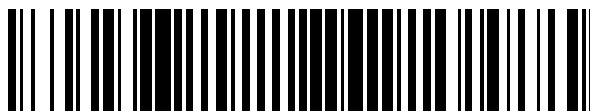


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 538**

51 Int. Cl.:

H01M 8/12 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

C25B 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2009 E 09740895 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2013 EP 2351136**

54 Título: **Electrolito de rigidez disminuida, y sistema electroquímico que comprende un electrolito de este tipo**

30 Prioridad:

30.10.2008 FR 0857407

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.05.2013

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
25, Rue Leblanc Bâtiment Le Ponant D
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**DI IORIO, STÉPHANE y
DELAHAYE, THIBAUD**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 402 538 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

Electrolito de rigidez disminuida, y sistema electroquímico que comprende un electrolito de este tipo

5 **Campo técnico y técnica anterior**

La presente invención se refiere a un electrolito de rigidez disminuida para pilas de combustible y para electrolizadores, más particularmente para las pilas de combustible de alta temperatura, de tipo SOFC ("solid oxide fuel cell"; pila de combustible de óxido sólido) y para los electrolizadores de alta temperatura (EAT).

10 Un sistema electroquímico, tal como una pila de combustible o un electrolizador, comprende un apilamiento de células, comprendiendo cada célula un ánodo, un cátodo y un electrolito sólido interpuesto entre el ánodo y el cátodo. El electrolito es de material cerámico.

15 La vida útil de una pila de combustible de alta temperatura o de un electrolizador de alta temperatura está condicionada, concretamente, por la resistencia mecánica de cada célula, y más particularmente por la resistencia mecánica del electrolito, en el caso de las células con soporte de electrolito.

20 Ahora bien, las células están sujetas a cargas mecánicas, en la fabricación y durante el funcionamiento del sistema electroquímico. Con el fin de obtener un buen contacto eléctrico entre las diferentes capas del apilamiento, se aplica una carga mecánica al apilamiento según su eje, durante el ensamblaje del sistema electroquímico. Esta carga mecánica puede obtenerse aplicando un desplazamiento predeterminado. Cuanto mayor sea la rigidez de la célula, estos desplazamientos generarán tensiones más importantes. Si estas tensiones son demasiado altas, pueden provocar la rotura de la célula. Por otro lado, el funcionamiento a alta temperatura solicita enormemente las diferentes capas. El daño de las diferentes capas puede disminuir los rendimientos del sistema electroquímico, incluso impedir por completo su funcionamiento.

25 En el caso de un desplazamiento impuesto, una posible solución para reducir los riesgos de daño es disminuir el grosor de las capas que forman las células, concretamente el del electrolito, lo que tiene como efecto reducir la rigidez de la célula y por tanto las tensiones generadas sobre la célula. No obstante, una disminución de grosor es difícil de realizar técnicamente, y no permite adaptar con precisión la rigidez de la célula a las solicitaciones que ésta experimenta.

30 El documento US 7045234 describe un electrolito de cerámica que comprende resaltes o puntas en sus dos caras destinadas a alojar los electrodos. No obstante, estos resaltes o puntas no tienen efecto alguno sobre la rigidez del electrolito. El documento WO 02/069413 describe un elemento de pila de combustible de tipo SOFC que comprende un ánodo, un cátodo y una placa de electrolito interpuesta entre el ánodo y el cátodo. La placa de electrolito comprende en una cara, protuberancias de sección rectangular que forman en la cara opuesta entrantes de sección rectangular, el grosor del material del electrolito es muy inferior a la altura y a la profundidad de las protuberancias y los entrantes respectivamente. Este tipo de placa es frágil y presenta una vida útil reducida. Los documentos US 35 40 2002/012825 A1 y FR-A-2306540 también presentan una placa de electrolito para sistema electroquímico.

45 Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es ofrecer un electrolito sólido que ofrezca una rigidez disminuida sin variación de su grosor, o más generalmente ofrecer un sistema electroquímico con una vida útil aumentada.

Exposición de la invención

50 El objetivo anteriormente enunciado se logra mediante una placa de electrolito, según la reivindicación 1, de material cerámico para pila de combustible o electrolizador, que comprende en una de las dos caras bandas sobresalientes en forma de líneas y en la otra cara bandas entrantes en forma de líneas, siendo estas bandas para cada cara paralelas entre sí. Esta estructuración permite disminuir notablemente la rigidez del electrolito para una carga en desplazamiento impuesta, y por tanto disminuir la rigidez de la célula en su conjunto. Esto permite reducir las tensiones experimentadas por la célula y, eventualmente, controlar la distribución. La vida útil del sistema electroquímico compuesto por tales células aumenta por consiguiente.

De manera ventajosa, el eje de cada banda sobresaliente está contenido en un plano que contiene el eje de una banda entrante, siendo dicho plano sensiblemente ortogonal a un plano medio de la placa.

60 En otras palabras, la placa comprende estrías en sus dos caras, paralelas entre sí en cada cara. Ventajosamente, visto en sección, las estrías de una cara se disponen entre dos estrías de la otra cara, de modo que el grosor de la placa así estructurada se mantiene sensiblemente constante por toda su extensión.

65 Es ventajoso prever salientes que tengan una altura superior a 2,5 μm , y entrantes de la misma profundidad que la altura de los salientes.

La presente invención tiene por tanto principalmente como objetivo una placa de electrolito para sistema electroquímico tal como se describe en la reivindicación 1.

5 En un ejemplo de realización, la altura de los salientes, la profundidad de los entrantes y la distancia entre la primera y la segunda cara de la placa son iguales.

Los salientes y los entrantes tienen ventajosamente secciones transversales de formas idénticas, por ejemplo en forma de trapecio isósceles, y presentan dimensiones sensiblemente iguales.

10 Por ejemplo, la placa de electrolito según la presente invención tiene un grosor comprendido entre 25 μm y 2 mm, ventajosamente igual a 200 μm , los salientes presentan una altura comprendida entre 5 μm y 1,5 mm, ventajosamente igual a 200 μm , y los entrantes presentan una profundidad comprendida entre 5 μm y 1,5 mm, ventajosamente igual a 200 μm .

15 La presente invención tiene asimismo como objetivo un sistema electroquímico que comprende al menos una célula que comprende una placa de electrolito según la presente invención, un cátodo en una de entre la primera y la segunda cara y un ánodo en la otra de sus caras.

20 El sistema electroquímico puede comprender una pluralidad de células de la invención conectadas en serie mediante placas de interconexión dispuestas entre un ánodo de una célula y un cátodo de una célula adyacente.

El sistema electroquímico puede ser una pila de combustible, por ejemplo de alta temperatura, de tipo SOFC, o un electrolizador, por ejemplo de alta temperatura.

25 La presente invención tiene asimismo como objetivo un procedimiento de fabricación de una placa según la presente invención que comprende:

- la etapa de colada en banda,

30 - la etapa de realización de los motivos en la primera y la segunda cara de la placa, por medio de un dispositivo láser en una placa,

- la etapa de sinterización de la placa,

35 - la etapa de realización de los electrodos,

- la etapa de sinterización de los electrodos.

Breve descripción de los dibujos

40 La presente invención se comprenderá mejor con ayuda de la descripción que sigue y los dibujos adjuntos en los que:

45 - la figura 1 es una vista en perspectiva de un ejemplo de realización de una placa de electrolito según la presente invención,

- la figura 2A es una vista en sección según el plano A-A de la placa de la figura 1,

50 - la figura 2B es una vista en sección de una variante de realización de una placa según la presente invención,

- las figuras 3A y 3B representan respectivamente la distribución de las tensiones en una placa sin relieve y en una placa de la figura 1,

55 - la figura 4 es una vista en sección longitudinal de una pila que comprende placas de electrolito de la figura 1.

Exposición detallada de modos de realización particulares

60 Los placas de electrolito que van a describirse tienen una forma de paralelepípedo rectangular, no obstante es evidente que las placas en forma de disco o cualquier otra forma no se salen del marco de la presente invención.

En la figura 1, puede observarse un primer ejemplo de una placa 2 de electrolito según la presente invención, de plano medio P.

65 La placa 2 tiene la forma de un paralelepípedo rectangular que presenta un grosor e muy reducido con respecto a su anchura L y su longitud l. La placa está realizada de cerámica.

La placa presenta una primera cara 4 y una segunda cara 6 de superficie más grande, opuestas con respecto al plano medio P. La primera 4 y la segunda cara 6 están separadas la distancia e.

5 Estas dos caras 4, 6 están destinadas a estar enfrentadas una a un ánodo, y la otra a un cátodo (representados en la figura 4).

10 Según la presente invención, la primera cara 4 comprende salientes 8 sensiblemente lineales que se extienden desde un primer borde 4.1 a un segundo borde 4.2 opuesto al primer borde 4.1. En el ejemplo representado, los salientes se extienden según la anchura de la placa. La segunda cara 6 comprende entrantes 10 o nervaduras lineales paralelas, que se extienden igualmente desde el primer borde 4.1 al segundo borde 4.2.

15 Los términos “saliente” y “entrante” califican la estructura tomando como referencia la placa de grosor e, estando representado e en las figuras 1, 2A y 2B. La placa de grosor e está representada en línea discontinua en la figura 2A. En efecto, el grosor e es una de las características de la placa, definiendo éste la resistencia electrónica de la placa y por tanto los rendimientos electroquímicos de la célula.

20 Según la invención, cada saliente 8 está superpuesto a un entrante 10 según la dirección vertical. Además, la altura del saliente y la profundidad del entrante superpuesto son sensiblemente iguales. Por consiguiente, un fondo 10.1 del entrante y una cima 8.1 del saliente están distanciados por e. La placa tiene por tanto un grosor sensiblemente constante.

Por grosor sensiblemente constante se entiende en la presente solicitud, un grosor en el que las variaciones de grosor de la placa de electrolito no superan el 10% de su grosor medio y son preferiblemente inferiores al 5%.

25 Además, según la presente invención, la profundidad de los entrantes y la altura de los salientes son inferiores o iguales a la distancia (e) entre la primera y la segunda cara.

30 Gracias al hecho de que la profundidad de los entrantes y la altura de los salientes son inferiores o iguales a la distancia e entre las dos caras de la placa, los ángulos formados entre los salientes y los entrantes y las caras son muy abiertos, las concentraciones de tensión son por tanto reducidas, lo que permite que no disminuya la vida útil del electrolito.

35 En la figura 2A puede observarse una vista en sección según el plano A-A de la placa de la figura 1. En el ejemplo, los salientes 8 tienen una sección en forma de trapecio isósceles, aunque es evidente que un saliente con una sección trapezoidal cualquiera o en semicírculo no se sale del marco de la presente invención.

40 En este ejemplo de realización, la profundidad P1 de los entrantes y la altura H1 de los salientes son iguales al grosor e de la placa. Tal como se verá a continuación, esta configuración presenta una rigidez menor con respecto a una configuración en la que la profundidad y la altura son inferiores al grosor e, tal como es el caso en la figura 2B.

En el ejemplo representado, los entrantes tienen asimismo una sección trapezoidal.

45 Más generalmente, los salientes y los entrantes tienen sensiblemente las mismas dimensiones de tal manera que el grosor de toda la placa es sensiblemente constante. Esto permite evitar una variación de la resistencia electrónica en el interior de la placa. La presencia de los entrantes y de los salientes tiene por tanto poca influencia sobre los rendimientos electroquímicos de la placa.

50 La sección trapezoidal de un saliente tiene una altura H1, una base pequeña de longitud L2, una base grande de longitud $L2 + 2L1$.

La sección trapezoidal de un entrante tiene una profundidad P1 igual a H1, una base pequeña de longitud L2 y una base grande de longitud $L2 + 2L1$.

55 Además, en el ejemplo representado, los salientes están distribuidos de manera regular en las caras 4, y los entrantes en la cara 6. La distancia que separa dos bordes de dos salientes adyacentes o de dos entrantes adyacentes es L3 y es constante en toda la placa.

60 Los salientes 8 o los entrantes 10, y más generalmente el relieve en las dos caras 4, 6 tienen como efecto disminuir de manera significativa la rigidez de la placa de electrolito sin cambiar el grosor de la placa. En efecto, la reducción de la rigidez de la placa mediante la disminución de su grosor es técnicamente difícil de realizar. Gracias a la invención, se obtiene tal reducción sin tener que disminuir este grosor.

Gracias a la invención, la placa de electrolito ofrece una rigidez reducida al tiempo que presenta un grosor que no varía sensiblemente.

65 Además, los relieves pueden realizarse en una parte limitada de la placa, con el fin de reducir las tensiones

presentes en las zonas más sensibles.

En la figura 2B, puede observarse una variante de realización de la placa de la figura 1, en la que la profundidad P1 de los entrantes 10 es inferior al grosor e de la placa 2.

5 A modo de ilustración, con el fin de mostrar la eficacia de la presente invención, va a compararse la rigidez de placas según la presente invención con la de una placa de base de forma paralelepípedica que tiene dos caras opuestas planas.

10 La rigidez de un material se caracteriza por la relación lineal entre la tensión σ aplicada y la deformación elástica ϵ que resulta de esta tensión. El módulo de Young E corresponde a la pendiente de esta recta.

15 Los resultados siguientes se han obtenido a partir de una simulación digital de un ensayo de flexión de 3 puntos en placas de diferentes configuraciones. El desplazamiento se aplica a la cara 8. Las tensiones aplicadas se simbolizan mediante las flechas F.

Se considera una placa de base con un grosor $e = 0,2$ mm, una anchura $L = 2$ mm y una longitud $l = 4$ mm. Esta placa tiene un módulo de Young $E = 200$ GPa.

20 Tabla I: Resultados de la simulación en placas de las figuras 2A y 2B

L1 (mm)	L2 (mm)	L3 (mm)	H1 o P1 (mm)	E _{equi} (GPa)	Variación
0,05	0,05	0,05	0,05	175	-12,7 %
0,1	0,1	0,1	0,1	141	-29,4 %
0,2	0,2	0,2	0,2	126	-37,2 %
0,2	0,05	0,05	0,2	107	-46,3 %

25 Las simulaciones, cuyos resultados se recopilan en la tabla I anterior, se han efectuado en una placa cuya sección es similar a la de las figuras 2A y 2B. Más particularmente, las dos primeras filas corresponden a las dimensiones de placas similares a las de la figura 2B, y las dos últimas filas corresponden a las dimensiones de placas similares a la de la figura 2A.

La última columna agrupa la relación entre la rigidez de la placa estructurada (es decir, el módulo de Young equivalente) y la rigidez de la placa no estructurada (cuyo módulo de Young = 200 GPa).

30 Se constata que, gracias a la presencia de los motivos según la presente invención, la rigidez disminuye de manera importante.

Más particularmente, se constata que cuanto mayor es la profundidad de los entrantes y la altura de los salientes, más se reduce la rigidez. Esto corresponde a una placa similar a la figura 2A.

35 La presente invención permite por tanto realizar placas más flexibles al tiempo que se conserva un grosor constante.

En las figuras 3A y 3B, están representadas las distribuciones de las tensiones en el interior de una placa 102 de la técnica anterior y en el interior de una placa 2 de la figura 1 según la invención, respectivamente.

40 Se constata que los valores máximos de tensiones disminuyen gracias a la presente invención, y que su distribución en el interior de la placa se modifica.

A modo de ejemplo, pueden darse las dimensiones siguientes:

45 El grosor e puede estar comprendido entre 25 μm y 2 mm, y de manera preferida puede ser igual a 200 μm ; la altura H1 de los salientes y la profundidad P1 de los entrantes puede estar comprendida entre 5 μm y 1,5 mm, y de manera preferida puede ser igual a 200 μm ; la dimensión L1 puede estar comprendida entre 10 μm y 1 mm, y de manera preferida puede ser igual a 200 μm ; la dimensión L2 puede estar comprendida entre 10 μm y 1 mm, y de manera preferida puede ser igual a 50 μm ; la dimensión L3 puede estar comprendida entre 10 μm y 1 mm, y de manera preferida puede ser igual a 50 μm .

La relación entre L3 y L2 + 2L1 está comprendida por ejemplo entre 0,05 y 33,3, y preferiblemente entre 0,1 y 1.

55 A modo de ejemplo, la placa de electrolito puede ser de zircona itriada (YSZ), el electrodo de oxígeno puede ser de cromito de lantano dopado con estroncio (LSM), y el electrodo de hidrógeno puede ser un cermet de níquel/zircona itriada (Ni-YSZ).

El material de la placa de electrolito también puede ser 8YSZ, 3YSZ, 10ScSZ, 10Sc1CeSZ, 10Sc1ASZ, 10Sc1YSZ, 5YbSZ, BCY, BCZY, BCG, BZY, BCZG.

- 5 El diseño de la forma de la placa, concretamente la disposición, la distribución y las dimensiones del relieve, puede obtenerse mediante cálculo por elementos finitos.

10 La placa de electrolito puede realizarse según las técnicas conocidas, por ejemplo mediante colada en banda. El grosor de la placa antes de la estructuración tiene en cuenta el relieve que va a efectuarse. La estructuración de las caras de la placa se realiza "en bruto", por ejemplo por medio de un dispositivo láser cuyo trazado puede programarse mediante un ordenador. La potencia del haz deberá elegirse para rebajar la superficie de la placa sin romper la célula. Una primera estructuración se efectúa en una primera cara, después la placa de electrolito se da la vuelta para permitir la estructuración de la otra cara.

- 15 En este ejemplo de procedimiento de realización, la realización de los motivos se obtiene por arranque de material. Se graban estrías en cada una de las caras.

Se intenta colocar con mucha precisión la célula para obtener una buena estructuración.

- 20 Los etapas tras la etapa de estructuración de las dos caras son las de un procedimiento clásico de realización de una célula, concretamente la etapa de sinterización de la placa de electrolito, después la etapa de realización de los electrodos, por ejemplo mediante serigrafía, y después la etapa de sinterización de los electrodos.

- 25 La invención no implica por tanto una modificación importante del procedimiento de fabricación de células del estado de la técnica, ya que sólo requiere añadir una etapa: la estructuración por haz láser.

30 Gracias a la presente invención, los rendimientos mecánicos de una célula aumentan sin disminuir los rendimientos electroquímicos de las mismas. En consecuencia, la realización de una pila de combustible industrial se facilita porque el núcleo de la pila tiene un mejor rendimiento. La vida útil de las pilas de combustible aumenta por tanto ya que la carga mecánica sobre el núcleo de la pila está más adaptada a lo que pueden soportar las células.

35 En la figura 4, puede observarse un ejemplo de pila SOFC según la presente invención que comprende un apilamiento de células C1, C2 que comprenden, cada una, una placa de electrolito estructurada similar a la de la figura 1, un ánodo 14 y un cátodo 16. Las células están conectadas en serie mediante placas 18 de interconexión.

Un electrolizador según la presente invención tiene un diseño similar al de la pila de la figura 4.

Evidentemente los salientes o los entrantes en el interior de una misma cara pueden no tener las mismas dimensiones.

REIVINDICACIONES

1. Placa de electrolito para sistema electroquímico de material cerámico que comprende una primera (4) y una segunda cara (6) opuestas a superficies más grandes, estando las dos caras (6, 4) separadas una distancia dada (e), comprendiendo la primera cara (4) salientes (8) lineales y comprendiendo la segunda cara (6) entrantes (10) lineales, siendo los salientes (8) y los entrantes (10) paralelos entre sí, estando cada saliente (8) superpuesto a un entrante (10) según una dirección ortogonal a un plano medio (P) de la placa (2), siendo la distancia que separa un fondo (10.1) de cada entrante (10) de una cima (8.1) del saliente (8) superpuesto igual a la distancia (e) entre la primera (4) y la segunda cara (6) de manera que la placa de electrolito presenta un grosor sensiblemente constante, presentando dicho grosor sensiblemente constante variaciones que no superan el 10% del grosor medio de la placa de electrolito, caracterizada porque la profundidad de los entrantes y la altura de los salientes son inferiores o iguales a la distancia (e) entre la primera y la segunda cara.
2. Placa de electrolito según la reivindicación 1, en la que la altura (H1) de los salientes (8), la profundidad (P1) de los entrantes (10) y la distancia (e) entre la primera (4) y la segunda cara (6) de la placa son iguales.
3. Placa de electrolito según la reivindicación 1 ó 2, en la que los salientes (8) y los entrantes (10) tienen secciones transversales de formas idénticas, por ejemplo en forma de trapecio isósceles, y presentan dimensiones iguales.
4. Placa de electrolito según la reivindicación 3, en la que los salientes (8) y los entrantes (10) tienen secciones transversales de formas idénticas, en forma de trapecio isósceles, y presentan dimensiones iguales.
5. Placa de electrolito según una de las reivindicaciones 1 a 4, que tiene un grosor (e) comprendido entre 25 μm y 2 mm, y en la que los salientes (8) presentan una altura (H1) comprendida entre 5 μm y 1,5 mm, y los entrantes (10) presentan una profundidad (P1) comprendida entre 5 μm y 1,5 mm.
6. Placa de electrolito según la reivindicación 5, que tiene un grosor (e) igual a 200 μm .
7. Placa de electrolito según la reivindicación 6, en la que los salientes (8) presentan una altura (H1) igual a 200 μm .
8. Placa de electrolito según la reivindicación 7, en la que los entrantes (10) presentan una profundidad (P1) igual a 200 μm .
9. Sistema electroquímico que comprende al menos una célula que comprende una placa de electrolito según una de las reivindicaciones anteriores, un cátodo (16) en una de entre la primera (4) y la segunda cara (6) y un ánodo (16) en la otra de sus caras.
10. Sistema electroquímico que comprende una pluralidad de células (C1, C2) según la reivindicación 9, conectadas en serie mediante placas (18) de interconexión dispuestas entre un ánodo de una célula y un cátodo de una célula adyacente.
11. Sistema electroquímico según la reivindicación anterior, que es una pila de combustible, por ejemplo de alta temperatura, de tipo SOFC.
12. Sistema electroquímico según la reivindicación anterior, que es una pila de combustible de alta temperatura de tipo SOFC.
13. Sistema electroquímico según la reivindicación 9, que es un electrolizador, por ejemplo de alta temperatura.
14. Sistema electroquímico según la reivindicación 13, que es un electrolizador de alta temperatura.
15. Procedimiento de fabricación de una placa según una de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende:
 - la etapa de colada en banda,
 - la etapa de realización de los motivos en la primera y la segunda cara de la placa, por medio de un dispositivo láser en una placa,
 - la etapa de sinterización de la placa,
 - la etapa de realización de los electrodos,
 - la etapa de sinterización de los electrodos.

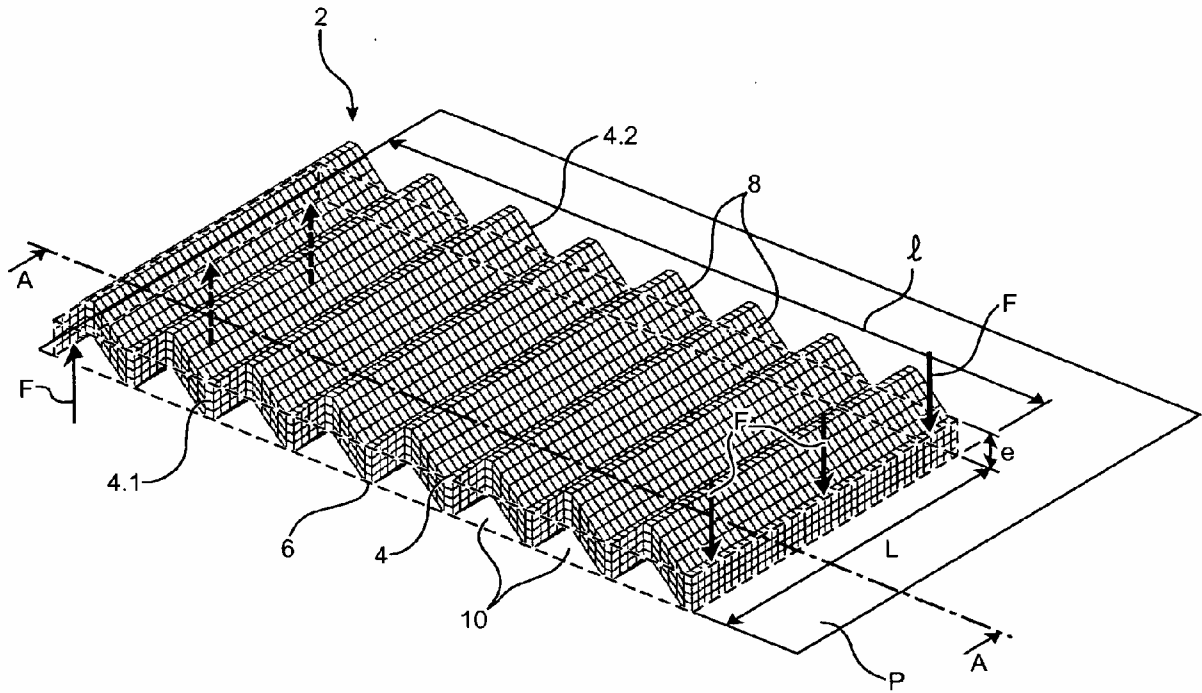


FIG.1

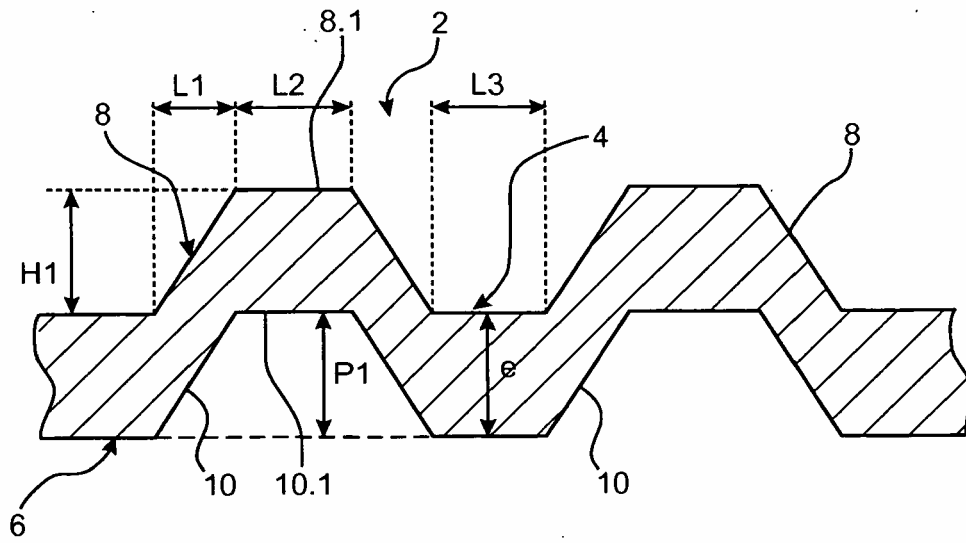


FIG. 2A

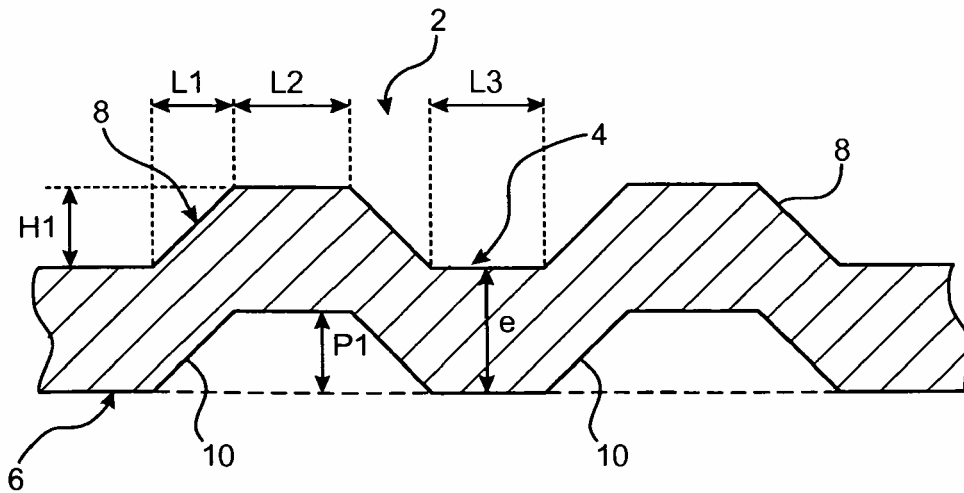


FIG. 2B

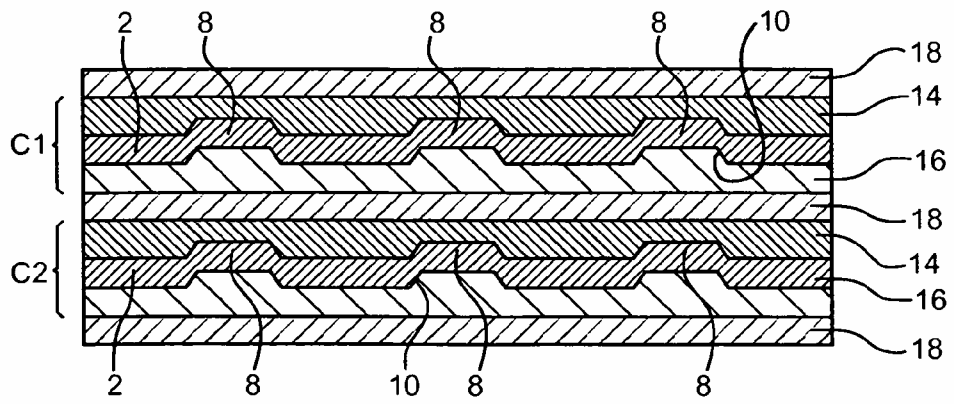
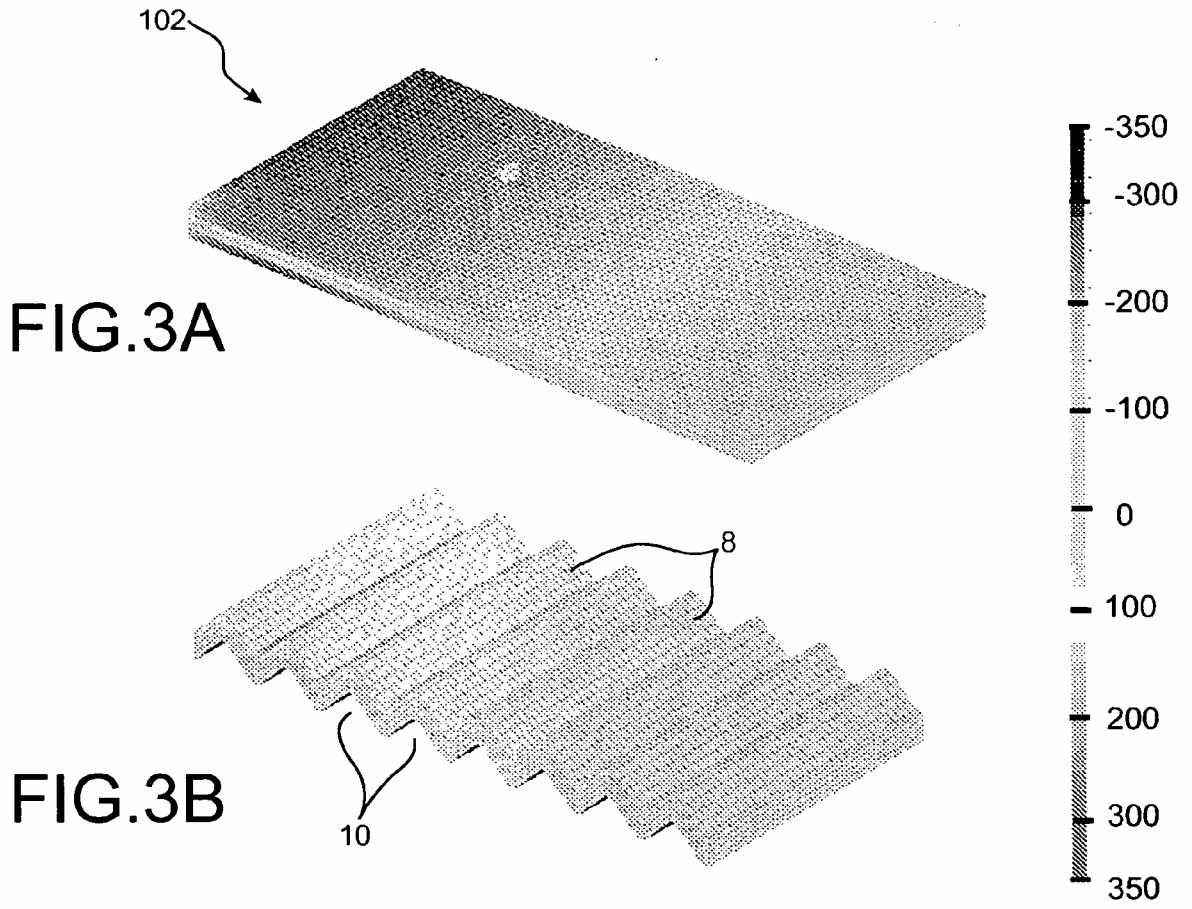


FIG.4