

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 382**

51 Int. Cl.:  
**H01M 8/12** (2006.01)  
**H01M 8/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08847742 .7**  
96 Fecha de presentación: **22.10.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2212960**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.08.2010**

54 Título: **COLUMNA DE PILAS DE COMBUSTIBLE DE ALTA TEMPERATURA Y SU FABRICACIÓN.**

30 Prioridad:  
**09.11.2007 DE 102007053879**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**30.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**30.11.2011**

73 Titular/es:  
**FORSCHUNGSZENTRUM JULICH GMBH  
MUHLENGRABEN 12  
52382 NIEDERZIER, DE**

72 Inventor/es:  
**RINGEL, Helmut y  
REISGEN, Uwe**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

**ES 2 369 382 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

Columna de pilas de combustible de alta temperatura y su fabricación.

La invención concierne a un sistema de pilas de combustible de alta temperatura, especialmente un sistema de pilas de combustible con electrolitos de óxido cerámico (SOFC = Solid Oxide Fuel Cell), así como a un procedimiento para su fabricación.

Estado de la técnica

Las pilas de combustible son fuentes de corriente eléctrica en las que una energía química se transforma en una energía eléctrica por oxidación electroquímica de una sustancia fácilmente oxidable, generalmente hidrógeno con oxígeno. Debido a la pequeña tensión que suministra una pila de combustible individual, se conectan generalmente en serie muchas pilas de combustible a través de los llamados interconectores para aumentar la potencia eléctrica y entonces se unen y sellan las pilas de manera eléctricamente aislante con material de vidrio soldadura (columna de pilas de combustible). Los distintos planos de las pilas, es decir, las pilas cerámicas con el interconector metálico, se denominan también cartuchos.

La temperatura de funcionamiento de una columna de pilas de combustible de alta temperatura (columna SOFC) está en el intervalo de 700 a 900°C. Una columna SOFC con pilas de combustible planares consta usualmente de pilas cerámicas e interconectores metálicos. La pila cerámica está incorporada aquí en un marco metálico que a su vez está unido con el interconector.

En [1] se describe, por ejemplo, la fabricación de una columna de pilas de combustible en la que se ensamblan primero grupos constructivos individuales para formar los llamados cartuchos, los cuales se montan seguidamente agrupados para formar la columna propiamente dicha. El primer paso consiste aquí en la soldadura de aporte de la pila cerámica dentro de una llamada chapa de ventana. Para esta unión metal-cerámica se emplea la soldadura de aporte reactiva en aire (RAB). En el segundo paso se suelda autógenamente el conjunto soldado por aporte con el interconector de acero al cromo ferrítico mediante soldadura con láser para obtener un cartucho. La soldadura con láser deberá minimizar la aportación de calor y, por tanto las tensiones inherentes en el conjunto. Dado que la pila cerámica presenta tan sólo una pequeña plasticidad, se tiene que cuidar durante la soldadura autógena de que se mantengan pequeñas las tensiones propias térmicamente inducidas. En caso contrario, las tensiones propias pueden conducir a la deformación del conjunto soldado terminado de soldar por aporte o a daños permanentes y a la rotura de la pila. Después de un ensayo de estanqueidad se unen seguidamente los cartuchos con vidrio de soldadura de manera herméticamente aislante, a aproximadamente 850°C, en un horno, para obtener una columna.

La pila cerámica consiste generalmente en cerametal de níquel, con la proporción principal de óxido de circonio y con proporciones secundarias de níquel o de óxido de níquel. El cerametal de níquel presenta una dilatación térmica relativamente uniforme en el intervalo de temperatura que va de la temperatura ambiente a 1000°C, es decir que tiene un coeficiente de dilatación térmica independiente de la temperatura de  $\alpha = 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Frente a esto, el marco de chapa metálica consiste generalmente en el acero al cromo ferrítico y tiene una dilatación térmica relativa creciente con la temperatura. El coeficiente de dilatación aumenta de  $\alpha = 11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  a bajas temperaturas hasta  $\alpha = 14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  a 1000°C. Un acero al cromo típico comprende, por ejemplo, hierro con aproximadamente 22% de Cr y otras proporciones de elementos traza.

Además, el vidrio de soldadura utilizado para sellar las pilas unas con otras no puede ser puesto generalmente en coincidencia exacta de su coeficiente de dilatación con el coeficiente de dilatación térmica del acero.

En la construcción de pilas anteriormente citada es problemático el hecho de que la pila cerámica es muy quebradiza. Esto significa que solamente puede transmitir fuerzas pequeñas y, en particular, no aguanta tensiones de tracción y flexión. Además, la pila es en general relativamente delgada y de gran superficie. El espesor típico de la pila varía aquí entre 0,5 y 1,5 mm y la superficie llega hasta 200 x 200 mm<sup>2</sup>. Por el contrario, el marco metálico y el interconector son de construcción sensiblemente más robusta. Por tanto, existe regularmente para la pila cerámica un alto riesgo de rotura debido a las diferencias de principio de la dilatación térmica de la pila y del interconector con el marco, en concreto especialmente debido a las diferencias de temperatura en la columna SOFC que se presentan durante el calentamiento y el enfriamiento.

Además, en la juntura de vidrio de soldadura entre los distintos cartuchos existe un riesgo de rotura latente, ya que el vidrio de soldadura es en principio quebradizo y se presentan tensiones térmicas entre los distintos planos del material como las antes citadas.

Además, se conoce por el documento US 2003/096147 A1 una pila de combustible de alta temperatura que consiste en un cartucho que, aparte de la pila de combustible, presenta un marco de pila multipieza con una zona de compensación que está provista de una o varias acanaladuras prefabricadas.

Problema y solución

La invención se basa en el problema de crear una columna de pilas de combustible de alta temperatura en la que pueda reducirse netamente el riesgo de rotura antes citado. La invención se basa, además, en el problema de proporcionar un procedimiento para fabricar una columna de pilas de combustible de alta temperatura de esta clase.

- 5 Los problemas de la invención se resuelven con un procedimiento para fabricar un cartucho para una columna de pilas de combustible de alta temperatura según la reivindicación 1 y con una columna de pilas de combustible de alta temperatura según la reivindicación paralela. Ejecuciones ventajosas del procedimiento y del sistema se desprenden de las respectivas reivindicaciones subordinadas.

Objeto de la invención

- 10 El procedimiento según la invención para fabricar un cartucho para una columna de pilas de combustible de alta temperatura comprende especialmente dos pasos en los que se incorpora una pila en un marco metálico.

15 La idea fundamental de la invención consiste en que la unión entre la pila y el marco metálico de la pila como una unidad del interconector tiene que estar configurada ciertamente de manera hermética a los gases, pero, no obstante, tan flexible que, a pesar de cargas de temperatura cambiantes y, por tanto, a pesar de dilataciones cambiantes de los diferentes materiales implicados, se pueda reducir o incluso impedir el riesgo de rotura que se presenta usualmente en otros casos.

20 En el procedimiento según la invención se incorpora una pila individual de combustible en un marco metálico que está constituido por al menos dos zonas de chapa, concretamente por un marco de chapa delgado interior (marco de compensación) y por un marco de chapa exterior más grueso (marco exterior). Este marco está realizado ventajosamente en dos piezas, pero puede realizarse también en una sola pieza. Una fabricación en una sola pieza puede efectuarse, por ejemplo, por fundición, prensado en caliente o laminación en caliente.

25 En el caso de la variante de dos piezas del marco metálico se une primeramente durante el montaje, en un primer paso, la chapa delgada del marco de compensación con la chapa más gruesa del marco exterior. Esta unión puede efectuarse, por ejemplo, por soldadura autógena o bien se fabrican las chapas, por ejemplo, conjuntamente por un proceso de estampación. En un segundo paso se une seguidamente la pila de combustible cerámica, a una alta temperatura de aproximadamente 1000°C, con la chapa delgada del marco metálico. Este proceso puede efectuarse, por ejemplo, mediante soldadura de aporte a alta temperatura.

30 Cuando se enfría el conjunto pila/marco desde esta alta temperatura hasta la temperatura ambiente, se contraen tanto la pila como el marco, pero el marco metálico lo hace en mayor medida que la pila. Esto significa que durante el enfriamiento se introducen tensiones de compresión en la pila. Sin embargo, éstas son solamente pequeñas, ya que la parte interior de pared muy delgada del marco es de momento muy blanda a 1000°C y bajando hasta 700°C y apenas puede transmitir fuerzas. Se produce así regularmente, al proseguir el enfriamiento, un alabeo de la parte de pared delgada (marco de compensación) del marco metálico de tal manera que se origina un entrante en forma de una acanaladura que se extiende alrededor de la pila. Esta forma de acanaladura en el marco de chapa periférico, producida de una manera natural y adaptada óptimamente a la pila, hace que, junto con las ligeras tensiones de compresión en la pila de combustible, ésta esté protegida durante el funcionamiento de la columna de pilas de combustible contra una introducción demasiada acusada de tensiones de tracción. Por tanto, sigue existiendo para la pila de combustible solamente un reducido riesgo de rotura. Dado que la acanaladura se desarrolla por vía natural durante el enfriamiento, ésta se adapta siempre óptimamente a las condiciones de cada pila de combustible individual.

35 40 Es significativo aquí el hecho de que la función de de alivio de carga que asume esta acanaladura formada se consigue exclusivamente porque estas deformaciones en la chapa de compensación o en la lámina de compensación se establecen exclusivamente por efecto de la secuencia de ensamble empleada, es decir, solamente en combinación con el proceso de ensamble empleado.

45 Frente a esto, un componente que presente ya una acanaladura antes del proceso de ensamble podría compensar ciertamente también tensiones, pero no en la medida en que lo hace la acanaladura ideal según la invención, ya que ésta se establece idealmente de forma natural en la pila. Por tanto, la acanaladura según la invención se adapta regularmente de manera ideal en cada sitio a las tensiones que se presenten realmente.

50 En una ejecución ventajosa se ha previsto, para el ensamble de los cartuchos, un marco distanciador que representa un elemento constructivo tieso o muy rígido.

Para el ensamble adicional se ha previsto seguidamente el amarre de un interconector al marco distanciador, que garantiza al mismo tiempo el contactado eléctrico con el ánodo a través de una malla de níquel.

Como ventaja adicional para la fabricación de una columna SOFC se tiene que se aminora también por el mismo motivo la transmisión de fuerza a las capas de vidrio de soldadura entre los distintos planos de cartucho y, por tanto,

se reduce netamente el riesgo de rotura en el vidrio de soldadura.

Parte especial de la descripción

A continuación, se explica la invención con más detalle ayudándose de algunas figuras, sin que se limite así el alcance de la presente invención que se descubre para el experto.

5 En las figuras significan:

$$A = 1 + 2 + 3$$

- 1 Cátodo
- 2 Electrolito
- 3 Ánodo o sustrato de ánodo

10 4 Junta de soldadura, material de soldadura RAB o bien vidrio de soldadura

$$B = 5 + 6 \text{ (marco de pila de una o varias piezas)}$$

- 5 Marco de compensación = chapa de pared delgada
- 6 Marco exterior = chapa gruesa
- 7 Acanaladura en la chapa de compensación

15 8 Distanciador o marco distanciador rígido

9 Interconector

10 Contactado eléctrico mediante por, por ejemplo, una tela metálica de níquel

11 Junta de vidrio de soldadura

12 Espacio anódico

20 13 Espacio catódico

14 Chapa de ventana

La figura 1 muestra esquemáticamente una sección transversal a través del marco de pila metálico periférico A en la forma de realización de dos o varias piezas. Este marco de pila está constituido por un marco de compensación delgado 5 a manera de lámina y un marco exterior 6 algo más grueso que limita con un marco distanciador rígido 8.

25 Para la fabricación del conjunto de marcos se suelda primero autógicamente a temperatura ambiente el marco de compensación delgado 5 con el marco exterior más grueso 6 y el distanciador 8, por ejemplo mediante soldadura con rayo láser. El marco de compensación 5 está constituido, por ejemplo, por acero al cromo con un espesor de chapa de 0,05 a 0,1 mm. El marco exterior 6 está constituido, por ejemplo, por acero al cromo con un espesor de chapa de más de 0,4 mm y el espaciador 8 está constituido, por ejemplo, por acero al cromo con un espesor de chapa de aproximadamente 1 mm.

La figura 2 muestra el fragmento de una pila cerámica B constituida por un sustrato de ánodo portante 3, el electrolito 2 y el cátodo 1.

Después de la soldadura autógena del conjunto de marcos A se realiza una soldadura de aporte de éste con la pila B a una temperatura de 980° a 1100°C, por ejemplo mediante soldadura de aporte activa en aire con material de soldadura RAB 4, tal como puede verse en la figura 3.

Al enfriar el conjunto 1 se origina en la parte de pared delgada (marco de compensación) del marco de pila metálico una acanaladura 7 debido a la diferente dilatación térmica de la pila B y el acero al cromo del marco A de la pila, insinuado por las flechas a y b. Esta acanaladura discurre en general alrededor de toda la pila y está representada en sección transversal en la figura 4.

40 La figura 5 muestra el fragmento de un cartucho según la invención de una unidad de pila de combustible que está constituido por el conjunto formado por la pila B más el marco A de la pila (con espaciador 8) y el interconector 9. Al realizar la soldadura autógena del conjunto A y el interconector 9, el interconector 9 es contactado eléctricamente al mismo tiempo con el sustrato anódico 3 a través de una tela metálica 10 de malla de níquel.

La figura 6 muestra un fragmento de una columna de pilas de combustible que se obtiene mediante el apilamiento

de una serie de cartuchos fabricados según la invención. En este caso, se ensamblan los distintos cartuchos uno con otro por medio de vidrio de soldadura 11 de modo que el respectivo interconector 9 entre en contacto eléctrico con un cátodo 1 de un cartucho dispuesto en posición contigua y se selle el espacio catódico 13. Además, se sellan las líneas de entrada y salida del espacio anódico 12 (no representado en la figura 6).

5 Literatura citada en esta solicitud

[1] U. Reisgen, W. Behr, A. Cramer, S.-M. Gross, T. Koppitz, W. Mertens, J. Remmel, F.-J. Wetzel; en "Die Hochtemperaturbrennstoffzelle - eine fúgetechnische Herausforderung"; Schweissen und Schneiden 2006, DVS-Berichte, volumen 240, Düsseldorf 2006, páginas 216-221.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de fabricación de un cartucho para una pila de combustible de alta temperatura, que comprende al menos una pila de combustible integrada por ánodo, cátodo y electrolito, así como un marco de pila metálico, con los pasos siguientes:
- 5 - se une con la pila de combustible el marco de pila metálico de una o varias piezas, que comprende una zona de compensación interior y una zona exterior rígida,
- se enfría el conjunto marco de pila-pila de combustible, dando lugar a la formación de una acanaladura periférica en una parte del marco metálico.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se fabrica el marco metálico de la pila por estampación, fundición, prensado en caliente o laminación en caliente.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se ensambla primero el marco metálico a base de al menos dos piezas, uniéndose una primera chapa de compensación con una segunda chapa exterior rígida y siendo la chapa de compensación más delgada que la chapa exterior rígida.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que se unen la chapa de compensación y la chapa exterior rígida a temperaturas por debajo de 50°C, especialmente a temperatura ambiente.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que se unen las dos piezas mediante soldadura autógena.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, en el que se une el marco de la pila con la pila de combustible a temperaturas comprendidas entre 980°C y 1100°C.
- 20 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que se utiliza acero al cromo como material para la zona de compensación o para la zona exterior.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se utiliza un material con un espesor de capa comprendido entre 0,05 y 0,1 mm para la zona de compensación o un material con un espesor de capa superior a 0,4 mm para la zona exterior.
- 25 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se une el marco metálico de la pila con un marco distanciador.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que, después de la unión del marco metálico de la pila con la pila metálica, se une el marco distanciador con un interconector.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que se contacta eléctricamente al mismo tiempo el interconector con el ánodo de la pila de combustible.
- 30 12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que se utiliza para el contactado eléctrico una tela metálica de malla de níquel entre el interconector y el ánodo.
13. Cartucho para una columna de pilas de combustible de alta temperatura, fabricada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende al menos una pila de combustible integrada por ánodo, cátodo y electrolito y un marco de pila metálico que se extiende alrededor de la pila de combustible, **caracterizado** porque
- 35 - el marco metálico de la pila presenta dos zonas, un marco de compensación interior delgado que contacta con la pila de combustible y un marco exterior rígido más grueso que está previsto para contacto con el interconector, y
- el marco de compensación interior presenta a temperatura ambiente una acanaladura periférica que se reforma completamente a temperaturas comprendidas entre 980°C y 1100°C debido a las tensiones entonces predominantes.
- 40 14. Cartucho según la reivindicación 13, en el que está dispuesto además un marco de compensación en el marco exterior rígido.
15. Cartucho según la reivindicación 14, en el que está dispuesto un interconector en el marco de compensación.

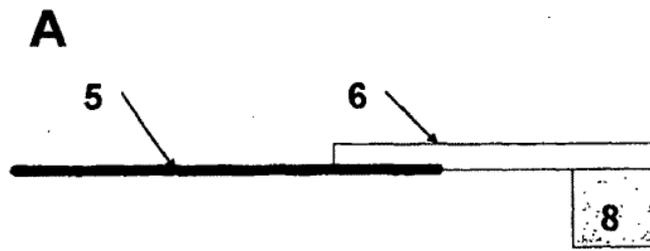


Figura 1

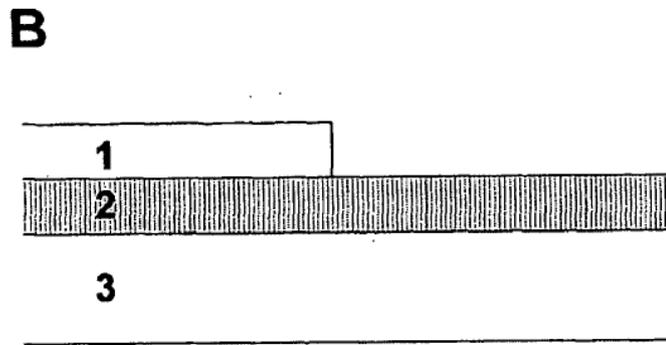


Figura 2

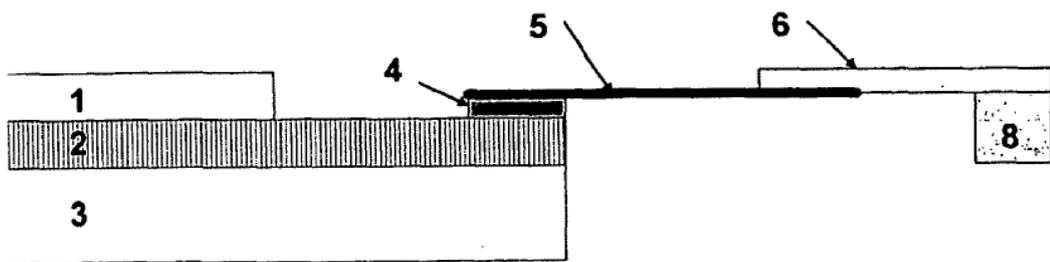


Figura 3

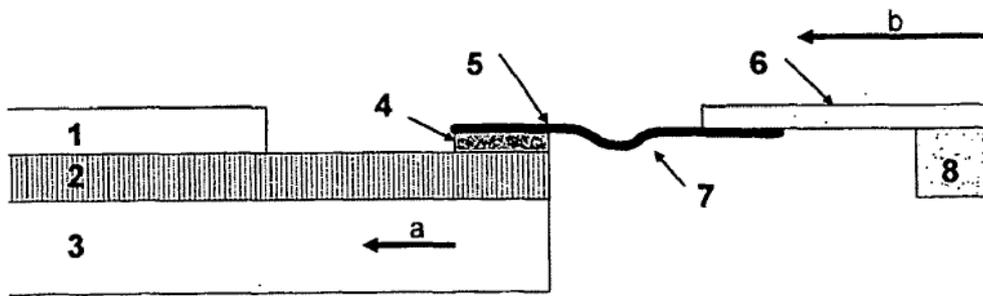


Figura 4

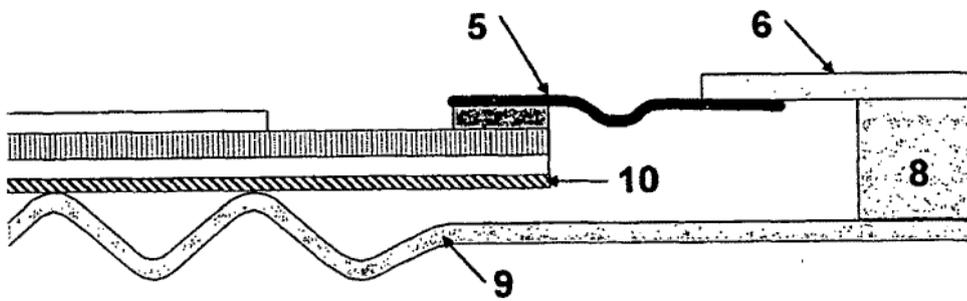


Figura 5

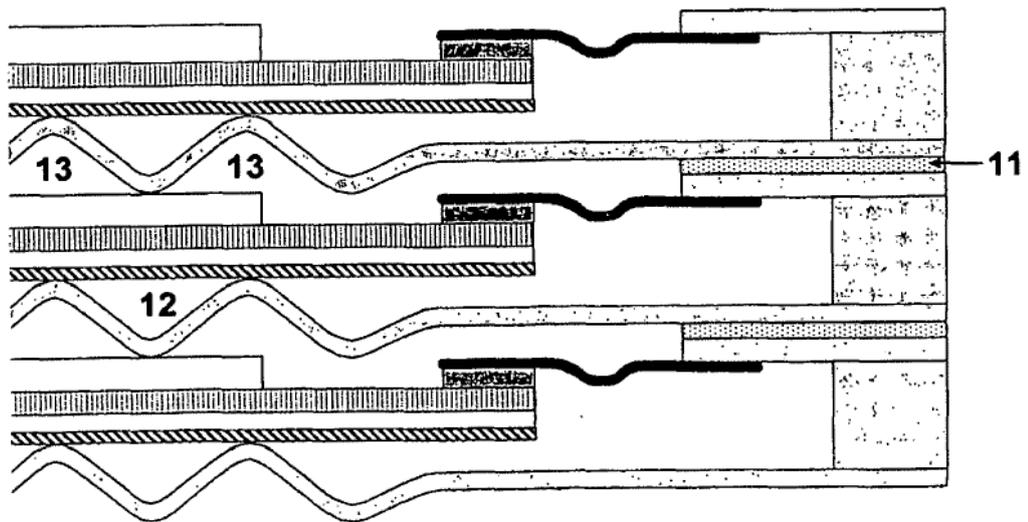


Figura 6