



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 460**

51 Int. Cl.:
H01M 4/88 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07786491 .6**
96 Fecha de presentación : **01.08.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2050155**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.04.2009**

54 Título: **Electrodo para una celda de combustible de carbonato fundido y un procedimiento para su fabricación.**

30 Prioridad: **07.08.2006 DE 10 2006 036 849**
10.10.2006 DE 10 2006 047 823

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.04.2011

73 Titular/es: **MTU ONSITE ENERGY GmbH**
Christa-McAuliffe-Strasse 1
85521 Ottobrunn, DE

72 Inventor/es: **Bednarz, Marc y**
Paulus-Rodatz, Ursula

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Electrodo para una celda de combustible de carbonato fundido y un procedimiento para su fabricación.

El presente invento se refiere a un procedimiento para la producción de un electrodo para una celda de combustible de carbonato fundido, con una capa de electrodo provista de cavidades, que es electroquímicamente activa, realizándose que, para la producción de una capa de electrodo que es electroquímicamente activa, se prepara una mezcla que contiene por lo menos un material de electrodo que se compone de unas primeras partículas para el bastidor del electrodo, por lo menos un material formador de poros y por lo menos un agente aglutinante, y realizándose que se calienta la pieza en bruto resultante de tal manera que el por lo menos un material formador de poros y el por lo menos un agente aglutinante son eliminados por combustión.

Las celdas de combustible son unos elementos primarios, en los que tiene lugar una reacción química entre un gas y un electrólito. En principio, como inversión de la electrólisis del agua, un gas combustible que contiene hidrógeno se conduce hasta junto a un ánodo, y un gas catódico que contiene oxígeno se conduce hasta junto a un cátodo, y se hacen reaccionar para formar agua. La energía que se libera, es extraída en forma de energía eléctrica.

Unas celdas de combustible de carbonato fundido (en inglés "Molten Carbonate Fuel Cells", MCFC) se describen, por ejemplo, en los documentos de patentes alemanas DE 43 03 136 C1 y DE 195 15 457 C1. Ellas se componen en su región electroquímicamente activa de un ánodo, de una matriz de electrólito y de un cátodo. Como electrólito sirve una masa fundida a base de uno o varios carbonatos de metales alcalinos, que está alojada en una matriz de electrólito de poros finos. El electrólito separa al ánodo con respecto del cátodo y hermetiza uno con respecto al otro a los recintos gaseosos del ánodo y del cátodo. En el caso del funcionamiento de una celda de combustible de carbonato fundido, se aporta al cátodo una mezcla gaseosa que contiene oxígeno y dióxido de carbono, en la mayoría de los casos aire y dióxido de carbono. El oxígeno es reducido y reacciona químicamente con el dióxido de carbono para dar iones carbonato, que migran hacia el electrólito. Al ánodo se le aporta un gas combustible que contiene hidrógeno, siendo oxidado el hidrógeno y reaccionando químicamente con los iones de carbonato procedentes de la masa fundida para dar agua y dióxido de carbono. El dióxido de carbono se devuelve al cátodo en un circuito. La oxidación del combustible y la reducción del oxígeno tienen lugar, por lo tanto, por separado una de otra. La temperatura de funcionamiento se sitúa por regla general entre 550°C y 750°C. Las celdas MCFC transforman la energía química que está contenida en el combustible, por lo tanto, de un modo directo y eficiente en energía eléctrica.

Un cátodo convencional se compone de una capa de electrodo electroquímicamente activa a base de óxido de níquel, que se produce por ejemplo mediante el denominado procedimiento de revestimiento (en inglés "coating"). En este caso, una mezcla de finos filamentos pulverulentos de níquel y de agentes aglutinantes poliméricos se aplica sobre un sustrato estabilizador de los electrodos, a saber una espuma del cátodo (por ejemplo, una espuma de níquel). La cantidad aplicada es determinada por medio del deseado peso de níquel por unidad de superficie del cátodo. Cuando la celda MCFC acabada se pone en funcionamiento por primera vez y se lleva a la temperatura de servicio, los agentes aglutinantes poliméricos son eliminados por combustión y el níquel metálico, que está contenido tanto en la espuma del cátodo como también en la capa de electrodo que es electroquímicamente activa, es oxidado para dar óxido de níquel.

Otros procedimientos para la producción de cátodos de MCFC elaboran una carga a granel pulverulenta secada según el procedimiento para formular en seco (en inglés "dry doctoring") y según un proceso de sinterización para dar una capa de electrodo metálica, microporosa. También éstas son oxidadas al poner en funcionamiento la MCFC para dar un componente poroso de óxido de níquel, pero no se elimina por combustión ningún agente aglutinante.

La reacción catódica, que tiene lugar en el caso del funcionamiento de la celda MCFC, en la que el oxígeno es reducido y es hecho reaccionar con dióxido de carbono para dar iones de carbonato, que migran hacia el electrólito, es un proceso muy complejo, ya que en él participan las tres fases, el electrodo, el gas catódico y el electrólito. Por lo tanto, la morfología del cátodo constituye un factor esencial para una reacción catódica que transcurre óptimamente. Un aspecto de la morfología del cátodo es la porosidad de la capa catódica que es electroquímicamente activa. Esta porosidad es en principio el resultado de la eliminación por combustión de los agentes aglutinantes, quedando atrás unas cavidades, que dependen a fin de cuentas del tipo de las partículas utilizadas para el material de partida. En el caso de que como material de partida para la producción se utilicen unos filamentos pulverulentos de níquel y un agente aglutinante, no hay ninguna posibilidad de controlar activamente el tamaño y la distribución de los poros resultantes.

Por regla general, se quiere conseguir una distribución bimodal de los poros, en la que existan unos junto a otros unos poros con dos diferentes tamaños de poros en la capa catódica que es electroquímicamente activa. En el funcionamiento, los poros más grandes (en lo sucesivo: poros para el transporte de gases) sirven para el transporte de gases dentro del electrodo, mientras que los poros más pequeños, que están rellenos con un electrólito fundido (en lo sucesivo: poros de reacción) tiene lugar la reacción electroquímica.

El documento US 4.150.076 divulga un electrodo para celda de combustible y un procedimiento para su producción, en el que se mezclan unas primeras partículas (el catalizador) con unos aglomerados concomitantes a base de unas segundas partículas, un agente aglutinante y un material formador de poros.

Dentro del estado de la técnica se conocen unos procedimientos, con los que se deben de controlar

activamente el tamaño y la distribución de los poros resultantes. El documento de solicitud de patente alemana DE 1 907 326 A1 describe un procedimiento, en el que, para la producción de un material de electrodo, en un molino de bolas se desmenuza un agente formador de poros, que se volatiliza al realizar una sinterización, hasta llegar a un tamaño de partículas aproximadamente de 5 μm hasta 25 μm , e inmediatamente después se entremezcla un polvo de níquel en el molino de bolas. De esta manera, en el electrodo acabado debe de conseguirse una estructura de poros que sea uniformemente fina. El documento de patente de los EE.UU. US 4.410.607 divulga un procedimiento para la producción de un electrodo con una distribución bimodal de los poros, es decir, con una distribución de poros pequeños y grandes, en cuyo caso un óxido de níquel fino se mezcla con un agente aglutinante y, a continuación se muele para formar unas grandes partículas aglomeradas.

Estos procedimientos tienen en común el hecho de que no se puede influir directamente ni sobre el tamaño ni tampoco sobre la distribución de los poros, sino sólo indirectamente por la elección de los materiales de partida, en particular por la elección de las partículas para el material de electrodo, es decir que, en dependencia del material de partida escogido, se ajusta automáticamente un correspondiente espectro de poros. Sin embargo, el tamaño de las partículas del material de partida para el electrodo no se puede escoger libremente en lo que respecta a la potencia. La potencia de los electrodos conocidos a partir del estado de la técnica es restrictiva para la densidad de potencia del sistema total de una celda MCFC, y la potencia de los electrodos depende, por su parte, en primer lugar de su espectro de poros, es decir del tamaño y de la distribución de los poros individuales. La duración de vida útil de una celda MCFC es influida además decisivamente por la cantidad introducida de electrólito, la cual depende asimismo del tamaño y del número de los poros de reacción. La cantidad del electrólito que se puede introducir en los electrodos microporosos, sin ninguna pérdida de potencia, depende grandemente del tamaño y de la distribución de los poros de los electrodos para MCFC.

La misión del presente invento consiste, por consiguiente, en proponer un procedimiento para la producción de un electrodo del tipo antes mencionado, cuyo espectro de poros esté optimizado en lo que respecta a la densidad de potencia y a la duración de vida útil de las celdas MCFC.

La solución de este problema consiste en un procedimiento con las características de la reivindicación 1. El procedimiento conforme al invento se distingue porque en la mezcla se introduce adicionalmente por lo menos un material de reproducción en forma de unas segundas partículas o de un material que proporciona segundas partículas al secar o calentar la mezcla, y ciertamente en una cantidad y un tamaño tales que el material de reproducción revista por lo menos en una gran parte al material formador de poros, y porque, después de la eliminación por combustión, quedan atrás unas cavidades limitadas por el material de reproducción. Las segundas partículas son en este caso más pequeñas que las primeras partículas a base de las que se compone el material de electrodo, y más pequeñas que las partículas del material formador de poros.

Adicionalmente al material de electrodo y al material formador de poros se añade a la mezcla, por lo tanto, un denominado material de reproducción para realizar la producción de un electrodo. El material de reproducción sirve para revestir por lo menos en una gran parte a las partículas del material formador de poros en la mezcla. Después de la eliminación por combustión del material formador de poros, queda en cierto modo un "molde negativo" de la partícula revestida, es decir una cavidad rodeada por el material de reproducción, que sirve como poro para el transporte de gases o como poro de reacción.

El procedimiento conforme al invento hace posible que se pueda influir activa y directamente sobre el espectro de poros, de tal manera que el espectro de poros pueda ser optimizado, independientemente del tamaño de las primeras partículas del material de partida para electrodos, de una manera deliberada y controlable en lo que respecta a la densidad de potencia y a la duración de vida útil de una celda MCFC. En particular, se pueden producir unos poros de reacción, que son más pequeños que lo que sería posible solamente mediante la elección del material de partida para las primeras partículas. La potencia del electrodo conforme al invento con un espectro optimizado de poros está manifiestamente aumentada en comparación con el estado de la técnica, ya que la resistencia eléctrica de polarización se ha disminuido significativamente. La tolerancia para unos más altos grados de relleno con el electrólito se ha aumentado manifiestamente sin pérdidas de potencia, de tal manera que la duración de vida útil está esencialmente aumentada. El aumento de la densidad de potencia y del período de tiempo de estabilidad en estado útil de una celda MCFC, equipada con electrodos conformes al invento, conduce directamente a un esencial ahorro de costes tanto en lo que respecta al apilamiento de celdas como también al sistema total de la celda de combustible.

Unos perfeccionamientos ventajosos se establecen a partir de las reivindicaciones subordinadas.

El electrodo producido según el procedimiento conforme al invento posee un espectro de poros, que presenta como poros una acumulación del material formador de poros reproducido por las segundas partículas.

Las segundas partículas, que constituyen el material de reproducción, delimitan unas cavidades, que sirven como poros para el transporte de gases y/o como poros de reacción.

Como material formador de poros para los poros para el transporte de gases (que son más grandes) se escogen de manera preferida unas sustancias, que a más tardar al alcanzarse la temperatura de funcionamiento de la celda de combustible MCFC (de aproximadamente 600°C a 650°C) se separan por combustión sin dejar residuos. Tales

agentes formadores de poros son conocidos para un experto en la especialidad. Unos posibles agentes formadores de poros son, por ejemplo, diferentes tipos de fibras, pudiendo pasar a emplearse tanto unas fibras ramificadas como también unas fibras sin ramificar. El diámetro de las fibras puede estar situado, por ejemplo, entre 5 μm y 50 μm , prefiriéndose un intervalo de desde 5 μm hasta 20 μm . La longitud de las fibras puede ser, por ejemplo, de 10 μm a 500 μm , de manera preferida de 100 μm a 200 μm . Unas fibras adecuadas son, por ejemplo, fibras de polietileno, fibras de celulosa, fibras de carbono de cualquier tipo, fibras de un poli(acrilonitrilo) carbonizado, fibras constituidas sobre la base de nilón, fibras de seda y cualquier tipo comparable de fibras.

Como material formador de poros para los poros de reacción (que son más pequeños) se escogen asimismo de manera preferida unas sustancias, que son eliminadas por combustión sin dejar residuos, a más tardar al haberse alcanzado la temperatura de funcionamiento de la celda de combustible MCFC (de aproximadamente 600°C a 650°C). Tales agentes formadores de poros son conocidos para un experto en la especialidad. Se prefieren unos agentes formadores de poros, que tienen una forma esférica o irregular. El diámetro de los agentes formadores de poros puede situarse, por ejemplo, entre 1 μm y 5 μm , prefiriéndose un valor de 3 μm . Por el diámetro de los agentes formadores de poros se entiende el diámetro medio de un cuerpo que envuelve idealmente a la partícula del agente formador de poros. Sin exigir la presentación de una enumeración completa, son concebibles las siguientes sustancias como agentes formadores de poros para unos poros de reacción rellenos con el electrólito: polvos y polvillos de grafito, polvos y polvillos de negro de carbono, polvos y polvillos de carbono, unas sales, que se disuelven en el electrólito o que sirven como electrólito, emulsiones de resinas, emulsiones de ceras, pigmentos orgánicos así como cualquier tipo de compuestos de azúcares y de almidones.

El denominado material de reproducción, es decir las segundas partículas, sirve para revestir por lo menos en una gran parte a las partículas procedentes de los materiales formadores de poros. Cuando los materiales formadores de poros se han eliminado por combustión sin dejar residuos, el material de reproducción queda atrás y rodea a una cavidad, que previamente había sido rellena por la respectiva partícula. Con otras palabras: El poro formado por el material formador de poros es reproducido en el material de partida por el material de reproducción. Esto significa que el poro, es decir la cavidad envuelta por el material de reproducción, tiene un diámetro que corresponde al diámetro de la partícula constituida a base de un material formador de poros que estaba presente previamente. De esta manera se pueden producir unos poros con un tamaño definido y en una cantidad definida, que proporcionan una potencia óptima. En particular, se pueden producir unos poros, que no dependen del tipo de las primeras partículas, que forman el bastidor de base para los electrodos (las cuales se establecen a partir del polvo de filamentos).

Como material de reproducción se adecuan, por ejemplo, unas partículas, que de origen o después de la eliminación por combustión del material formador de poros, presentan una forma esférica, cúbica o irregular, y que tienen ventajosamente un diámetro de partículas de hasta 3 μm , de manera preferida de menos que 1 μm . Por el diámetro de partículas se entiende el diámetro promedio de un cuerpo, que envuelve idealmente a una partícula que es irregular por naturaleza. Se adecuan en particular polvos de metales, polvos de óxidos de metales, óxido-hidratos de metales, así como sales metálicas inorgánicas u orgánicas. A modo de ejemplo de ello se presentan unos compuestos pirolizables de níquel, tales como, por ejemplo, sales de níquel, de manera preferida nitrato de níquel o acetato de níquel, que al secar o calentar forman unas correspondientes partículas. Una producción in situ de la sal de níquel mediante adición de un ácido (de manera preferida ácido acético o ácido nítrico) a la mezcla que contiene níquel, o respectivamente a la barbotina que contiene níquel, es asimismo posible. Como material de reproducción se adecua también un polvo fino o ultrafino de óxido de níquel. Finalmente, se adecuan también unas formulaciones de óxido-hidratos de níquel, que se pueden obtener de un modo conocido mediante precipitación desde unas soluciones que contienen níquel. El material de reproducción se puede componer también a base del material para el bastidor del electrodo (es decir la capa activa del electrodo), pero es más pequeño, en lo que se refiere al tamaño de partículas, en forma de un polvo, que de manera preferida es fino o ultrafino.

La relación del níquel (la cantidad total) al material formador de poros fluctúa de manera preferida dentro de un intervalo de 1:1 a 10:1 partes en peso. En particular, el polvo de óxido de níquel que se adecua como material de reproducción, tiene unas partículas esféricas o cúbicas con un tamaño definido, de tal manera que este cálculo se puede llevar a cabo de una manera sencilla. La proporción en peso del necesario material de reproducción fluctúa en este caso, por regla general, en el intervalo de 3 a 15 % en peso, referido a la cantidad total de la mezcla que se debe de preparar. La cantidad del material de reproducción se puede escoger preferiblemente de tal manera que sea posible realizar un revestimiento por lo menos casi total de las partículas del material formador de poros.

La cantidad del material de reproducción es determinada por las dimensiones de las (primeras) partículas del material de reproducción utilizado y por las dimensiones del material formador de poros. Para cada tipo de material de reproducción, estas dimensiones siguen una determinada distribución estadística, de tal manera que la necesaria cantidad del material de reproducción (que es dependiente de las dimensiones de las partículas y del tamaño de la superficie que se ha de revestir) se puede determinar bien, de acuerdo con la experiencia. Esto quiere decir que, incluso en el caso de una distribución homogénea, está presente un número suficientemente grande de las segundas partículas, de tal manera que es posible realizar un revestimiento ampliamente completo de las partículas del material formador de poros. En realidad, se debe de partir sin embargo del hecho de que la cantidad de la deposición es determinada no solamente por la distribución estadística de las partículas, y que más bien las fuerzas de adhesión también desempeñan un cierto cometido. Las partículas contenidas en una suspensión tienden, en efecto, a formar aglomerados, sencillamente porque unas partículas pequeñas, debido a las fuerzas de atracción moleculares, se

depositan junto a unas partículas más grandes. Para realizar una regulación deliberada de la deposición, el material formador de poros y el material de reproducción, que se puede presentar en forma de partículas o como una solución, se pueden mezclar uno con otro, antes de que ellos sean elaborados junto con otros materiales adicionales en la barbotina para electrodos. Si se presenta una solución, entonces se forman unas partículas adecuadas al secar o calentar la pieza en bruto.

El material de electrodo, el material formador de poros y el material de reproducción pueden ser elaborados conjuntamente de un modo conocido para un experto en la especialidad para dar una barbotina para electrodos. Tal como se ha mencionado, el material formador de poros y el material de reproducción, de un modo ventajoso, se pueden mezclar sin embargo uno con otro también de antemano, puesto que entonces es simplificado el proceso de revestimiento del material formador de poros con el material de reproducción.

El presente invento no está restringido a unos sistemas acuosos, sino que, por ejemplo, puede ser aplicado también a unos sistemas alcohólicos, no utilizándose como material de reproducción en este caso ninguna sal de níquel, sino, por ejemplo, unas partículas de óxido de níquel.

Además, el presente invento no está restringido a unos electrodos, que son producidos a partir de un sistema de níquel y barbotina. En vez de esto, él se adecua, por ejemplo, también para unos electrodos, que se producen mediante una compresión de polvos (unos denominados sistemas de formulación en seco = "dry-doctoring"). En este caso, el material formador de poros es revestido con el material de reproducción antes de su introducción en la mezcla seca de polvos, por ejemplo en una precedente etapa de impregnación o mezcladura, o similares.

Unos Ejemplos de realización del presente invento se describen más detalladamente a continuación con ayuda de los dibujos adjuntos. Allí muestran en una representación esquemática, no ajustada a ninguna escala:

La Figura 1 una representación de un poro para el transporte de gases en un electrodo conforme al invento;

La Figura 2 una representación de unos poros de reacción en un electrodo conforme al invento;

La Figura 3 unos espectros de impedancia de una primera forma de realización de un electrodo conforme al invento así como de un electrodo de referencia;

La Figura 4 una representación gráfica de las diferencias de tensión eléctrica en unos apilamientos de laboratorio entre unas celdas con unos electrodos conformes al invento y unas celdas con unos electrodos de referencia;

La Figura 5 un espectro de poros de un electrodo conforme al invento así como de un electrodo de referencia;

La Figura 6 unos espectros de impedancia de un segundo electrodo conforme al invento con diferentes cantidades de electrolito, así como de un electrodo de referencia con una cantidad patrón de electrolito.

Un ejemplo de realización de un electrodo conforme al invento constituido sobre la base de níquel se puede producir como sigue:

Como material de partida (de la primera partícula) se adecuan en principio todos los polvos de níquel conocidos para un experto en la especialidad. De manera preferida, se utilizan unos polvos de níquel de tipo filamentosos, tales como, por ejemplo, los polvos de níquel conocidos bajo la designación Ni-210, Ni-240, Ni-255 o Ni-287.

Una receta ejemplificativa para un electrodo con poros para el transporte de gases es como sigue:

un polvo de níquel (polvo filamentosos de Ni210) 30-50 % en peso

un poli(acrilonitrilo) carbonizado, diámetro aproximadamente 5 μm ,

longitud aproximadamente 100 μm) 5-10 % en peso

material de reproducción

acetato de níquel tetrahidrato 3-15 % en peso

agua

10-20 % en peso

agentes aglutinantes orgánicos (Moviol, glicerol, Agitan)

el resto

El material fibroso y el acetato de níquel tetrahidrato se mezclan íntimamente uno con otro y la mezcla resultante se elabora junto con los componentes restantes de un modo conocido para dar una barbotina para electrodos. La barbotina para electrodos se aplica sobre una base, p.ej. un sustrato de electrodo (una espuma de níquel) y se seca. La cantidad aplicada es determinada mediante el deseado peso de níquel por unidad de superficie. Las piezas en bruto resultantes se elaboran de un modo en sí conocido para dar un cátodo para una celda de combustible MCFC. Al poner en funcionamiento la celda de combustible, los agentes aglutinantes orgánicos y el material formador de poros son eliminados por combustión, y el níquel de la espuma de níquel y el de la capa electroquímicamente activa se oxidan para dar óxido de níquel. El acetato de níquel tetrahidrato se convierte químicamente en óxido de níquel.

Las Figuras 1 y 2 muestran a modo de ejemplo la estructura de los electrodos resultantes a partir del procedimiento descrito. La Figura 1 muestra una capa electroquímicamente activa 10 con unas primeras partículas, a saber unas partículas de óxido de níquel 11. Una cavidad alargada 12 es formada originalmente por los materiales (en este caso unas fibras) que se adecuan como agentes formadores de poros, y es limitada por unas segundas partículas, a saber unas partículas finísimas de óxido de níquel 13, y sirve como un poro para el transporte de gases. Las primeras partículas 11 son más grandes que las segundas partículas. Una tal estructura resulta, por ejemplo, con la receta antes indicada.

La Figura 2 muestra de un modo comparable una capa electroquímicamente activa 20 con unas (primeras) partículas de óxido de níquel 11. Numerosas cavidades esféricas 22 son limitadas por unas finísimas (segundas) partículas de óxido de níquel 23, y sirven como poros de reacción. La producción se efectúa correspondientemente a la receta antes indicada, siendo reemplazado el material formador de poros antes indicado por un material formador de poros que es adecuado para la producción de poros de reacción. Llama la atención el hecho de que el diámetro de las cavidades 22 es menor que el de las cavidades que forman las primeras partículas de óxido de níquel 11 propiamente dichas, que constituyen el bastidor del electrodo. Una tal estructura no se puede producir con los procedimientos conocidos en el estado de la técnica.

Por supuesto que la receta antes indicada puede contener simultáneamente unos materiales formadores de poros tanto para la producción de poros para el transporte de gases como también para la producción de poros de reacción. Entonces resulta una capa electroquímicamente activa con una estructura y una distribución de poros bimodales, es decir con poros de diferentes tamaños, sobre cuyo/a tamaño y distribución en la capa electroquímicamente activa se puede influir de un modo activo y directo mediante la elección de los materiales formadores de poros y su revestimiento con el material de reproducción. La relación del número de los poros que son de tipos diferentes, se puede regular a través de la relación cuantitativa de los materiales formadores de poros que se emplean.

Unos cátodos conformes al invento, producidos según el procedimiento antes mencionado (en lo sucesivo: cátodos con agentes formadores de poros) que tienen unos poros para el transporte de gases (véase la Figura 1) que se han introducido deliberadamente, se investigaron en comparación con unos cátodos patrón producidos según procedimientos habituales (en lo sucesivo: cátodos de referencia). La Figura 3 muestra el espectro de impedancia (una representación gráfica de Nyquist) de un cátodo con material formador de poros (círculos negros) y de un cátodo de referencia (triángulos grises) en una medición de mitades de celdas, en cuyo caso los electrodos fueron rellenados con una cantidad patrón del electrolito de 0,42 x la cantidad aplicada de níquel. Los espectros de impedancia se obtuvieron al realizar mediciones en un puesto de ensayo de mitades de celdas catódicas (compárese la cita "Mechanistische Untersuchung und Modellierung der Kathodenreaktion in Karbonatbrennstoffzellen (MCFC)" (Investigación mecanística y modelado de la reacción catódica en celdas de combustibles de carbonatos (MCFC)), M. Bednarz, tesis doctoral, Universidad de Hamburgo 2002). En este caso, por cada ensayo en una mitad de celda se emplearon en cada caso dos cátodos idénticos (una vez como electrodo de trabajo y otra vez como electrodo de signo contrario). Las probetas catódicas tenían en este caso respectivamente un área de superficie de 9 cm². Se puede reconocer manifiestamente que, con una resistencia óhmica (R-Ohm) casi idéntica de 45-50 mΩ, para el cátodo con los agentes formadores de poros y para el electrodo de referencia, la resistencia total (R-total) para el cátodo con los agentes formadores de poros es, con un valor de aproximadamente 100 mΩ, manifiestamente más pequeña que la resistencia total para el electrodo de referencia, con un valor de aproximadamente 140 mΩ. El cátodo con los agentes formadores de poros es por lo tanto superior al electrodo de referencia.

La transferibilidad de los ensayos en mitades de celdas a la celda completa se demostró mediante unos ensayos con apilamientos de laboratorio. Para la representación de la capacidad de potencia de los cátodos con agentes formadores de poros y con el fin de hacer posible una comparación directa, un apilamiento de laboratorio se equipó tanto con unos cátodos con agentes formadores de poros (el conjunto 1) como también con unos cátodos de referencia (el conjunto 2). La Figura 4 muestra la diferencia entre la tensión eléctrica media de la celda de estos dos conjuntos de celdas a unas diferentes temperaturas de la celda comprendidas entre 630°C y 648°C. Las celdas que

tienen los cátodos con agentes formadores de poros muestran en todos los casos una mejor potencia que las celdas con los cátodos de referencia. La diferencia de tensiones eléctricas de las celdas varía, con una densidad de corriente eléctrica de 120 mA/cm^2 , entre 25 mV y 30 mV. En este caso, se ha de hacer observar que la diferencia de tensiones eléctricas de las celdas aumenta con una temperatura decreciente. Esto significa que la superioridad del cátodo con material formador de poros, en el caso de una disminución de las temperaturas de las celdas, se pone de manifiesto más claramente. Una disminución de las temperaturas de las celdas está acompañada por unos prolongados períodos de tiempo de vida útil del apilamiento. Las celdas con cátodos con agentes formadores de poros mostraron, por lo tanto, junto con una duración de vida aumentada, un mejor rendimiento que las celdas con cátodos de referencia.

La Figura 5 muestra los espectros de poros para un electrodo de referencia (negro, dibujada de trazo continuo) y dos electrodos con agentes formadores de poros, una vez con la fibra de carbono C10M250UNS (gris) y otra vez con la fibra de carbono C25M350UNS (negro, dibujada de trazos discontinuos). Los cátodos con agentes formadores de poros se produjeron, por lo demás, con la receta antes descrita. Todos los tres cátodos se midieron en el estado eliminado por combustión, es decir después de haber incinerado sin dejar residuos las fibras de carbono. Se pone de manifiesto, que en el cátodo de referencia se presentan principalmente unos poros con un diámetro de $1 \mu\text{m}$ a $3 \mu\text{m}$. En los dos cátodos con agentes formadores de poros está contenida asimismo una proporción de poros pequeños con un diámetro aproximadamente de $2 \mu\text{m}$, pero en una proporción más pequeña que en el cátodo de referencia. No obstante, adicionalmente también están presentes unos poros más grandes con unos diámetros situados en el intervalo de $5 \mu\text{m}$ a $10 \mu\text{m}$.

La Figura 6 muestra el espectro de impedancia (representación gráfica de Nyquist) de un cátodo con agentes formadores de poros (círculos o respectivamente símbolos en forma de rombos) y de un cátodo de referencia (triángulos grises) en una medición en una mitad de celda, tal como ya se había descrito para la Figura 3. El cátodo con agentes formadores de poros se rellenó con diferentes cantidades de electrólito de 0,32 hasta 0,52 x la cantidad aplicada de níquel. El cátodo de referencia se rellenó con una cantidad patrón de un electrólito de 0,42 x la cantidad aplicada de níquel. Los espectros de impedancia se obtuvieron al realizar unas mediciones en un puesto de ensayo de mitades de celdas catódicas (compárese la descripción para la Figura 3). En este caso, por cada ensayo en mitad de celda se emplearon cada vez dos cátodos idénticos (una vez como cátodo de trabajo y otra vez como electrodo de signo contrario). Todos los cátodos ensayados poseen unas resistencias óhmicas muy similares, situadas en la región de $45 \text{ m}\Omega$ hasta $50 \text{ m}\Omega$. Un ligero desplazamiento de la resistencia óhmica hacia unos valores más altos con un creciente grado de llenado con el electrólito es usual en este caso. Sin embargo, se pone de manifiesto que el cátodo con agentes formadores de poros, incluso en el caso de unos altos rellenos con el electrólito (una resistencia eléctrica total de aproximadamente $115 \text{ m}\Omega$ para el relleno con 0,52) muestra unas resistencias eléctricas totales todavía más pequeñas que las del cátodo de referencia, que tiene una R-total de aproximadamente $140 \text{ m}\Omega$. En lo que respecta a la tolerancia frente al grado de llenado en el caso de unos más altos grados de llenado con el electrólito, y como consecuencia de ello, también en lo que respecta a la duración de vida útil, el cátodo con agentes formadores de poros se manifiesta por consiguiente como superior.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un electrodo para una celda de combustible de carbonato fundido, realizándose que para la producción de una capa de electrodo electroquímicamente activa (10, 20) se prepara una mezcla, que contiene por lo menos un material de electrodo que se compone de unas primeras partículas (11), por lo menos un material formador de poros y por lo menos un agente aglutinante, y realizándose que se calienta la pieza en bruto resultante, de tal manera que el por lo menos un material formador de poros y el por lo menos un agente aglutinante son eliminados por combustión,
caracterizado porque
en la mezcla, antes de la eliminación por combustión, se introduce adicionalmente por lo menos un material de reproducción en forma de unas segundas partículas (13, 23) o en forma de un material que proporciona unas segundas partículas (13, 23) al secar o calentar la mezcla, y porque en la pieza en bruto las segundas partículas (13, 23) son más pequeñas que las primeras partículas (11) y más pequeñas que las partículas del material formador de poros, porque las segundas partículas (13, 23) se introducen en una cantidad y en un tamaño tales que el material de reproducción (13, 23) reviste por lo menos en una gran parte al material formador de poros, y porque, después de la eliminación por combustión del material de reproducción, quedan tras de sí unas cavidades limitadas (12, 22).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizado porque,
antes del calentamiento, la pieza en bruto se aplica sobre un sustrato para electrodos, y como sustrato para electrodos se utiliza una espuma de un metal, de manera preferida una espuma de níquel.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2,
caracterizado porque
como material formador de poros se utilizan unas sustancias, que se eliminan por combustión, como muy tarde a unas temperaturas de 600°C a 650°C, sin dejar residuos.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3,
caracterizado porque
como material formador de poros se escogen unas fibras ramificadas o sin ramificar, que tienen un diámetro de 5 µm a 50 µm, de manera preferida de 5 µm a 20 µm, y/o una longitud de 10 µm a 500 µm, de manera preferida de 100 µm a 200 µm.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3,
caracterizado porque
como material formador de poros se escogen unas partículas con una forma esférica o irregular, que tienen un diámetro de 1 µm a 5 µm, de manera preferida de 3 µm.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5,
caracterizado porque
como material de reproducción se escogen unas partículas con una forma esférica, cúbica o irregular, que tienen en particular un diámetro de hasta 3 µm, de manera preferida por debajo de 1 µm.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6,
caracterizado porque
las primeras partículas (11) tienen un tamaño de 10 µm a 40 µm.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7,
caracterizado porque
como material de reproducción se utilizan polvos de metales, polvos de óxidos de metales, óxido-hidratos de metales, así como sales metálicas inorgánicas u orgánicas.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8,
caracterizado porque

como material de reproducción se utilizan unos compuestos pirolizables de níquel.

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9,

caracterizado porque

se utilizan unas sales pirolizables de níquel, de manera preferida nitrato de níquel o acetato de níquel.

5

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10,

caracterizado porque

las sales de níquel se producen *in situ* mediante adición de un ácido, de manera preferida ácido acético o ácido nítrico, a la mezcla que contiene níquel.

12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8,

10

caracterizado porque

se utiliza un polvo fino o ultrafino de un óxido de metal, en particular un polvo de óxido de níquel.

13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12,

caracterizado porque

15

el material de reproducción se añade en una proporción de 3 % en peso a 15 % en peso, referida a la cantidad total de la mezcla.

14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13,

caracterizado porque

el material formador de poros y el material de reproducción se mezclan primeramente uno con otro y luego se elaboran junto con el por lo menos un material de electrodo y el por lo menos un agente aglutinante para dar la mezcla.

20

15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14,

caracterizado porque

la mezcla se prepara como una barbotina para electrodos o a partir de una mezcla de polvos.

16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15,

caracterizado porque

25

la mezcla se prepara como un sistema acuoso o alcohólico.

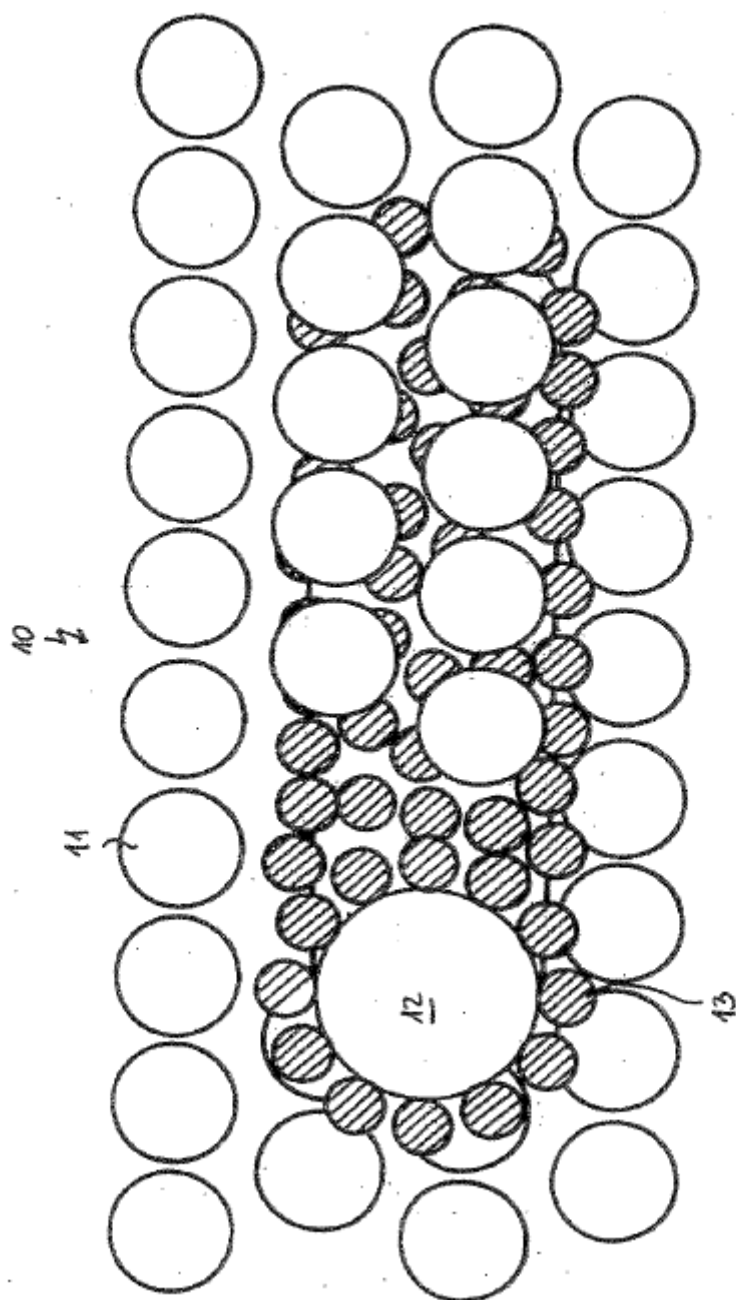


Fig. 1

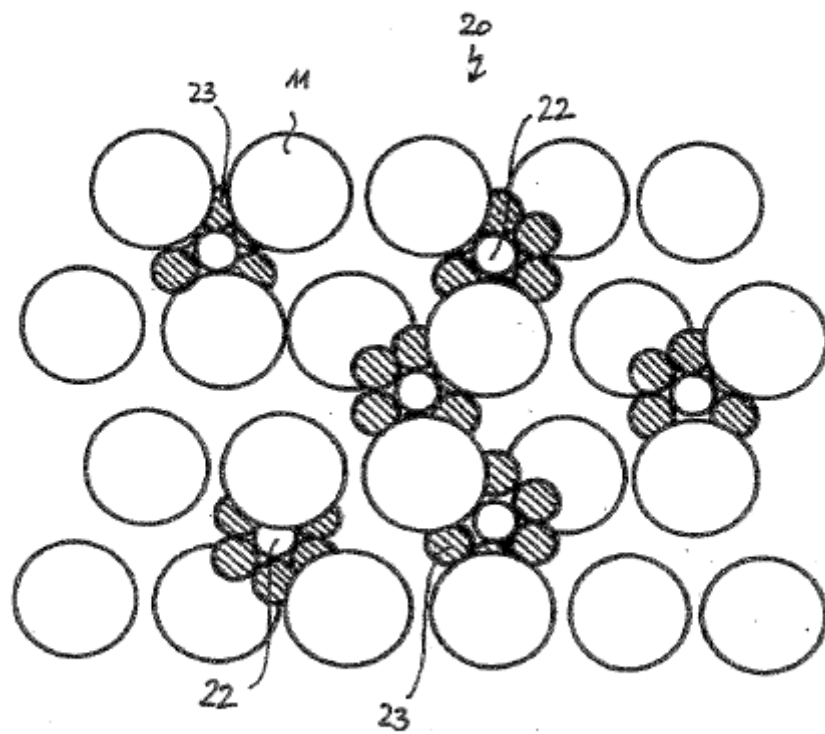


Fig. 2

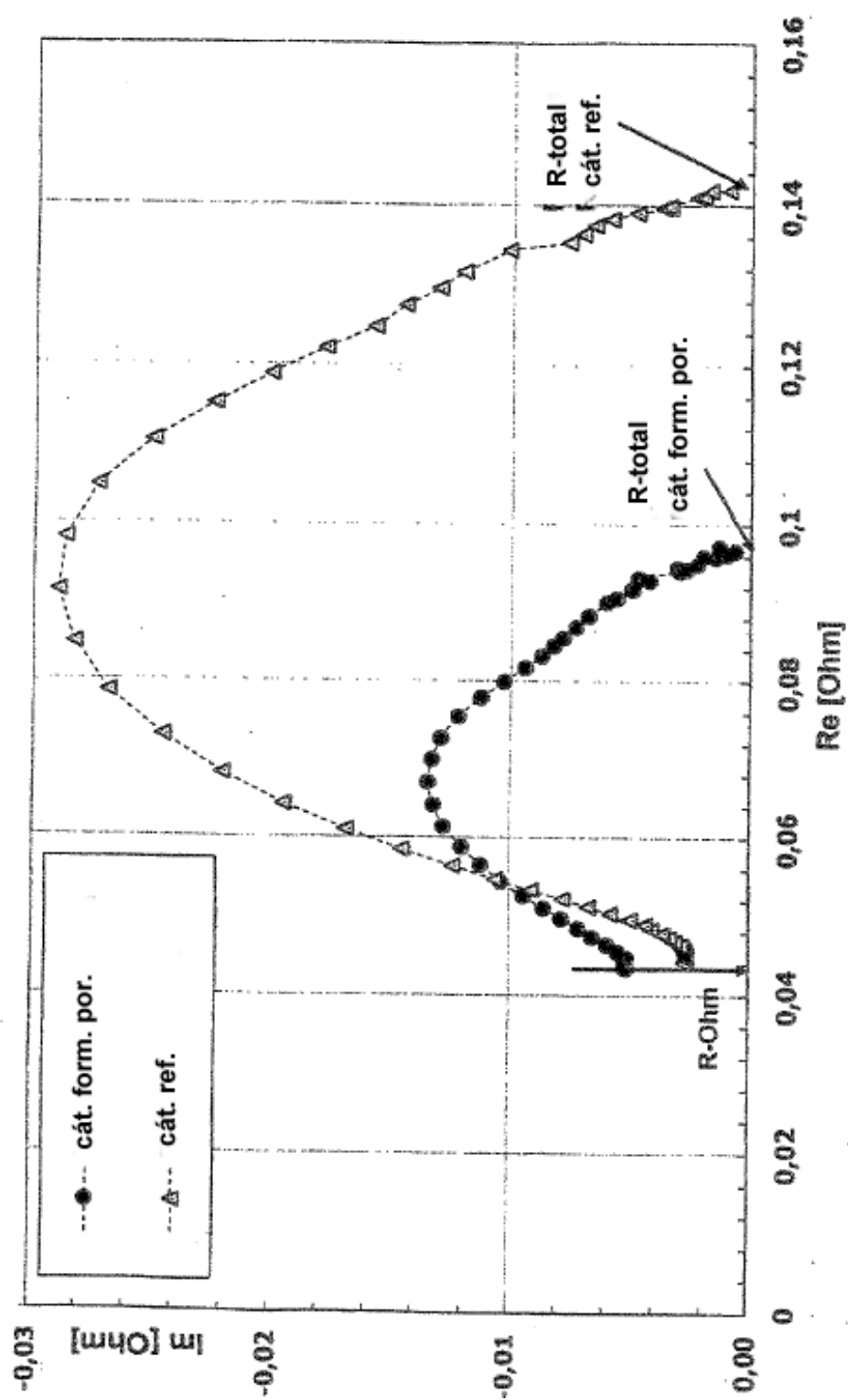


Fig. 3

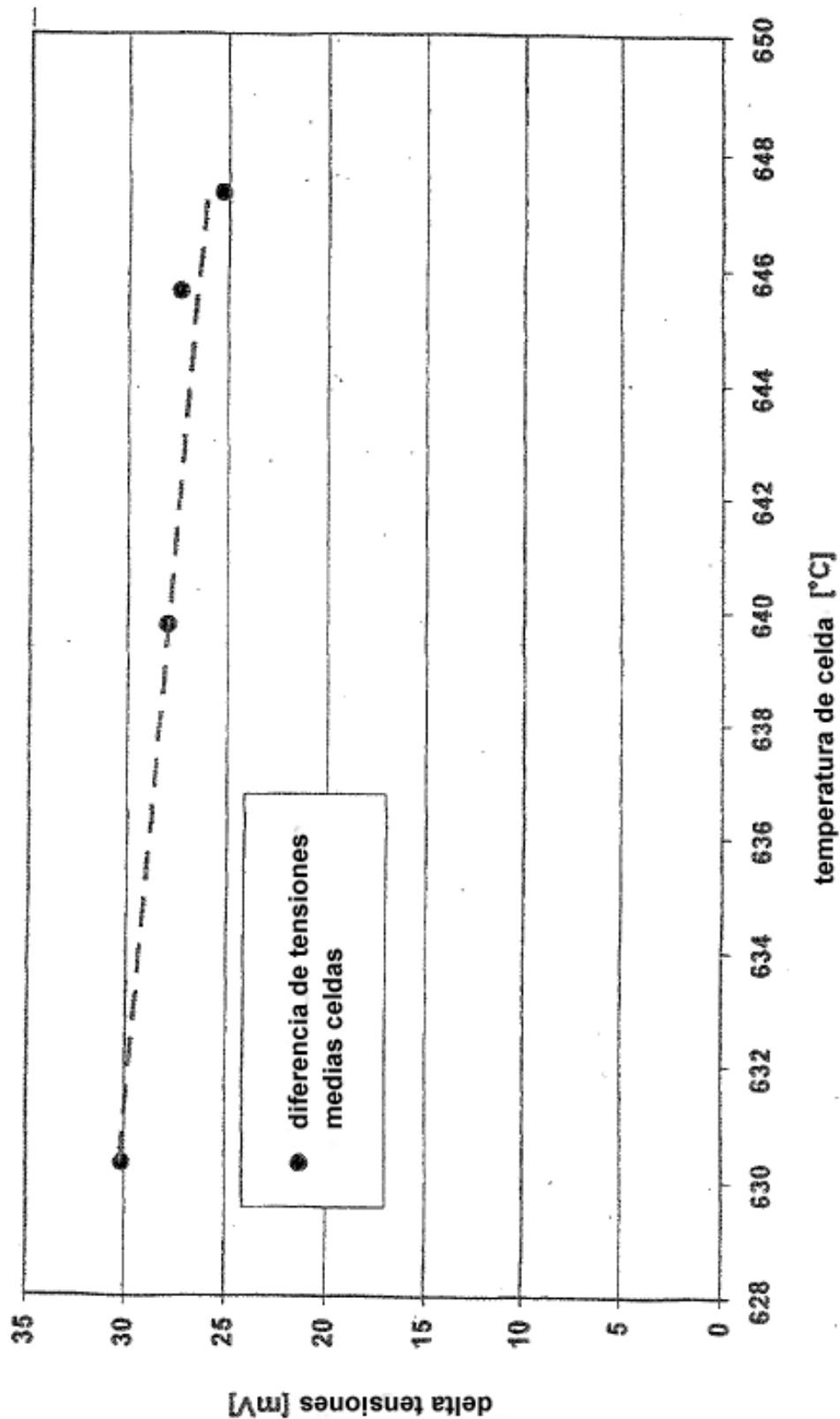


Fig. 4

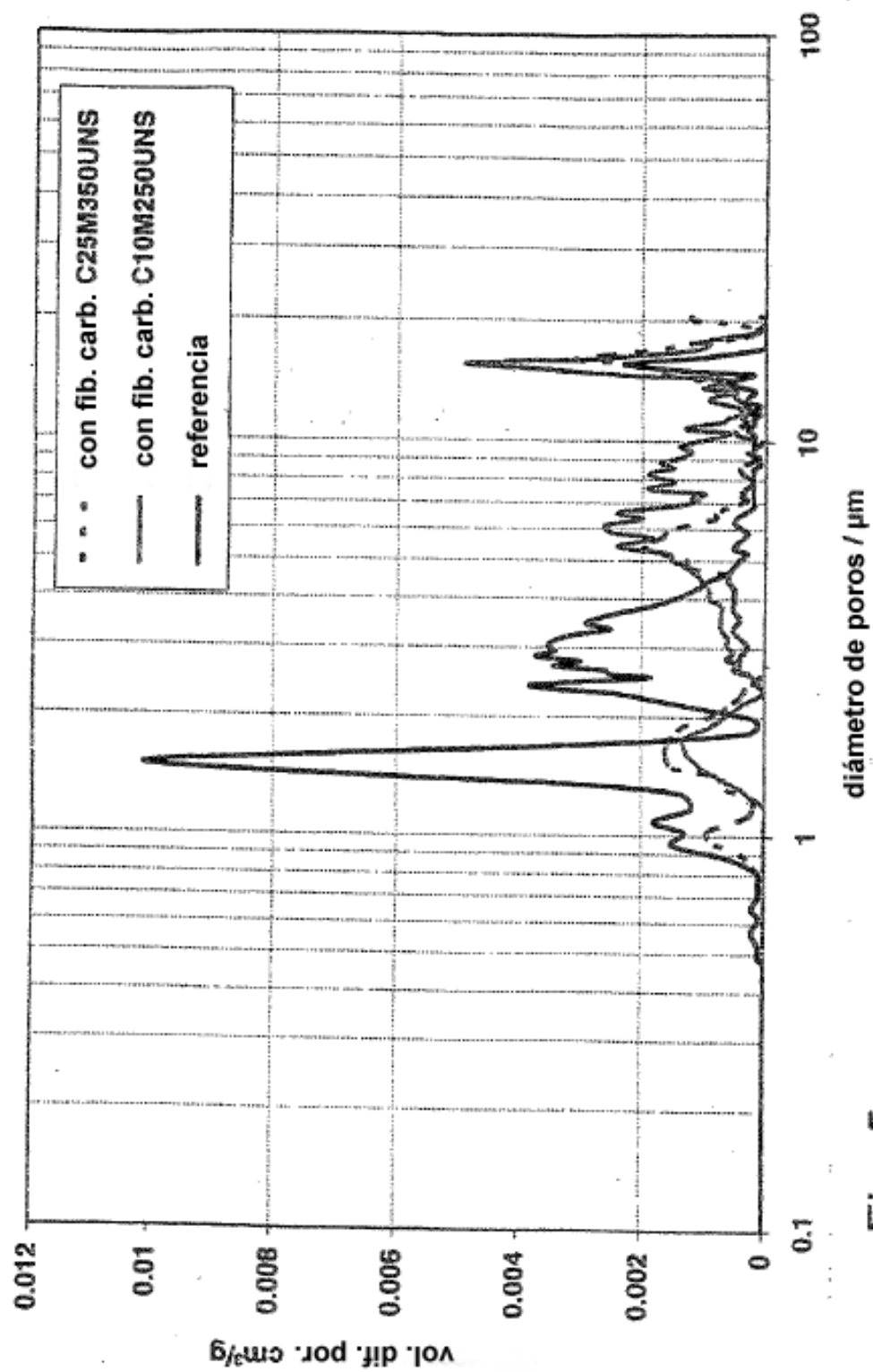


Fig. 5

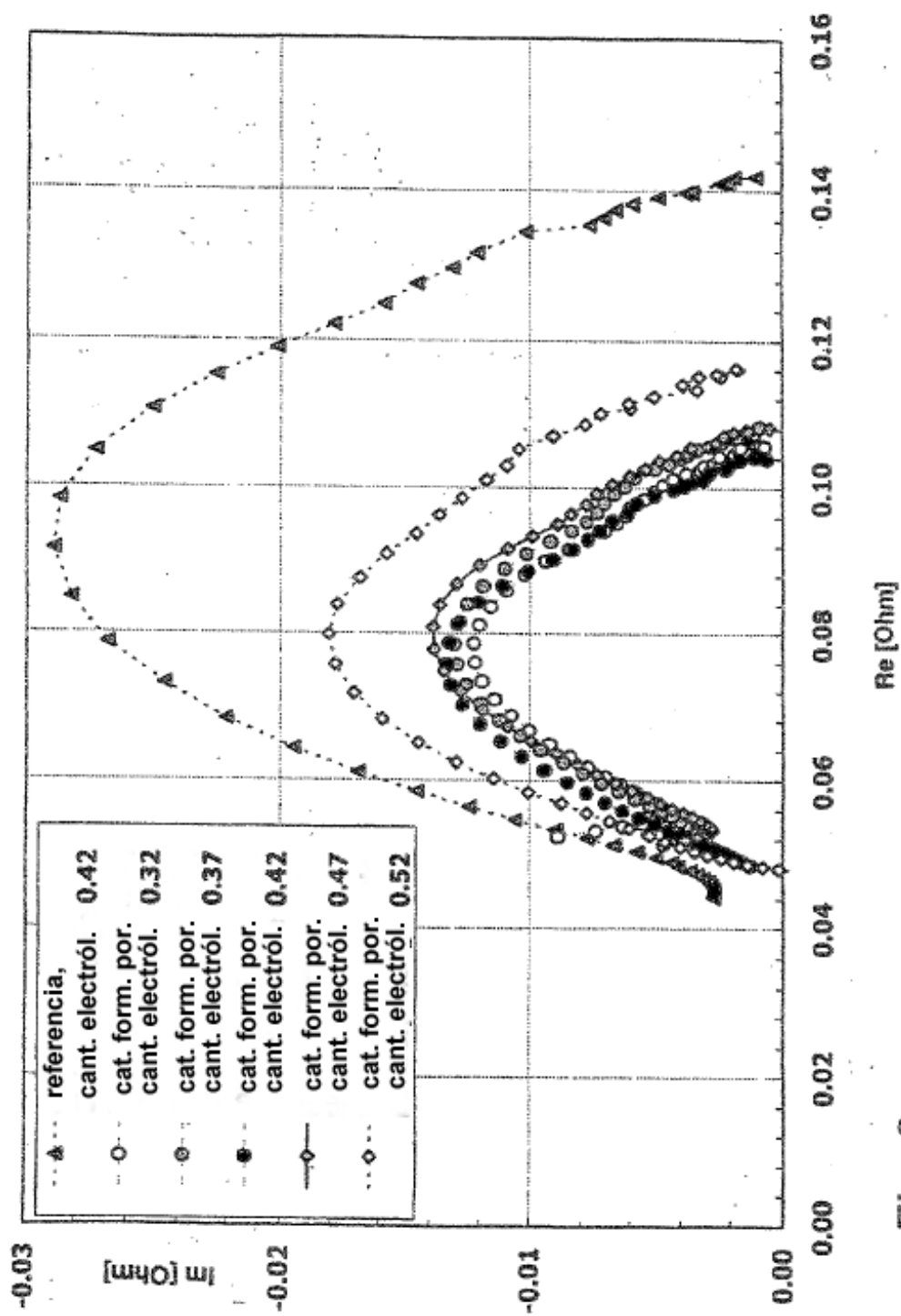


Fig. 6