17

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
31/10/2013

Date of mailing of the international search report
(05/11/2013)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
L. García Aparicio

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3493057

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/070406

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	07.01.2010, GARBAYO, TARANCON, SANTISO, PEIRO, ALARCÓN-LLADÓ, CAVALLARO,, GRACIA, CANE, NEUS SABATE. "Electrical characterization of thermomechanically stable YSZ membranes for micro solid oxide fuels applications" SOLID STATE IONICS 2010 (vol 181 pg 322-331).	18
A		1-17
A	07.01.2012 , JUAN PABLO ESQUIVEL, MARC CASTELLARNAU, TOBIAS SENN, BERND LÖCHEL, JOSEP SAMITIER, NEUS SABATE. "fuel cell-powered microfluid platform for lab-on-a-chip applications". LAB ON A CHIP. Volume 12, Number 1. 07.01.2012 pages 73-79. ISSN 1473-0197.	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/070406

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP2003346842 A	05.12.2003	JP3963122B B2	22.08.2007
-----	-----	-----	-----
US4448865 A	15.05.1984	JPS58190029 A JPS627693B B2 EP0078336 A1 EP0078336 B1	05.11.1983 18.02.1987 11.05.1983 03.02.1988
-----	-----	-----	-----
US2004043273 A1	04.03.2004	US2004048128 A1 US7361424 B2 US7189471 B2 US2003039874 A1 WO0045457 A2 WO0045457 A3 AU4970300 A US2003138685 A1 US6638654 B2	11.03.2004 22.04.2008 13.03.2007 27.02.2003 03.08.2000 11.01.2001 18.08.2000 24.07.2003 28.10.2003
-----	-----	-----	-----

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2013/070406

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

H01M8/10 (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01M

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
Y	JP 2003346842 A (NISSAN MOTOR) 05.12.2003, Resumen; párrafos [0004]-[0015]; figuras	1-18
Y	US 4448865 A (IBM) 15.05.1984, Resumen; Columna 3 a columna 4, línea 44	1-9,13-17
A		10-12
Y	US 7189471 B2 (JANKOWSKI ET AL) 13.03.2007, Figura 3; columna 2, línea 59- columna 3, línea 31	10-12
A	Columna 3, línea 12- línea 22 Columna 11, línea 28- línea 60	1-9,13-17

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
31/10/2013

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
05-NOVIEMBRE-2013 (05/11/2013)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)

Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado

L. García Aparicio

Nº de teléfono 91 3493057

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2013/070406

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
Y	07.01.2010, GARBAYO, TARANCON, SANTISO, PEIRO, ALARCÓN-LLADÓ, CAVALLARO,, GRACIA, CANE, NEUS SABATE. "Electrical characterization of thermomechanically stable YSZ membranes for micro solid oxide fuels applications" SOLID STATE IONICS 2010 (vol 181 pg 322-331).	18
A		1-17
A	07.01.2012 , JUAN PABLO ESQUIVEL, MARC CASTELLARNAU, TOBIAS SENN, BERND LÖCHEL, JOSEP SAMITIER, NEUS SABATE. "fuel cell-powered microfluid platform for lab-on-a-chip applications". LAB ON A CHIP. Volume 12, Number 1. 07.01.2012 pages 73-79. ISSN 1473-0197.	1-18

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2013/070406

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
JP2003346842 A	05.12.2003	JP3963122B B2	22.08.2007
-----	-----	-----	-----
US4448865 A	15.05.1984	JPS58190029 A	05.11.1983
		JPS627693B B2	18.02.1987
		EP0078336 A1	11.05.1983
		EP0078336 B1	03.02.1988
-----	-----	-----	-----
US2004043273 A1	04.03.2004	US2004048128 A1	11.03.2004
		US7361424 B2	22.04.2008
		US7189471 B2	13.03.2007
		US2003039874 A1	27.02.2003
		WO0045457 A2	03.08.2000
		WO0045457 A3	11.01.2001
		AU4970300 A	18.08.2000
		US2003138685 A1	24.07.2003
		US6638654 B2	28.10.2003
-----	-----	-----	-----