



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 780**

51 Int. Cl.:  
**H01M 8/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03753542 .4**

96 Fecha de presentación : **11.10.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1552576**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.07.2005**

54 Título: **Matriz electrolítica en estado verde y procedimiento para la producción de una matriz electrolítica.**

30 Prioridad: **15.10.2002 DE 102 47 997**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**25.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**25.10.2011**

73 Titular/es: **MTU Onsite Energy GmbH  
Christa-Mcauliffe-Strasse 1  
85521 Ottobrunn, DE**

72 Inventor/es: **Bednarz, Marc y  
Hilke, Birgit**

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

**ES 2 366 780 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

Matriz electrolítica en estado verde y procedimiento para la producción de una matriz electrolítica

5 La invención se refiere a una matriz electrolítica en estado verde, consistente en un material de la matriz que contiene uno o varios compuestos de litio, óxido de aluminio y un carburo, así como a un procedimiento para la producción de una matriz electrolítica.

10 Para generar energía eléctrica mediante pilas de combustible está habitualmente dispuesto un gran número de pilas de combustible en forma de un apilamiento, en donde las pilas de combustible presentan en cada caso un ánodo, un cátodo y una matriz electrolítica dispuesta entremedias. Las distintas pilas de combustible están separadas en cada caso una de otra por placas bipolares y contactan eléctricamente, y en los ánodos y los cátodos están previstos en cada caso colectores de energía para el contacto eléctrico de las mismas y con el fin de conducir el gas de combustión o bien el gas del cátodo junto a estos electrodos. En la zona del borde del ánodo, cátodo y de la matriz electrolítica están previstos en cada caso elementos de estanqueidad, los cuales forman un estancamiento lateral de las pilas de combustible y, con ello, un desbordamiento de material del ánodo y cátodo o bien del material electrolítico de la matriz. El electrólito fundido, fijado en la matriz porosa, consiste, típicamente, en masas fundidas de carbonato de metal alcalino binarias o terciarias. En funcionamiento, las pilas de combustible de carbonato fundido alcanzan, típicamente, temperaturas de trabajo de 600 a 650°C.

20 El material de la matriz electrolítica tiene que cumplir un cierto número de misiones. Así, la matriz sirve, por una parte, como acumulador y material de soporte para el electrólito, siendo una estructura muy porosa definida de la matriz premisa de una elevada capacidad de acumulación. Además, la matriz sirve para el aislamiento eléctrico de las semi-pilas de combustible vecinas y para la separación de sus recintos de gas. Otro requisito a cumplir por parte de la matriz electrolítica es que ésta debe estar en condiciones de soportar, en virtud de diferentes coeficientes de dilatación térmica de la matriz electrolítica y de los componentes metálicos de la pila de combustible o del apilamiento de pilas de combustible que la rodean, tensiones por tracción térmicas, en particular inducidas por elementos de junta laterales. Tensiones por tracción de este tipo pueden acarrear, en especial al poner en marcha las pilas de combustible, una formación de fisuras en la matriz y, con ello, una disminución de la potencia y de la duración.

35 A partir del documento DE 100 60 052 A1 se conocen una matriz electrolítica, en particular para una pila de combustible de carbonato fundido, y un procedimiento para su producción, en donde el material de la matriz contiene uno o varios compuestos de litio, óxido de aluminio y uno o varios compuestos de zirconio. Al poner en marcha la pila de combustible, el material de la matriz experimenta un aumento de volumen, con lo cual debe excluirse una formación de fisuras en la matriz debida a diferentes coeficientes de dilatación térmica de la matriz y de los componentes metálicos que la rodean. Esto tiene lugar mediante la síntesis del material de la matriz al poner en marcha la pila de combustible bajo el aumento de volumen, resultando aluminato de litio y zirconato de litio. La matriz electrolítica en estado verde conocida contiene carburo de zirconio con el fin conseguir un aumento de volumen al poner en marcha la pila de combustible. Un inconveniente de la matriz conocida es que, tanto en estado "verde", es decir, antes de la síntesis mediante la puesta en marcha de la pila de combustible, como en estado sintetizado, es decir, sinterizado, no presenta la elevada resistencia mecánica deseada. Otro inconveniente es que el carburo de zirconio utilizado es complejo de preparar y costoso. Por último, la capacidad de almacenamiento de la matriz conocida en estado "verde" está limitada.

45 A partir del documento US 4 480 017 A se deduce como conocido prever en la matriz electrolítica sinterizada titanato de litio, el cual debe conferir a la matriz una elevada rigidez.

50 A partir del documento DE 199 35 271 C2 se conoce un material de la matriz para una pila de combustible, en particular una pila de combustible de carbonato fundido, la cual se puede producir a partir de un relleno de barbotina mediante conformación y secado, y contiene uno o varios de polvo de material cerámico de óxido, aglutinantes, agentes plastificantes y/o desespumantes. El material de la matriz conocido contiene, además, nanopartículas secundarias oxídicas en mezcla homogénea y debe ofrecer una elevada ductilidad con una elevada resistencia mecánica concomitante.

55 A partir del documento DE 40 30 945 A1 se conoce un material de la matriz para una pila de combustible de carbonato fundido, la cual contiene una mezcla a base de aluminato de litio y zirconato de litio.

60 Finalmente, a partir del documento US 4 079 171 se conoce una pila de combustible de carbonato fundido, en la cual la matriz contiene principalmente aluminato de litio en estructura cristalina.

La misión de la invención es indicar una matriz electrolítica en estado verde, en particular para una pila de

combustible de carbonato fundido que presente una elevada resistencia mecánica en estado verde y en estado calcinado, que tenga una buena estabilidad al almacenamiento en estado verde y que se pueda producir de forma económica. Además, mediante la invención debe indicarse un procedimiento para la producción de una matriz electrolítica.

5  
Mediante la invención se crea una matriz electrolítica, en particular para una pila de combustible de carbonato fundido, en estado verde consistente en un material de la matriz que contiene uno o varios compuestos de litio, óxido de aluminio y un carburo. Conforme a la invención, está previsto que el material de la matriz contenga, en combinación, carbonato de litio, óxido de aluminio y carburo de titanio.

10  
Una ventaja de la matriz electrolítica en estado verde de acuerdo con la invención es que durante la puesta en marcha y durante el funcionamiento de la pila de combustible el carbonato de litio se puede sintetizar, junto con el óxido de aluminio, por completo para formar aluminato de litio. Con ello resulta una mayor resistencia mecánica y una estabilidad al almacenamiento mejorada, en particular en estado "verde" con respecto a otros materiales de la matriz que contienen compuestos de litio. El uso de carburo de titanio conduce a un aumento, sorprendentemente significativo, de la resistencia mecánica de la matriz electrolítica en estado calcinado.

15  
Conforme a un perfeccionamiento preferido de la invención está previsto que el material de la matriz verde contenga, además, hidróxido de aluminio. Éste sirve como coadyuvante de la sinterización y determina un aumento de de la resistencia a la rotura de la matriz. Además, el material de la matriz puede contener grano secundario a nano-escala.

20  
El grano secundario a nano-escala puede ser uno o varios de  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ .

25  
Además, mediante la invención se crea un procedimiento para la producción de una matriz electrolítica, en particular para una pila de combustible de carbonato fundido, a partir de un material de la matriz que contiene uno o varios compuestos de litio, óxido de aluminio y un carburo. Conforme a la invención, está previsto que el material de la matriz electrolítica en estado verde contenga, en combinación, carbonato de litio, óxido de aluminio y carburo de titanio, que la matriz electrolítica esté incorporada, en estado verde, en la pila de combustible y que se sintetice en la puesta en marcha de la pila de combustible.

30  
Una ventaja esencial del procedimiento de acuerdo con la invención estriba en la posibilidad de la síntesis completa del material de la matriz. Dado que para el procedimiento de acuerdo con la invención están previstas materias primas, las cuales se pueden obtener en el comercio de modo económico y que ya se presentan con el grado de finura requerido, el procedimiento se realiza sin un proceso de molienda complejo adicional.

35  
Conforme a un perfeccionamiento ventajoso del procedimiento de acuerdo con la invención, el material de la matriz contiene, además, hidróxido de aluminio. El hidróxido de aluminio sirve, en una posterior síntesis del material de la matriz, como coadyuvante de la sinterización y determina un aumento de la resistencia a la rotura de la matriz.

40  
Además, el material de la matriz puede contener grano secundario a nano-escala.

El grano secundario a nano-escala puede ser uno o varios de  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ .

45  
Conforme a una forma de realización particularmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, el material de la matriz se emplea en forma de un polvo fino con un agente de dispersión o disolvente, en particular agua para formar una barbotina de la matriz, y esta barbotina de la matriz se conforma y seca.

50  
El contenido en sólidos de la barbotina de la matriz puede ascender a 50 hasta 80%, preferiblemente a 60 hasta 70%. Un contenido en sólidos de la barbotina de la matriz en la magnitud mencionada, en particular de 60 a 70%, es ventajoso en relación con el subsiguiente secado de la matriz conformada. Cuanto mayor sea el contenido en sólidos de la barbotina, tanto menor será la tendencia a la formación de una piel y tanto mayor será la calidad de la matriz obtenida. Un alto contenido en sólidos de la barbotina es también ventajoso en relación con un secado de la matriz y, con ello, en relación con una mayor resistencia mecánica.

55  
Preferiblemente, la conformación de la barbotina de la matriz tiene lugar mediante colada, rociado, laminación o aplicación mediante rasqueta.

60  
Ventajosamente, el material de la matriz se sintetiza en la puesta en marcha de la pila de combustible, en particular bajo formación de aluminato de litio y titanato de litio.

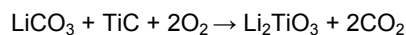
La síntesis de la matriz electrolítica tiene lugar, ventajosamente, en especial bajo aumento de volumen.

En lo que sigue se explica un ejemplo de realización de la invención:

5 Conforme al ejemplo de realización, se crea una matriz electrolítica para una pila de combustible de carbonato fundido. La matriz electrolítica se compone, antes de la síntesis (estado verde) de un material de la matriz que contiene, en combinación, carbonato de litio, óxido de aluminio y carburo de titanio en calidad de materiales de partida. Como coadyuvante de la sinterización el material de la matriz contiene preferiblemente, además, hidróxido de aluminio.

10 La producción de la matriz electrolítica tiene lugar de manera que el material de la matriz se emplea en forma de un polvo fino con un agente de dispersión o disolvente para formar una barbotina de la matriz, y esta barbotina de la matriz se conforma y seca. El agente de dispersión y disolvente puede ser agua u otro agente de dispersión o disolvente, pero en particular, exclusivamente agua o no exclusivamente agua.

15 La barbotina de la matriz se emplea con un contenido en sólidos de 50 hasta 80%, preferiblemente de 60 hasta 70%. La conformación de la barbotina de la matriz puede tener lugar mediante colada, rociado, laminación o aplicación mediante rasqueta. Después del secado, la matriz electrolítica se presenta en estado "verde", en el cual primeramente se almacena y/o transporta y después se puede incorporar en la pila de combustible. Al poner en marcha la pila de combustible, se sintetiza entonces la matriz electrolítica "verde", lo cual tiene lugar bajo formación de aluminato de litio y titanato de litio bajo un aumento de volumen. Entro otros, es ventajoso que en el material de partida de la matriz no sea necesario aluminato de litio alguno. La reacción tiene lugar según las siguientes ecuaciones de reacción:



Adicionalmente a los componentes mencionados, el material de la matriz puede contener un grano secundario a nano-escala, en particular uno o varios de  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ .

30 Después de poner en marcha la pila de combustible, es decir, en estado sinterizado o sintetizado, la matriz electrolítica presenta una porosidad abierta de 30 a 70%, preferiblemente de 50 a 70%. El aumento de volumen, bajo el cual se sintetiza el material de la matriz al poner en marcha la pila de combustible, asciende preferiblemente a 2,5 hasta 5%, en particular a 3 hasta 4%.

35 En especial, se ha manifestado ventajoso un aumento de volumen, es decir, una contracción negativa, de -3,5% y una porosidad abierta de 60%. En este caso especial, la matriz electrolítica se produjo a partir de carbonato de litio, óxido de aluminio y carburo de titanio en calidad de componentes del material de la matriz, e hidróxido de aluminio en calidad de coadyuvante de sinterización.

40 La matriz electrolítica de acuerdo con la invención se puede producir de manera sencilla, a partir de materiales comercialmente económicos y ya adquiribles con el grado de finura requerido, muestra en estado "verde" al igual que en estado sinterizado una elevada resistencia mecánica y se puede almacenar bien en estado "verde".

## REIVINDICACIONES

- 1.- Matriz electrolítica en estado verde, consistente en un material de la matriz que contiene uno o varios compuestos de litio, óxido de aluminio y un carburo, caracterizada porque el material de la matriz contiene, en combinación, carbonato de litio, óxido de aluminio y carburo de titanio.
- 5 2.- Matriz electrolítica según la reivindicación 1, caracterizada porque el material de la matriz contiene, además, hidróxido de aluminio.
- 10 3.- Matriz electrolítica según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque el material de la matriz contiene, además, un grano secundario a nano-escala.
- 15 4.- Matriz electrolítica según la reivindicación 3, caracterizada porque el material de la matriz contiene, en calidad de grano secundario a nano-escala, uno o varios de  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ .
- 20 5.- Procedimiento para la producción de una matriz electrolítica para una pila de combustible, en donde la matriz electrolítica en estado verde se produce a partir de un material de la matriz que contiene, en combinación, carbonato de litio, óxido de aluminio y carburo de titanio, la matriz electrolítica en estado verde se incorpora en la pila de combustible y se sintetiza al poner en marcha la pila de combustible.
- 25 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el material de la matriz contiene, además, hidróxido de aluminio.
- 30 7.- Procedimiento según la reivindicación 5 ó 6, caracterizado porque el material de la matriz contiene, además, un grano secundario a nano-escala.
- 35 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el material de la matriz contiene, en calidad de grano secundario a nano-escala, uno o varios de  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ .
- 40 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado porque el material de la matriz se emplea en forma de un polvo fino con un agente de dispersión o disolvente para formar una barbotina de la matriz, y porque la barbotina de la matriz se conforma y seca.
- 45 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el contenido en sólidos de la barbotina de la mezcla es de 50 hasta 80%.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el contenido en sólidos de la barbotina de la mezcla es de 60 hasta 70%.
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 9, 10 u 11, caracterizado porque la conformación de la barbotina de la matriz puede tener lugar mediante colada, rociado, laminación o aplicación mediante rasqueta.
- 13.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el material de la matriz se sintetiza al poner en marcha la pila de combustible bajo formación de aluminato de litio y titanato de litio.
- 14.- Procedimiento según la reivindicación 5 ó 13, caracterizado porque la síntesis de la matriz electrolítica tiene lugar bajo un aumento de volumen.