



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 308 578**

51 Int. Cl.:
H01M 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05815936 .9**

96 Fecha de presentación : **27.10.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1807897**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.07.2007**

54 Título: **Módulo de pila de combustible, su procedimiento de fabricación y unidad que contiene varios de éstos.**

30 Prioridad: **02.11.2004 FR 04 52495**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008

73 Titular/es:
**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
25, rue Leblanc - Immeuble "Le Ponant D"
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es: **Gallet, Damien;
Blein, Franck y
Sarro, Jean-Luc**

74 Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

ES 2 308 578 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

Módulo de pila de combustible, su procedimiento de fabricación y unidad que contiene varios de éstos.

5 **Campo técnico de la invención**

La invención se refiere a las pilas de combustible y, en particular, a las que funcionan a alta temperatura y son del tipo SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), pero puede aplicarse igualmente a otras familias de pilas de combustible.

10 Se refiere igualmente a la fabricación de tales pilas y a su ensamblaje para constituir una unidad de varias de estas pilas.

Técnica anterior y problema planteado

15 Las pilas del tipo SOFC funcionan con oxígeno a modo de comburente e hidrógeno a modo de combustible, o con otro gas combustible, por ejemplo del tipo del metano, y a una temperatura comprendida entre 500 y 1.000°C. Estas pilas están constituidas por un apilamiento de varias celdas elementales unidas por elementos de conexión, como interconectores o placas bipolares. Las celdas elementales están constituidas por un apilamiento de un cátodo, un electrolito y un ánodo. La elevada temperatura es necesaria para obtener una conductividad suficiente del electrolito en iones O²⁻.

Varios tipos de arquitectura rigen la concepción de estas pilas de combustible; se cuentan cuatro principales que son los siguientes:

- 25 - arquitectura tubular;
- arquitectura monolítica;
- arquitectura en cinta;
- 30 - arquitectura plana.

En referencia a las fig. 1A, 1B y 1C, la arquitectura tubular es ampliamente conocida. Se presenta en la forma de un tubo cerrado o no en un extremo (ver fig. 1B). Como muestra fig. 1C, se colocan varias celdas 6 en el interior de una cámara 7 y se conectan en serie y/o en paralelo. Volviendo a la fig. 1A, el oxígeno se inyecta por medio de un tubo interno no representado en el fondo de cada celda y progresa a lo largo de un cátodo 3 atravesando un tubo 5 de soporte en el que se coloca. El combustible se inyecta en el exterior de la celda, en la cámara principal 7 (ver fig. 1C) y así está en contacto con un ánodo 1 que se encuentra en la superficie externa de un electrolito 2, él mismo de forma tubular ya que está colocado en el cátodo 3. Esta última está unida a un conector 4 que desemboca en la superficie exterior del electrolito 2. Los gases residuales salen y finalmente se mezclan en una cámara de combustión que permite el precalentamiento del oxígeno entrante.

En una configuración semejante, no hay que controlar ninguna estanqueidad. La sujeción mecánica de la celda está asegurada por el tubo 5 de soporte que es poroso para que el primer combustible pueda atravesarlo y difundirse hacia el cátodo 3. Se ha planteado a continuación suprimir este tubo 5 de soporte y que el cátodo 3 asegure la sujeción mecánica del conjunto.

Una vez conectadas entre sí en serie, las celdas permiten obtener un voltaje deseado entre placas colectoras de corriente. La conexión de las celdas 6 en la fig. 1C es en paralelo y permite obtener la potencia deseada.

50 Existen varios inconvenientes relativos a esta estructura tubular y son los siguientes:

- las líneas de corriente son largas, ya que la corriente debe recorrer circunferencialmente (ver fig. 1C) los semitubos; las pérdidas óhmicas son, por tanto, elevadas;
- 55 - la fabricación de los tubos es compleja y costosa;
- los rendimientos por volumen son bajos, teniendo en cuenta el espacio perdido entre las celdas; y
- el gradiente térmico en la longitud de los tubos, debido al agotamiento de los gases reactivos, es intensamente perjudicial para la sujeción mecánica de estos últimos.

Varias técnicas permiten mejorar la sujeción mecánica de esta estructura tubular y son las siguientes:

- 65 - reducción del tamaño de los tubos para reducir las restricciones;
- reducción del gradiente térmico por la inyección de gases a diferentes niveles; y
- refuerzo del tubo de soporte.

ES 2 308 578 T3

Por otra parte, la reducción de la longitud de las líneas de corriente puede obtenerse igualmente por:

- la reducción de la resistencia interna de la pila, lo que implica una potencia más elevada;

- la reducción de las pérdidas por polarización en los electrodos por el adelgazamiento del ánodo hecha posible por la presencia de puentes;

- una mejor compacidad debida a la forma cilíndrica aplanada; y

- la supresión del tubo de alimentación con aire.

Sin embargo, todas estas arquitecturas sólo responden parcialmente a los inconvenientes principales, que son la mala compacidad y las pérdidas óhmicas elevadas debidas a la longitud de las líneas de corriente.

En referencia a la fig. 2, la arquitectura plana está muy extendida. El apilamiento, por tanto plano, está constituido por dos placas bipolares 14 que toman en sándwich un apilamiento constituido sucesivamente por un ánodo 11, un electrolito 12 y un cátodo 13. Las placas bipolares 14 hacen las veces de conectores y poseen igualmente canales 15 de circulación orientados, por ejemplo, perpendicularmente para organizar una circulación cruzada de los dos combustibles. La alimentación y la evacuación de los gases se hacen mediante cajas dispuestas en las cuatro caras laterales del apilamiento (no representadas).

Las líneas de corriente se encuentran reducidas por el hecho de que la corriente sólo tiene que atravesar las capas en su espesor. Además, la compacidad de esta estructura le confiere una cierta ventaja. Por el contrario, los problemas de estanqueidad son más importantes que en el caso de la arquitectura tubular y deben tratarse en las cuatro caras laterales del apilamiento de las celdas, con el fin de asegurar el recorrido de cada uno de los gases entre las caras de entrada y de salida, así como su separación. Esto se debe al hecho de que los electrodos son porosos. Además, la estanqueidad debe asegurarse en el perímetro de las cuatro cajas.

En resumen, la arquitectura plana presenta una buena compacidad y líneas de corriente muy reducidas, pero necesita muchos esfuerzos relativos a la estanqueidad.

Resumen de la invención

Con el fin de evitar los inconvenientes mencionados anteriormente relativos a estos dos tipos de estructuras de pilas de combustible, un primer objeto principal de la invención es un módulo de pila de combustible con celdas de arquitectura tubular, estando cada celda constituida por un apilamiento de base concéntrica que comprende un cátodo, un electrolito y un ánodo, estando estas celdas unidas por interconectores. Este módulo está constituido por un apilamiento concéntrico de varias celdas concéntricas y completadas con una caja de distribución a cada lado.

Según la invención, las cajas de distribución poseen medios de alimentación de gases de dos clases, en concreto, combustible y comburente, y canales radiales que desembocan en una superficie en el lado del apilamiento.

La realización principal prevé que la sección del módulo sea cilíndrica.

Esta realización se completa ventajosamente con una junta de estanqueidad entre la caja y el apilamiento, salvo en el nivel de orificios de distribución.

Una particularidad del módulo según la invención es que, para permitir la distribución de los combustibles, el ánodo y el cátodo son porosos.

Una realización principal del módulo prevé usar una placa de distribución horadada con agujeros al lado de los electrodos a alimentar, a una y otra parte del apilamiento, poseyendo los interconectores de este último canales longitudinales de distribución de combustible de entrada y de salida, desfasados y alternos.

En el caso en que se desee dar una componente helicoidal al fenómeno, es ventajoso que los interconectores tengan una forma helicoidal.

Otro objeto principal de la invención es un procedimiento de fabricación de un módulo según acaba de resumirse, con el fin de que el apilamiento sea monobloque.

Según la invención, la fabricación se efectúa por proyección por plasma a partir de un tubo central que tiene la función de interconector, siendo las diferentes fases sucesivas las siguientes:

- proyección de uno de los dos, ánodo y cátodo, de material poroso;

- proyección del electrolito denso;

- proyección del segundo entre el ánodo y el cátodo;

- proyección de un interconector,

5 renovándose el procedimiento tantas veces como celdas se desee apilar.

Este procedimiento se completa ventajosamente por el hecho de que, en el caso en que los interconectores deban estar ranurados para constituir canales longitudinales de distribución de combustible, estos canales se obtienen antes de la proyección de la capa siguiente.

10 En el caso de este procedimiento de obtención de un módulo, las cajas se prevén de circona, con el fin de resistir a la corrosión.

Lista de las figuras

15 La invención, sus diferentes características y realizaciones se comprenderán mejor con la lectura de la descripción detallada siguiente, que se acompaña de varias figuras que representan respectivamente:

las fig. 1A, 1B y 1C, un primer tipo de estructura de base de pilas de combustible según la técnica anterior;

20 la fig. 2, un segundo tipo de estructura de base de pilas de combustible según la técnica anterior;

la fig. 3, en vista caballera, el principio de la estructura de base de un módulo de pila de combustible según la invención;

25 la fig. 4, en vista caballera en despiece ordenado, una primera realización de un módulo de pila de combustible según la invención;

la fig. 5, en vista caballera, una caja usada en esta primera realización de la invención, y

30 la fig. 6, en sección transversal esquemática, una unidad de pila de combustible que usa módulos según la invención.

Descripción detallada de varias realizaciones de la invención

35 En referencia a la fig. 3, un módulo elemental de pila de combustible según la invención está constituido por un apilamiento concéntrico de al menos dos celdas elementales concéntricas unidas por un interconector. Cada celda elemental está a su vez constituida por un ánodo 21, un electrolito 22 y un cátodo 23. Así, en esta fig. 3, se representan tres celdas elementales, unidas por dos interconectores, más dos interconectores 24 suplementarios en el interior y en el exterior del tubo así formado.

40 Más precisamente, el tubo central está constituido por un primer interconector 24 y desempeña el papel de colector de corriente al mismo tiempo que de soporte mecánico. Constituye el primer polo de la pila de combustible. En este tubo central se encuentra un electrodo (aquí un ánodo 21), y después el electrolito 22 y el segundo electrodo (un cátodo 23). Un interconector 24 asegurará el contacto con la celda elemental siguiente, sin que subsista ningún intervalo entre dos de estas celdas elementales. Cada celda elemental está constituida, así, por el mismo apilamiento.

En la periferia del conjunto, un interconector 24 suplementario sirve de colector de corriente y constituye el segundo polo de la pila.

50 El diámetro del tubo interno constituido por el primer interconector 24 puede estar comprendido entre 5 y 1.000 mm. El número de celdas elementales así apiladas puede estar comprendido entre 2 y 100. Las dimensiones externas del apilamiento dependen del número de celdas y del grosor de las capas que las constituyen. La longitud del tubo puede estar comprendida entre 10 y 1.000 mm. Las celdas elementales concéntricas no tienen todas la misma superficie, lo que conlleva puntos de funcionamiento diferentes de una celda a otra. Si esto es necesario, se puede prever reducir las superficies de las celdas que se encuentran hacia la periferia del conjunto, con el fin de reducir las desviaciones entre las diferentes superficies sucesivas. Esto puede hacerse disminuyendo la altura de los tubos a medida que aumenta el radio, o enmascarando una parte de la superficie del electrodo para que no sea más activa.

60 Como ejemplo en la presente invención se elige la geometría tubular cilíndrica. Sin embargo, se pueden imaginar otros tipos de secciones tubulares, no cilíndricas, que entrarían en el marco de la presente invención, en concreto, secciones cuadradas, cuadriláteras o poligonales.

En referencia a la fig. 4, el módulo de pila de combustible completo según la invención comprende así principalmente una estructura 20, como la descrita precedentemente y en referencia a la fig. 3, colocada de manera central. Está rodeada por dos cajas 31 de distribución o de recuperación destinadas a asegurar la circulación de los gases. En la caja 31 de distribución o de recuperación de la derecha se ve que se practican dos agujeros 37 en su superficie. Sirven para la llegada de los gases, en concreto hidrógeno y oxígeno en forma de aire. Canales circulares 36 y radiales 35 permiten encaminar estos dos gases al lado de una gran serie de agujeros practicados en una placa 33 de distribución colocada a

ES 2 308 578 T3

una y otra parte de la estructura de base 20. Estando esta última compuesta por numerosas capas, referenciadas globalmente como 30, que constituyen un apilamiento de varias celdas de base de pila de combustible de base, los agujeros de las placas 33 de distribución se encuentran al lado de los elementos para alimentar los cátodos y ánodos porosos respectivos de estas celdas. En la caja 31 de distribución o de recuperación de la izquierda se encuentran los mismos canales circulares 36 y radiales 35 que permiten reunir los diferentes gases resultantes de la producción de corriente eléctrica. Al menos un agujero 38 de evacuación que se encuentra en esta segunda caja 31 de distribución permite la evacuación de estos gases residuales fuera del módulo. Las placas 33 de distribución hacen las veces de junta, ya que sirven para asegurar la estanqueidad entre la caja 31 y la estructura 20.

El hecho de que esta fig. 4 sea en despiece permite mostrar una estructura posible de los interconectores. En efecto, al lado de cada agujero de la placa 33 de distribución, se encuentra un canal longitudinal 39 de distribución. En un mismo interconector, estos canales longitudinales 39 de distribución se implantan, de forma alterna, en las dos placas 33 de distribución. Así, como los electrodos son porosos, los combustibles gaseosos introducidos pueden difundirse al interior del material que constituye cada uno de estos electrodos, de la manera representada por las dos flechas inclinadas.

Se plantea igualmente, en otra configuración, que está provista de un solo orificio de alimentación de la placa 33 para cada electrodo, al contrario de lo que se representa en esta fig. 4.

En el caso representado en esta última, la circulación de los gases se hace principalmente en la dirección axial, estando esto facilitado por los canales longitudinales 39 de distribución practicados en los interconectores. Sin embargo, es posible plantear una geometría helicoidal de estos interconectores para dar una componente ligeramente helicoidal a la circulación general de los gases en los electrodos.

En el caso de la fig. 4, la circulación de estos gases se hace de forma paralela y en el mismo sentido. Esto permite evacuar los gases residuales al mismo tiempo en el mismo lugar en una única caja 31 de recuperación. Sin embargo, es posible evidentemente plantear una circulación opuesta, es decir, en corriente cruzada de los dos gases, recuperándose los gases residuales por separado en cada una de las dos cajas 31 de distribución.

Una arquitectura semejante presenta dos ventajas principales que son una ganancia importante de las pérdidas óhmicas y una facilidad de estanqueidad. En efecto, siendo radiales las líneas de corriente, la corriente atraviesa las capas en su grosor, de forma idéntica, a la arquitectura plana ilustrada en la fig. 2. Esto evita un recorrido semicircunferencial como en la arquitectura tubular descrita con ayuda de las fig. 1A, 1B y 1C. Esto permite así una reducción importante de las pérdidas óhmicas en la pila. Además, los problemas de estanqueidad se arrastran en las dos caras internas de las cajas 31 de distribución, frente a las placas 33 de distribución.

La fig. 5 muestra de forma un poco más sencilla la cara interna de las cajas 31 de distribución. En efecto, se encuentran, en esta fig. 5, los canales radiales 35, y los canales circulares 36 de la fig. 4. Una caja de distribución semejante debe preverse en un material cuyo coeficiente de dilatación sea próximo al de los otros constituyentes de la pila. Además, debe resistir a la corrosión. Un ejemplo de realización de una caja 31 de distribución semejante es el consistente en mecanizar un bloque de circonita y revestirlo en su caso con un material aislante y anticorrosión.

Se prevé usar materiales estándar para realizar los interconectores que son metálicos, en concreto, una aleación del tipo a base de níquel. El ánodo poroso ceramometálico, llamado "cermet" (normalmente: circonita itriada + níquel). Puede usarse una circonita itriada para constituir el electrolito, mientras que puede usarse manganita de lantano dopada con estroncio para realizar el cátodo. Esto es sólo un ejemplo de realización, pudiendo usarse otros materiales.

El procedimiento planteado para fabricar el apilamiento, según se representa en la fig. 3, consiste en realizar las capas sucesivamente para obtener un módulo monobloque.

Este procedimiento usa la proyección por plasma. Un tubo central de material de interconector sirve como soporte. Puede estar, en su caso, ranurado en su superficie exterior y para crear los canales longitudinales de distribución, como los representados en la fig. 4. En este caso, estos canales deben estar obturados para la proyección de la capa siguiente. Se prevé entonces proyectar sucesivamente diferentes capas. La primera capa es la que constituye el ánodo, o el cátodo, con material poroso. El grosor de esta capa está comprendido entre 10 y 1.000 μm . Puede ser interesante densificar las zonas de extremos, para simplificar las estanqueidades y la alimentación con gas combustible. Esto puede realizarse mediante un ajuste de los parámetros de proyección.

A continuación, se proyecta una capa de electrolito de material denso. El grosor de esta capa está comprendido entre 10 y 500 μm . Esta capa debe, muy evidentemente, ser estanca a los gases.

Entonces se deposita una capa de cátodo, o de ánodo, de material poroso en las mismas condiciones que el primer electrodo.

Finalmente, se deposita un interconector siempre por proyección. Si éste debe incluir canales, por ejemplo canales longitudinales de distribución, se depositan máscaras en la capa precedente. Se obtienen así canales en el lado interno del interconector. La proyección se continúa hasta obtener una capa continua y densa de grosor suficiente. Se vuelven a depositar máscaras para realizar los canales del lado externo del interconector.

ES 2 308 578 T3

Estas cuatro operaciones se repiten un cierto número de veces hasta alcanzar el número de capas deseado.

El apilamiento así obtenido es monobloque, lo que permite asegurar una sujeción mecánica de todas las celdas elementales, sean cuales sean sus grosores.

5

En referencia a la fig. 6, varios módulos elementales 60 de pilas de combustible se reúnen en una cámara 61 aislada térmicamente, con el fin de conservar estos módulos a la temperatura de funcionamiento. Esta cámara 61 deberá comprender caminos para el paso de los gases, tanto para la entrada como para la salida, evacuándose los gases residuales solos o de forma mezclada.

10

Está provisto que los gases sean conducidos al interior de los módulos por tuberías de una longitud suficiente para que estos gases sean precalentados antes de su uso. Los gases residuales que salen de los módulos pueden mezclarse y quemarse en el interior de la cámara 61 o ser conducidos por tuberías al exterior de ésta. En un ejemplo, los gases residuales se recuperan por separado en salida, mientras que las tuberías de llegada de los gases atraviesan el núcleo de la pila para que los gases sean allí precalentados.

15

Las conexiones eléctricas están aseguradas entre los módulos, sabiendo que la cara interna de un módulo es uno de los polos de la pila, siendo la cara externa el segundo.

20

La temperatura de funcionamiento de un conjunto semejante puede ser de 750°C. Así es posible obtener una pila completa, constituida por un ensamblaje de varios módulos, con el fin de obtener un voltaje y una potencia deseada. El conjunto está confinado en un volumen con pérdidas fuertemente reducidas con respecto a las soluciones existentes.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Módulo de pila de combustible compuesto por celdas de arquitectura tubular unidas por interconectores (24, 34, 44), estando cada celda constituida por un apilamiento de base concéntrica que comprende un ánodo (21), un electrolito (22) y un cátodo (23),

caracterizado porque está constituido por un apilamiento concéntrico de varias celdas concéntricas separadas por los interconectores y completadas en cada lado por una caja de distribución que posee medios de alimentación de gases de dos clases que comprenden canales radiales (35) que desembocan en cada superficie del lado del apilamiento (31).

2. Módulo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la sección de cada módulo es cilíndrica.

3. Módulo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende una junta de estanqueidad entre cada caja (31) y el apilamiento, salvo en el nivel de los orificios de distribución.

4. Módulo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el ánodo (21) y el cátodo (23) son porosos.

5. Módulo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende una placa (33) de distribución horadada con agujeros al lado de los electrodos a alimentar, a una y otra parte del apilamiento, poseyendo los interconectores (34) de este último canales longitudinales (39) de distribución de gases de entrada y de salida, de forma desfasada y alterna.

6. Módulo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los interconectores tienen una forma helicoidal.

7. Módulo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque las cajas (31) son de circona.

8. Procedimiento de fabricación de un módulo según una de las reivindicaciones 1 a 6, siendo este módulo monobloque, **caracterizado** porque la fabricación se efectúa por proyección por plasma a partir de un tubo central que tiene la función de interconectores, siendo las diferentes fases sucesivas las siguientes:

- proyección en un interconector (24, 34, 44) de uno de los dos, ánodo (21) y cátodo (23), de material poroso;
- proyección del electrolito (22) denso;
- proyección del segundo entre el ánodo (21) y el cátodo (23); y
- proyección de un interconector (24),

renovándose el procedimiento tantas veces como celdas se desee apilar.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque, debiendo el o los interconectores (39) estar ranurados para poder constituir canales longitudinales de distribución (39) de combustible, estos canales se obturan antes de la proyección de la capa siguiente.

10. Unidad de pila de combustible constituida por varios módulos (60) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, confinados en un recinto (61) térmicamente aislado y que poseen al menos un paso de entrada y de salida de los gases combustibles.

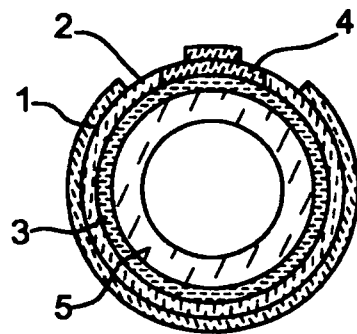


FIG. 1.A

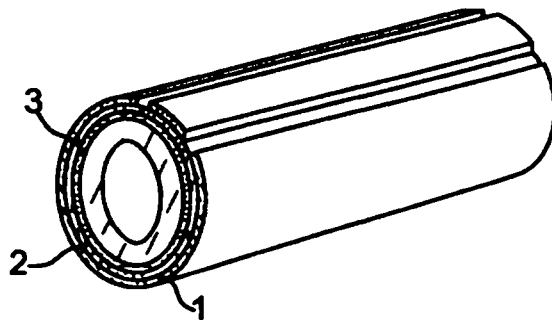


FIG. 1.B

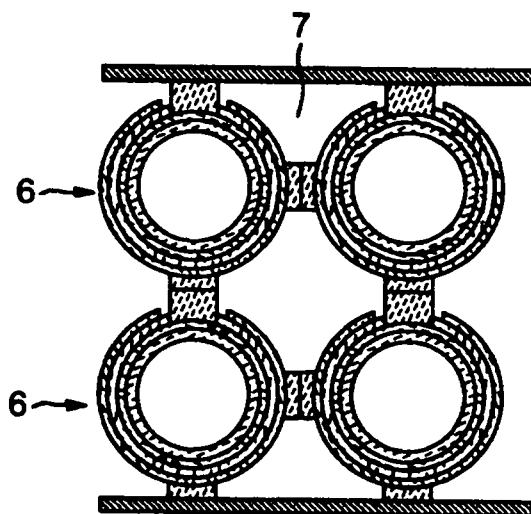


FIG. 1.C

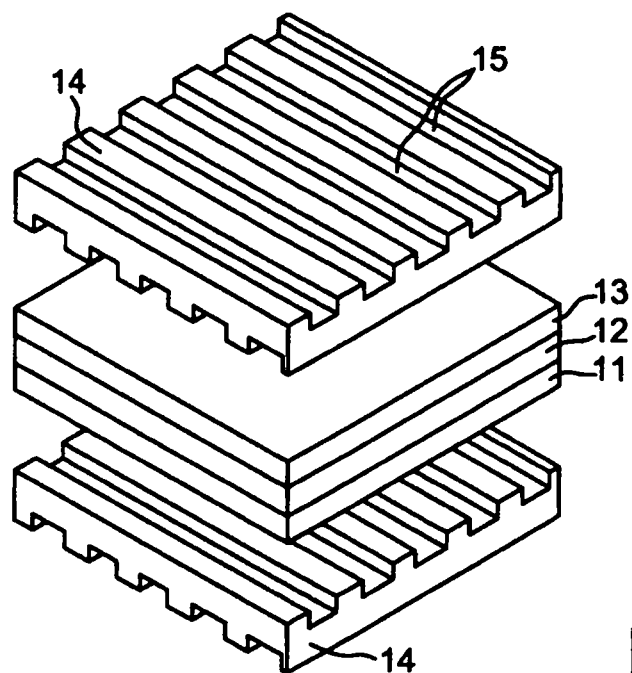


FIG. 2

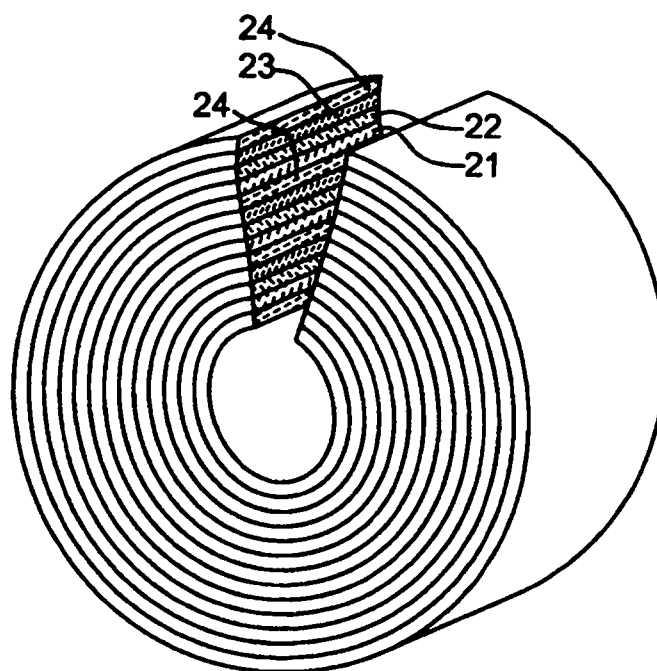


FIG. 3

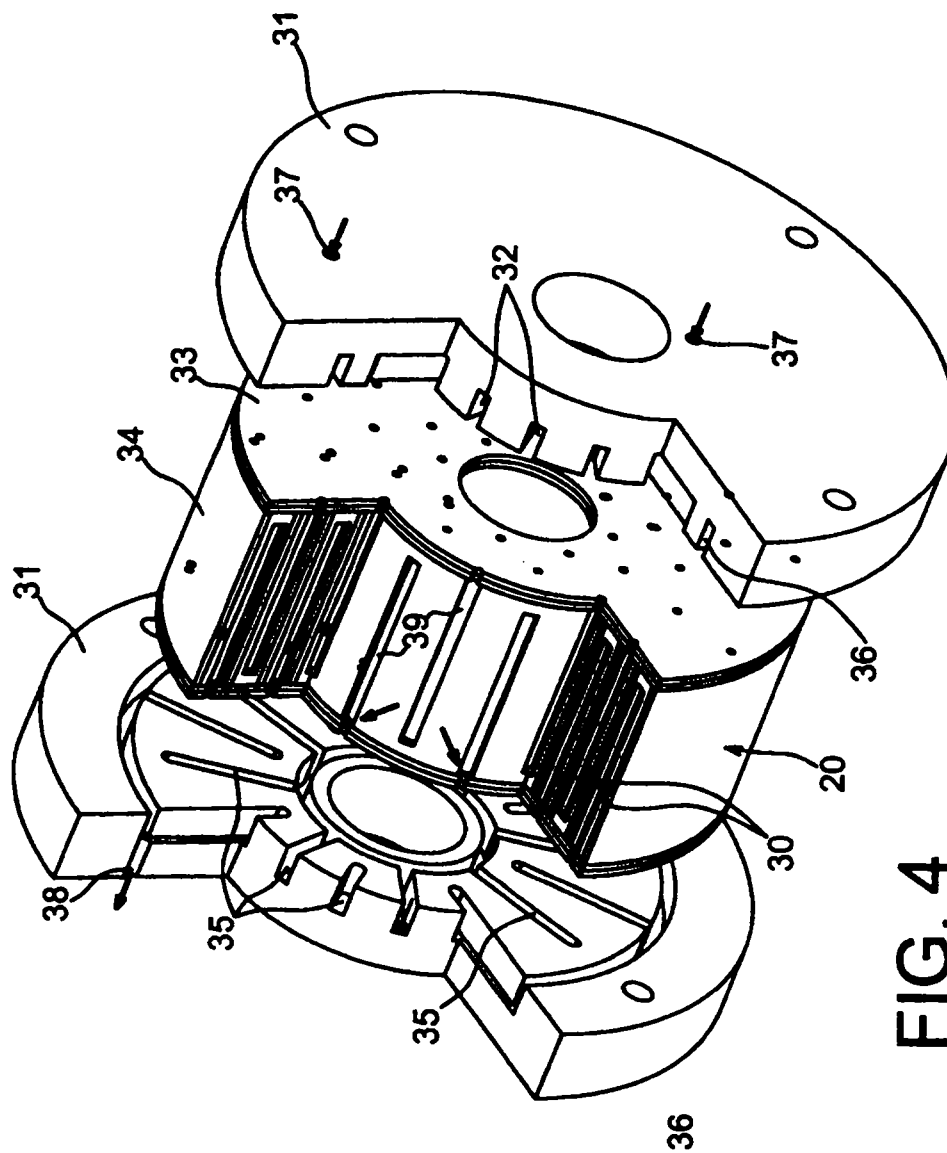


FIG. 4

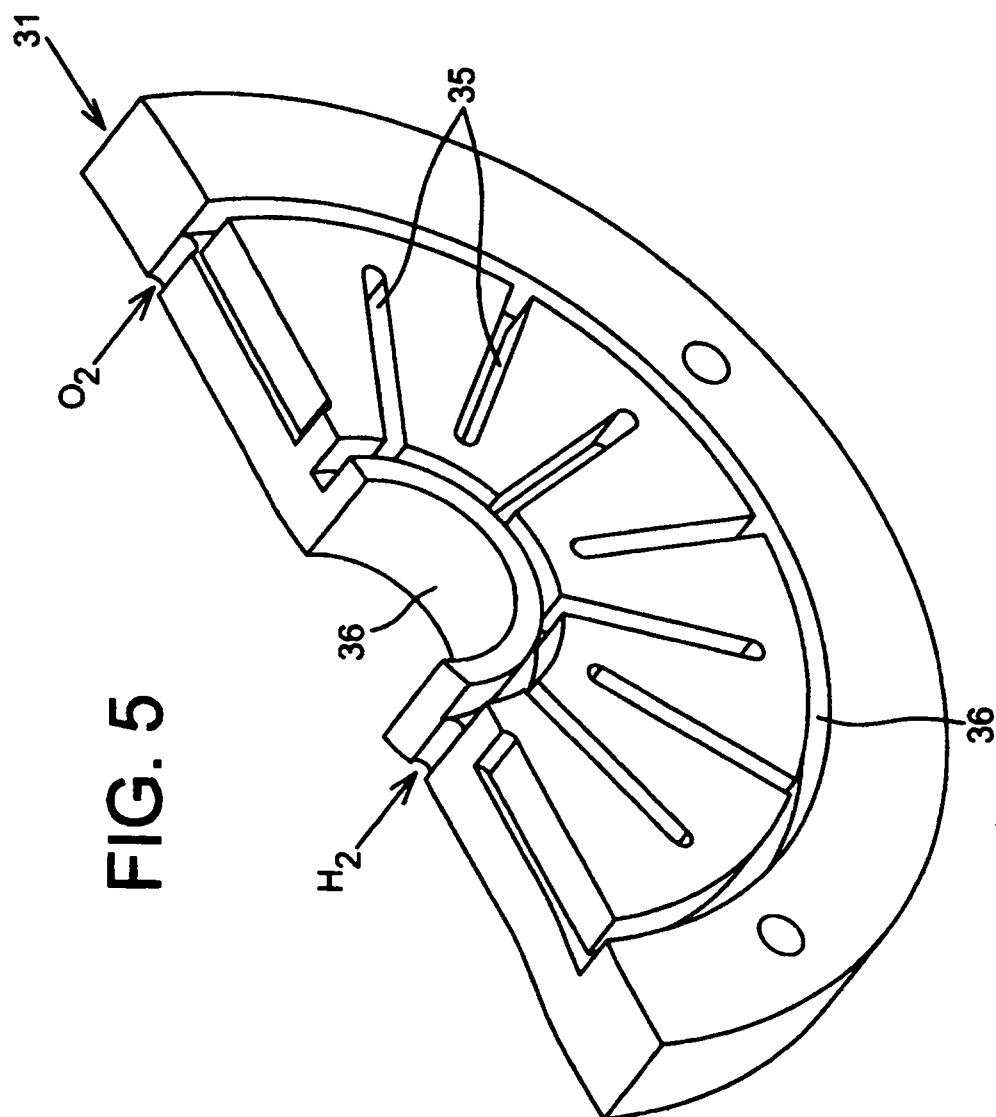


FIG. 6

