

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 415 356**

51 Int. Cl.:

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 8/06 (2006.01)

H01M 8/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2010 E 10717661 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2013 EP 2430693**

54 Título: **Celda de pila de combustible a alta temperatura con reformación interna de hidrocarburos**

30 Prioridad:

11.05.2009 FR 0953109

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

25.07.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LAURENCIN, JÉRÔME;
LAUCOURNET, RICHARD y
MOUGIN, JULIE**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 415 356 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

Celda de pila de combustible a alta temperatura con reformación interna de hidrocarburos

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a una celda de pila de combustible a alta temperatura ("SOFC" o "Solid Oxide Fuel Cell" en inglés), más precisamente a una celda de pila de combustible a alta temperatura de soporte metálico ("MSC" o "Metal Supported Cell" en inglés), en la que se realiza en reformación interna de hidrocarburos tales como gas natural.

El campo técnico de la invención puede definirse así de manera general como aquel de las nuevas tecnologías de la energía, más particularmente como aquel de las pilas de combustible a alta temperatura ("SOFC") y, aún más precisamente, como aquel de las celdas de pilas de combustible a alta temperatura de soporte metálico.

15 **Estado de la técnica anterior**

Las celdas de soporte metálico para aplicación en SOFC se consideran celdas de 3ª generación (formando las celdas de soporte electrolítico la generación 1 y las celdas de soporte anódico la generación 2) [1].

La primera generación de celdas de electrólisis a alta temperatura o pilas de combustible a alta temperatura comprendía un soporte formado por el electrolito y se denominó así celda de soporte electrolítico ("ESC" o "Electrolyte-Supported Cell" en inglés). Dicha celda de soporte electrolítico se representa en la figura 1: el electrodo de oxígeno O₂ (1) y el electrodo de hidrógeno o agua (2) se disponen a uno y otro lado del electrolito grueso que constituye el soporte (3).

La segunda generación de celdas de electrólisis a alta temperatura o pilas de combustible a alta temperatura comprendía un soporte formado por un electrodo y se denominó así celda de soporte anódico ("ASC" o "Anode-Supported Cell" en inglés) en terminología de "SOFC" o celdas de soporte catódico ("CSC" o "Cathode-Supported Cell" en inglés) en terminología de "EHT". Dicha celda de soporte de electrodo "ASC" o "CSC" se representa en la figura 2: el electrolito (3) y el electrodo de oxígeno (1) se disponen sobre el electrodo grueso de hidrógeno o agua (2), que sirve de soporte.

La tercera generación de celdas de electrólisis a alta temperatura o pilas de combustible a alta temperatura, por la que se interesa más particularmente la presente memoria, comprende un soporte metálico poroso y por tanto se denomina celda de soporte metálico ("MSC"). Dicha celda de soporte metálico puede presentar dos configuraciones que se representan respectivamente en las figuras 3A y 3B según si el electrodo que está dispuesto en contacto con el soporte metálico poroso es el electrodo de hidrógeno o agua (2) (figura 3A) o bien el electrodo de oxígeno (1) (figura 3B). Podrán encontrarse más detalles sobre estos diversos tipos de "EHT" y "SOFC" en el documento [1].

Las celdas de soporte metálico representadas en las figuras 3A y 3B incluyen cuatro capas (de ellas una capa metálica y tres capas de cerámica), a saber:

- el soporte metálico poroso (4), generalmente de un grosor inferior a 1 mm, que asegura:
 - el soporte mecánico de la celda gracias a sus propiedades mecánicas y su grosor,
 - la distribución de gases hasta el electrodo con vistas a reacciones electroquímicas gracias a su porosidad,
 - la recolección de la corriente gracias a su naturaleza metálica conductora;
- el electrodo de H₂/H₂O (2), que es el ánodo para una SOFC, y el cátodo para un EHT. Gracias al soporte metálico (4), este electrodo puede volverse más fino, por ejemplo, con un grosor inferior a 50 μm, siendo así mejor su resistencia a ciclos rédox y su coste menos elevado;
- el electrolito (3), conductor iónico para los iones O²⁻. El electrolito (3) puede volverse más fino, por ejemplo, con un grosor inferior a 10 μm, pudiendo reducirse así su temperatura de funcionamiento;
- el electrodo de O₂ (1), que es el cátodo para una SOFC, y el ánodo para un EHT. Este electrodo (1) puede volverse más fino, por ejemplo, con un grosor inferior a 50 μm.

Ha de observarse que los grosores dados en la figura 3B solo se mencionan a modo de ejemplo.

En la presente solicitud, interesa más particularmente una celda que presenta la configuración mostrada en la figura 3A, en la que la celda está constituida por una capa electrolítica densa (3), por ejemplo de circonio estabilizado con

óxido de itrio ("YSZ"), escandio, iterbio o gadolinio intercalada entre un cátodo poroso (1), por ejemplo de manganita de lantano dopado con estroncio ("LSM") y un ánodo, por ejemplo de cerametal de níquel y circonio estabilizado con óxido de itrio (llamado "Ni-YSZ") o estabilizado con óxido de escandio, iterbio o gadolinio.

5 Se deposita el apilamiento de cátodo (1), electrolito (3) y ánodo (2) sobre el soporte metálico poroso (4).

En la figura 4, en la que la celda tiene la configuración de la figura 3A, el soporte metálico poroso se representa más detalladamente mostrando los poros (5) en la fase metálica (6).

10 Las principales ventajas de este tipo de arquitectura de celda de soporte metálico son las siguientes:

- Permite reducir la temperatura de funcionamiento de las SOFC a entre 500 y 800°C [2, 3]. Los rendimientos electroquímicos de esta arquitectura se han evaluado en atmósfera de hidrógeno. La delgadez del electrolito inherente a este tipo de arquitectura permite alcanzar los altos rendimientos electroquímicos requeridos para las aplicaciones de SOFC. A modo de ejemplo, M.C. Tucker et al. [4] han publicado los rendimientos de celdas obtenidos en atmósfera de hidrógeno a 750°C, que alcanzaban $\sim 1100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 0,7 V.

20 - Como se menciona por numerosos autores, el reemplazo del soporte cerámico por un soporte metálico aumenta la robustez mecánica de las celdas. Se ha demostrado así que las celdas de soporte metálico son capaces de soportar ciclos térmicos rápidos. Y.B. Matus et al. [3] han ciclado celdas, por ejemplo, 50 veces a entre 200 y 800°C a $50^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Las observaciones han mostrado que solo el material que servía para sellar las celdas se había dañado. P. Attryde et al. [2] han ciclado, por su parte, celdas soldadas en su soporte 500 veces a entre 20°C y 600°C a $120^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Tampoco ahí se menciona ninguna ruptura.

25 - Este tipo de arquitectura de soporte metálico parece ser igualmente tolerante a las alternancias entre una atmósfera oxidante y una atmósfera reductora en el compartimento anódico. Estas alternancias entre condiciones oxidantes y condiciones reductoras se llaman también ciclos "rédox". Esta tolerancia de la arquitectura de soporte metálico frente a las alternancias entre atmósfera oxidante y atmósfera reductora se ha mostrado recientemente por M.C. Tucker et al. [5]. Estos autores han hecho experimentar cinco ciclos "rédox" por un lado a una celda de tipo soporte metálico y por otro lado a una celda de tipo soporte anódico. En cada ciclo, se ha reoxidado totalmente el cerametal basado en níquel constitutivo del ánodo. Mientras que el electrolito delgado de soporte anódico se rompe desde la primera reoxidación del níquel, la celda de soporte metálico sigue funcionando después de los cinco ciclos. Sin embargo, se observa una bajada de los rendimientos electroquímicos en atmósfera de hidrógeno, que pasa de $650 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $475 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a 0,7 V y 700°C).

35 El inconveniente principal de la arquitectura de soporte metálico reside en la corrosión lenta del material poroso metálico incluso en condiciones reductoras.

40 El carburante ideal por el lado del ánodo es el hidrógeno, pero su inflamabilidad y los problemas ligados a su almacenamiento y su distribución complican en gran medida su utilización. En consecuencia, es interesante utilizar hidrocarburos tales como gas natural, gases procedentes de biomasa, gasolina y carburante diésel para alimentar las pilas de combustible a alta temperatura "SOFC".

45 La utilización de estos hidrocarburos requiere una etapa de reformación para transformar los hidrocarburos en una mezcla que contiene hidrógeno, CO y CO₂ que se envía a continuación al lado anódico de la pila de combustible.

50 Los procedimientos de reformación externa precedentes a la pila de combustible comprenden, por ejemplo, la oxidación catalítica parcial ("Catalytic Partial Oxidation" o "CPOX" en inglés), la reformación autotérmica ("Autothermal reforming" o "ATR" en inglés) y el reformación con vapor o vaporeformación ("Steam Reforming" o "SR" en inglés).

55 Estos procedimientos son procedimientos de reformación llamados "externos", puesto que se realizan en el exterior de la pila de combustible. Aumentan por tanto el coste, el volumen y la complejidad del conjunto de la instalación. Además, conllevan a menudo un consumo de energía suplementario para convertir los hidrocarburos. Así, el vaporeformación externa es un procedimiento endotérmico que requiere una fuente de calor con un consumo de carburante suplementario. O bien, la energía térmica liberada por la pila de combustible "SOFC" puede utilizarse para mantener la reacción de vaporeformación a través de un intercambiador de calor, también eso muy costoso.

60 Esta es la razón por la que parece muy ventajoso realizar la reformación de hidrocarburos en el interior de la pila de combustible por "reformación interna", o más precisamente, por "reformación interna directa" ("RID").

Así, la reformación interna directa ("RID") del metano o gas natural se ha estudiado ampliamente.

65 Una de las ventajas de la "RID" es utilizar el calor producido por la oxidación electroquímica del hidrógeno para efectuar la reacción endotérmica de reformación. No obstante, este proceso puede inducir fuertes gradientes térmicos si la celda no presenta una alta conductividad térmica.

La reacción de vaporeformación se efectúa en la superficie del sólido y requiere la utilización de un catalizador.

5 Se ha mostrado que el níquel [6,7] o los metales tales como Pt, Ru, Pd, Rh o Ir, incorporados a un soporte óxido [8,9] constituyen muy buenos catalizadores de reacciones de reformación. A modo de ilustración, se ha propuesto un procedimiento de conformación de un ánodo que presenta una alta porosidad al que se añade un metal precioso para aumentar la superficie catalítica y la reactividad frente a reacciones de reformación [10].

10 Además, las especies sulfuradas tales como H₂S, contenidas en forma de trazas o de aditivos en el gas natural, pueden adsorberse sobre los sitios de reformación y electrooxidación del hidrógeno. El sulfuro de hidrógeno puede participar así en el envenenamiento del ánodo [11, 12].

15 Se ha mostrado sin embargo [9] que el platino, cuando se incorpora a una cerina dopada con gadolinio ("CGO"), presenta una alta tolerancia frente al contenido de H₂S del gas combustible.

El ánodo de una celda SOFC está constituido clásicamente por una mezcla de níquel y circonio itriado, a saber, por un cerametal de Ni-YSZ, generalmente con 40% en vol. de Ni y 60% en vol. de YSZ, que presenta generalmente una porosidad de aproximadamente un 40%.

20 Para dicho ánodo, J. Laurencin et al. [13] han mostrado que la "RID" del metano requiere un volumen de reacción alto para asegurar una producción de hidrógeno suficiente desde la entrada en la celda, el cerametal anódico debe tener así un grosor superior a 400 μm para que la "RID" del metano no sea el proceso limitante. Este estudio ha mostrado además que la reformación se localiza principalmente a la entrada de la celda.

25 De manera general, para un funcionamiento eficaz de la pila, la "RID" del gas natural debe efectuarse con un sistema que presente, entre otras, las características siguientes:

(1) volumen de reacción suficientemente alto, generalmente definido por un grosor de la capa de reacción superior a 400 μm, necesario para la reacción de vaporeformación;

30 (2) utilización de un catalizador de vaporeformación eficaz y resistente al azufre;

(3) buena conductividad térmica de la celda;

35 (4) resistencia del ánodo frente al envenenamiento con azufre;

(5) buena resistencia mecánica de la celda bajo el efecto de:

- ciclos térmicos y de oxidorreducción del cerametal en las secuencias de marcha/paro del sistema,

40 - un gradiente de temperatura en funcionamiento en atmósfera de metano.

Por otra parte, con respecto al alto coste de los catalizadores de reformación que están generalmente basados en metales nobles, se busca la optimización de las cantidades de catalizador expuestas asegurando una conversión suficiente de los hidrocarburos, tales como metano, en hidrógeno.

50 La utilización de una celda clásica de soporte anódico de cerametal de Ni-YSZ, eventualmente impregnado con un catalizador de vaporeformación resistente al azufre, permite satisfacer los dos primeros puntos de este pliego de condiciones. Sin embargo, esta arquitectura de celda de soporte anódico presenta una baja robustez mecánica, que podría ser limitante bajo el efecto de un alto gradiente de temperatura. Por otra parte, como ya se ha mencionado, el cerametal de Ni-YSZ se envenena rápidamente con sulfuro de hidrógeno y pierde así su actividad electrocatalítica (oxidación de hidrógeno). Además, la celda de soporte anódico es poco resistente mecánicamente a los ciclos "rédox" del cerametal [17].

55 Se encuentran en la bibliografía patentes y solicitudes de patente [14, 15, 16] relativas a la utilización no ya del ánodo sino de interconexiones metálicas como lugares de reacciones de reformación. Se recuerda que estas interconexiones sirven como colector de corriente y aseguran la distribución de los gases en la celda.

60 Liu et al. [15] proponen, por ejemplo, una geometría innovadora de los distribuidores de gas recubiertos con el catalizador de vaporeformación.

65 K. Hoshino et al. [16] sugieren utilizar materiales porosos metálicos que aseguren la difusión de los gases en los electrodos. Con este concepto, la celda clásica de soporte anódico o electrolítico, y no de soporte metálico, está por tanto rodeada por dos materiales porosos metálicos. El autor menciona un tamaño medio de poros muy alto, a saber de aproximadamente 300 μm, que es indispensable para asegurar una distribución de gases eficaz en la celda. Por el lado del ánodo, el material poroso metálico está parcialmente relleno de catalizador para asegurar la función de

reformación. Este tipo de arquitectura presenta sin embargo un cierto número de inconvenientes:

- 1) Por el lado catódico, el material poroso metálico podrá oxidarse rápidamente al aire a alta temperatura.
- 5 2) Esta solución utiliza celdas clásicas de soporte anódico o electrolítico; en consecuencia, este sistema queda limitado en gran medida por la alta fragilidad mecánica inherente a este tipo de celdas.
- 3) En este tipo de enfoque, el reparto del catalizador no está optimizado y conduce a la utilización de una gran cantidad de metales nobles y por tanto a un aumento de los costes.
- 10 4) La eficacia de recolección de corriente está limitada por la muy alta porosidad del distribuidor de gas.

Existe por tanto con respecto a lo precedente la necesidad de una celda de pila de combustible a alta temperatura de reformación interna de hidrocarburos que responda a todas las exigencias y a todos los criterios enumerados anteriormente en lo referente especialmente a un volumen de reacción suficiente para la reacción de reformación, especialmente de vaporeformación; a la resistencia al azufre del catalizador de reformación; a una buena conductividad térmica de la celda, a la resistencia del ánodo al envenenamiento por azufre; a una buena resistencia térmica de la celda bajo el efecto de ciclos térmicos y de oxidorreducción del cerametal en las secuencias de marcha/paro del sistema; a un gradiente de temperatura en funcionamiento en atmósfera de hidrocarburos tal como metano y a la optimización de la cantidad de catalizador, garantizando una conversión suficiente del hidrocarburo tal como metano en hidrógeno.

Exposición de la invención

25 El objetivo de la presente invención es proporcionar una celda de pila de combustible a alta temperatura de reformación interna de hidrocarburos que responda, entre otras, al conjunto de necesidades enumeradas anteriormente, y que satisfaga entre otros el conjunto de criterios y exigencias mencionados anteriormente para dicha celda de pila de combustible de reformación interna de hidrocarburos.

30 El objetivo de la presente invención es también proporcionar una celda de pila de combustible a alta temperatura de reformación interna de hidrocarburos que no presente los inconvenientes, fallos, limitaciones y desventajas de las celdas de pila de combustible a alta temperatura de reformación interna de hidrocarburos de la técnica anterior, y que resuelva los problemas de las celdas de la técnica anterior.

35 Este objetivo, y también otros, se consiguen de acuerdo con la invención mediante una celda de pila de combustible a alta temperatura "SOFC" de reformación interna de hidrocarburos en la que dicha celda es una celda de soporte metálico que comprende:

- 40 - un soporte metálico poroso que comprende poros que presentan paredes, incluyendo dicho soporte poroso una primera superficie principal y una segunda superficie principal,
- un ánodo adyacente a dicha segunda superficie principal,
- 45 - un electrolito adyacente a dicho ánodo, y
- un cátodo adyacente a dicho electrolito;

50 estando depositado un catalizador de reformación de al menos un hidrocarburo sobre las paredes de los poros del soporte metálico poroso, y reduciéndose la cantidad y concentración de catalizador en el soporte metálico poroso en la dirección de la primera superficie principal en el mismo sentido que el sentido de flujo de una corriente de alimentación de hidrocarburos, a lo largo de dicha primera superficie principal en el exterior de la celda.

La celda de pila de combustible según la invención no se ha descrito nunca en la técnica anterior tal como se representa especialmente por los documentos citados anteriormente.

55 En particular, la incorporación de un catalizador al soporte metálico poroso de una celda de pila de combustible de soporte metálico no se menciona ni sugiere en la técnica anterior.

60 Se puede decir que el principio básico de la presente invención es funcionalizar el sustrato metálico poroso de una celda de pila de combustible de soporte metálico para realizar la reformación interna directa de un hidrocarburo tal como metano.

65 Según la invención, se utiliza de manera sorprendente el volumen del soporte metálico poroso de una celda de pila de combustible, previamente impregnado con un catalizador de reformación, con el fin de asegurar una conversión no limitante de un hidrocarburo tal como metano en hidrógeno.

La celda de pila de combustible según la invención no presenta los inconvenientes, fallos y desventajas de las celdas de pila de combustible a alta temperatura de reformación interna de hidrocarburos de la técnica anterior, cumple todos los criterios y responde a todas las exigencias enumeradas anteriormente para estas celdas y aporta una solución a todos los problemas de las celdas de pila de combustible de la técnica anterior.

5 Entre las propiedades ventajosas que posee la celda de pila de combustible según la invención, se pueden citar especialmente las siguientes:

10 - La gran robustez mecánica de las celdas de soporte metálico se aprovecha de manera extremadamente ventajosa por las celdas según la invención en el marco de la aplicación apuntada, a saber la reformación interna directa de hidrocarburos.

15 - En la celda según la invención, el volumen del soporte metálico se utiliza como lugar de reformación de hidrocarburos, por ejemplo metano, disociando así, al contrario que las celdas de la técnica anterior, la función de electrodo de la de reformación. La alta conductividad térmica del metal asegura el transporte de calor dentro de la celda, necesario para la reformación de hidrocarburos, por ejemplo metano. Permitirá limitar los gradientes de temperatura en funcionamiento.

20 - La impregnación del soporte poroso por un catalizador tal como un catalizador de Pt/CGO permite obtener la eficacia necesaria para obtener un índice de conversión alto del metano.

Generalmente, hay preferiblemente una sola corriente de alimentación, de preferencia con un solo sentido de flujo.

25 Ventajosamente, la primera superficie principal y la segunda superficie principal pueden ser superficies planas y paralelas. Y el sustrato es por tanto entonces un sustrato planar.

30 Ventajosamente, la primera superficie principal puede ser una superficie inferior y la segunda superficie principal puede ser una superficie superior, y el ánodo, electrolito y cátodo se apilan sucesivamente sobre la segunda superficie principal del soporte metálico poroso.

Ventajosamente, la porosidad del soporte metálico poroso puede ser de 20 a 70%, por ejemplo de 40%.

35 Ventajosamente, el diámetro medio de los poros del soporte metálico poroso puede ser de 1 a 50 μm , de preferencia de 5 a 15 μm , por ejemplo de 6 μm .

Ventajosamente, el grosor del soporte metálico poroso, definido por la distancia entre la primera superficie principal y la segunda superficie principal del soporte metálico poroso, puede ser de 200 a 1000 μm , de preferencia de 400 a 500 μm .

40 Ventajosamente, si el soporte metálico poroso presenta una porosidad y/o un radio medio de poros y/o un grosor en los intervalos definidos anteriormente, y si la porosidad, radio medio de los poros y grosor se sitúan de preferencia los tres simultáneamente en estos intervalos, entonces se optimiza la cantidad de catalizador utilizada, se limita la utilización de metales nobles costosos y las dimensiones del soporte son generalmente suficientes para que se realice la "RID" de un hidrocarburo tal como metano.

45 Ventajosamente, la cantidad de catalizador puede ser de 0,1 a 5% en masa con respecto a la masa del soporte metálico poroso.

Ventajosamente, el catalizador puede ser un catalizador de vaporeformación.

50 Ventajosamente, el catalizador se elige entre los metales de transición tales como níquel, cobalto, cobre, cromo y hierro, los metales nobles o preciosos tales como rutenio, platino, rodio, iridio, plata y paladio y sus mezclas.

El catalizador puede estar soportado o impregnado en un soporte sólido.

55 Ventajosamente, el soporte sólido del catalizador puede elegirse entre óxidos metálicos, eventualmente dopados tales como alúmina, cromita de lantano dopada con estroncio y cerina, eventualmente dopada con gadolinio, samario o itrio.

60 Es un catalizador preferido un metal noble tal como platino soportado por cerina dopada con gadolinio ("CGO"), de preferencia de fórmula $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$.

65 Ventajosamente, el catalizador soportado especialmente sobre su soporte, tal como el catalizador de Pt/cerina dopado con Gd por ejemplo, puede presentarse en forma de partículas.

Las partículas, de preferencia esféricas, pueden tener un tamaño de, por ejemplo un diámetro, de 20 nm a 1 μm .

Gracias a su soporte de óxido (de "CGO", por ejemplo), el catalizador (de Pt, por ejemplo) no estará afectado por la corrosión lenta en superficie de la fase metálica del soporte.

5 Por otro lado, se ha comprobado que estas partículas de Pt/CGO no pierden su actividad catalítica en presencia de sulfuro de hidrógeno.

Además, estas partículas permiten, al modo de la capa porosa de níquel, atrapar el H_2S .

10 El catalizador, por ejemplo en forma de partículas y especialmente de un polvo, puede rellenar al menos parcialmente los poros del soporte metálico poroso y puede depositarse sobre las paredes de los poros del soporte metálico poroso.

15 Ventajosamente, la cantidad y concentración de catalizador se reducen de manera continua o por decrementos en el soporte metálico poroso desde un primer extremo de este, donde se sitúa una entrada para la corriente de alimentación de dicho hidrocarburo, hasta un segundo extremo de este, donde se sitúa una salida para la evacuación de una corriente de al menos un producto de reformación.

20 Así, el soporte metálico poroso puede dividirse en n zonas sucesivas desde dicho primer extremo hasta dicho segundo extremo, reduciéndose cada vez la cantidad y concentración de catalizador, de preferencia dividida entre un número entero, por ejemplo 2 o 3, de una zona a la siguiente.

El experto en la materia podrá adaptar el número de zonas, definido por el valor de n, en función de las necesidades.

25 n es un número entero que puede ir, por ejemplo, de 2 a 10. En la práctica, para $n > 3$, la enésima zona puede estar eventualmente desprovista de catalizador sin que los rendimientos de la celda sean afectados.

30 Por ejemplo, el soporte metálico poroso puede dividirse en una primera, una segunda y una tercera zonas sucesivas, de preferencia de igual volumen, desde dicho primer extremo hasta dicho segundo extremo, siendo la cantidad de catalizador en dicha segunda zona, o respectivamente tercera zona, la mitad de la cantidad de catalizador en dicha primera zona, o respectivamente segunda zona.

35 Efectivamente, se ha mostrado que la reformación debe ser alta desde la entrada de la celda puesto que se proporciona así una cantidad de hidrógeno suficiente para una utilización eficaz de toda la superficie de la celda. Por consiguiente, es ventajoso funcionalizar el soporte metálico poroso con un gradiente de catalizador en el sentido longitudinal, es decir, generalmente en la dirección de la primera superficie principal y/o de la segunda superficie principal en el sentido de flujo de una corriente de alimentación de combustible, especialmente de gas combustible, a lo largo de la celda y en el exterior de esta.

40 Dicho gradiente de catalizador, ventajosamente combinado con un grosor optimizado del soporte metálico poroso que se sitúa de preferencia en el intervalo mencionado anteriormente, permite igualmente optimizar y reducir al mínimo necesario la cantidad de catalizador, y especialmente de metales nobles empleados.

45 Ventajosamente, la porosidad del soporte metálico poroso puede reducirse desde la primera superficie principal hasta la segunda superficie principal, y el soporte puede comprender entonces desde la primera superficie principal hasta la segunda superficie principal al menos una capa de alta porosidad en contacto con la primera superficie principal y una capa de baja porosidad en contacto con la segunda superficie principal.

50 Ventajosamente, la celda de pila de combustible según la invención puede comprender además una capa porosa de metal elegido entre níquel, cobre, manganeso, cobalto, hierro y sus aleaciones, depositada sobre la primera superficie principal.

De preferencia, esta capa porosa es de níquel, con más preferencia de níquel puro.

55 Ventajosamente, esta capa de níquel tiene un grosor de aproximadamente 10 a 20 μm .

Esta capa de metal, de preferencia de níquel, permite atrapar el H_2S y proteger al ánodo, por ejemplo de cerametal de Ni-YSZ, contra el envenenamiento por azufre.

60 Esta capa de metal, de preferencia de níquel, actúa igualmente como capa protectora en la reoxidación del ánodo. Efectivamente, al actuar como trampa de oxígeno en la entrada de la celda, limita la oxidación del ánodo, por ejemplo de cerametal de Ni-YSZ.

65 En otros términos, esta capa permite aumentar el contenido de azufre que puede aceptar la pila y mejorar la resistencia de la pila a los ciclos "rédox".

5 Ventajosamente, el soporte metálico poroso puede ser un metal o aleación elegido entre hierro, aleaciones basadas en hierro, cromo, aleaciones basadas en cromo, aleaciones de hierro-cromo, aceros inoxidable, níquel, aleaciones basadas en níquel, aleaciones de níquel-cromo, aleaciones que contienen cobalto, aleaciones que contienen manganeso, aluminio y aleaciones que contienen aluminio.

10 Ventajosamente, el ánodo puede ser un cerametal de níquel y circonio estabilizado con óxido de itrio ("YSZ") o un cerametal estabilizado de níquel y cerina dopada con óxido de escandio, iterbio o gadolinio. Por ejemplo, el óxido puede ser un cerametal de níquel y circonio estabilizado con 8% molar de óxido de itrio ("Ni-8YSZ") o un cerametal de níquel y cerina dopada con gadolinio (CGO).

15 El cerametal de Ni-cerina dopada con óxido de gadolinio (Ni-CGO), que es más tolerante que el cerametal de Ni-YSZ frente a los compuestos sulfurados tales como H₂S, mejora así la resistencia del ánodo frente al azufre, y mejora aún más si se prevé además una capa porosa de metal, de preferencia de níquel, sobre la segunda superficie principal del soporte metálico poroso.

Breve descripción de los dibujos

20 La figura 1 es una vista esquemática en sección vertical de una celda de "EHT" o de "SOFC" de soporte electrolítico ("ESC");

la figura 2 es una vista esquemática en sección vertical de una celda de "EHT" o de "SOFC" de soporte de electrodo (soporte anódico: "ASC" en denominación "SOFC", o soporte catódico: "CSC" en denominación "EHT");

25 la figura 3A es una vista esquemática en sección vertical de una celda de "EHT" o de "SOFC" de soporte metálico ("MSC") en una primera configuración en la que el electrodo que está dispuesto en contacto con el soporte metálico poroso es el electrodo de hidrógeno o agua;

30 la figura 3B es una vista esquemática en sección vertical de una celda de "EHT" o de "SOFC" de soporte metálico ("MSC") en una segunda configuración en la que el electrodo que está dispuesto en contacto con el soporte metálico poroso es el electrodo de oxígeno;

35 la figura 4 es una vista esquemática en sección vertical de una celda de "SOFC" de soporte metálico que tiene la configuración de la figura 3A, que comprende un soporte metálico poroso, sobre la que se han representado los poros de este soporte;

40 la figura 5 es una vista esquemática en sección vertical de una celda de "SOFC" de soporte metálico según la invención en la que el soporte metálico poroso está infiltrado con partículas de catalizador, tales como partículas de óxido cerámico impregnado con un metal noble, por ejemplo Pt/CGO;

la figura 6 es una vista esquemática en sección vertical de una celda de "SOFC" de soporte metálico según la invención en la que el soporte metálico poroso está infiltrado con partículas de catalizador y en la que, además, se deposita una capa porosa de níquel sobre la superficie inferior del soporte metálico poroso;

45 la figura 7 es una vista esquemática en sección vertical de una celda de "SOFC" de soporte metálico según la invención en la que el soporte metálico poroso está infiltrado con partículas de catalizador y en la que, además se deposita una capa porosa de níquel sobre la superficie inferior del soporte metálico poroso. El catalizador se reparte por el soporte metálico siguiendo un gradiente de concentración longitudinal decreciente desde la entrada hasta la salida de los gases;

50 la figura 8 es un organigrama que muestra los diferentes procedimientos de elaboración de un soporte metálico poroso funcionalizado de una celda de pila de combustible según la invención.

Exposición detallada de modos de realización particulares

55 La descripción detallada siguiente está realizada más bien, por comodidad, con referencia a un procedimiento de preparación o de fabricación de la celda según la invención.

60 Se precisa en primer lugar que el término poroso, tal como se utiliza en la presente memoria con relación a un material tal como un metal o aleación metálica, significa que este material contiene poros o vacíos.

En consecuencia, la densidad de este material poroso es inferior a la densidad teórica del material no poroso.

65 Los poros pueden estar conectados o aislados, pero en el sustrato metálico poroso según la invención la mayoría de los poros están conectados y en comunicación. Se habla entonces de porosidad abierta.

Generalmente, en el soporte metálico poroso de la invención, los poros son poros percolantes que conectan la primera superficie principal (generalmente la superficie inferior) con la segunda superficie principal (generalmente la superficie superior).

- 5 En el sentido de la invención, un soporte se considera generalmente como poroso cuando su densidad es como máximo de aproximadamente un 95% de su densidad teórica.

Además, en la presente memoria, se emplean indistintamente los términos sustrato y soporte, refiriéndose el término soporte más bien al sustrato poroso integrado o que se va a integrar en una SOFC.

- 10 La fabricación o la preparación de una celda de pila de combustible según la invención comprenden una primera etapa en el transcurso de la cual se prepara, fabrica o elabora el soporte metálico poroso.

- 15 El sustrato o soporte metálico poroso puede tener una sección principal en forma de polígono, por ejemplo una sección cuadrada o rectangular o bien una sección circular.

- 20 El sustrato es generalmente un sustrato plano o planar, es decir, que la primera y segunda superficies mencionadas anteriormente son generalmente planas, de preferencia horizontales y paralelas y tienen, por ejemplo, una de las formas citadas anteriormente: polígono, rectángulo, cuadrado o círculo y que, además, el grosor del sustrato es bajo con relación a las dimensiones de dichas primera y segunda superficies. Con más preferencia, dichas primera y segunda superficies son superficies horizontales y la primera superficie principal puede calificarse entonces como superficie inferior, mientras que la segunda superficie principal puede calificarse entonces como superficie superior.

- 25 El sustrato puede tener especialmente la forma de un disco, por ejemplo de un grosor de 200 μm a 2 mm y un diámetro de 20 mm a 500 mm, o la forma de un paralelepípedo rectangular o también la forma de un sustrato de sección cuadrada.

- 30 El sustrato puede ser un sustrato de gran tamaño, a saber por ejemplo de 50 mm a 300 mm de diámetro o de lado, o un sustrato de pequeño tamaño, por ejemplo de 10 mm a 50 mm.

Este soporte metálico poroso puede fabricarse mediante prensado, especialmente uniaxial, y después sinterización o bien mediante colada de bandas, ensamblándose estas bandas a continuación por termoprensado o laminación y después sinterización.

- 35 La fabricación de un soporte metálico poroso por prensado uniaxial se describe especialmente en los documentos [18] y [19] a los que se podrá remitir. El metal o aleación en forma de polvo se mezcla eventualmente con un agente porogénico y un ligante orgánico, se introduce la mezcla en un molde de forma adecuada y después se conforma por prensado uniaxial.

- 40 El molde tiene una forma y un tamaño adaptados a la forma y al tamaño del sustrato que se desea preparar.

El molde es generalmente de un material metálico.

- 45 Los polvos metálicos introducidos en el molde pueden elegirse entre los polvos de los metales y aleaciones metálicas siguientes: hierro, aleaciones basadas en hierro, cromo, aleaciones basadas en cromo, aleaciones basadas en hierro-cromo, aceros inoxidables, níquel, aleaciones basadas en níquel, aleaciones de níquel-cromo, aleaciones que contienen cobalto, aleaciones que contienen manganeso, aleaciones que contienen aluminio.

- 50 Los polvos utilizados en el procedimiento según la invención pueden ser polvos comerciales o bien pueden prepararse mediante trituración o atomización de trozos grandes de metales o aleaciones metálicas.

Los polvos de metales o aleaciones utilizados en el procedimiento según la invención tienen generalmente una granulometría de 1 μm a 500 μm , de preferencia de 1 μm a 100 μm .

- 55 Puede obtenerse un gradiente de porosidad en el soporte metálico poroso haciendo variar la cantidad y/o la distribución granulométrica del porógeno y/o del metal.

- 60 Con el fin de obtener un gradiente de porosidad del soporte metálico poroso según la invención, se pueden depositar sucesivamente en el molde al menos dos capas de polvo que presenten granulometrías crecientes o respectivamente decrecientes.

Efectivamente, cuanto mayor sea la granulometría, más elevada será la porosidad del material prensado y después sinterizado procedente de este polvo.

- 65 Así, se podrá comenzar por depositar en el molde una primera capa o capa inferior constituida por un polvo de alta granulometría, a saber por ejemplo de 50 μm a 500 μm , destinada a formar el soporte metálico poroso final, y

después de compresión/prensado y después sinterización, una capa inferior de alta porosidad, a saber de una porosidad generalmente de 25 a 65%, ventajosamente de 30 a 60%. En el soporte metálico poroso final, esta capa inferior de alta porosidad permite facilitar el encauzamiento de los gases a través del material poroso.

- 5 El grosor de esta capa inferior constituida por un polvo de alta granulometría es tal que da al material poroso final una capa de alta porosidad de un grosor generalmente de 100 μm a 2 mm.

- 10 Por encima de esta capa inferior constituida por un polvo de alta granulometría, se puede depositar una capa constituida por un polvo de baja granulometría, a saber por ejemplo de 1 μm a 50 μm , destinada a formar el soporte metálico poroso final, y después de compresión y sinterización, una capa superior de baja porosidad, a saber de una porosidad generalmente de 10 a 40%, ventajosamente de 10 a 30%. En el soporte metálico poroso final, esta capa superior de baja porosidad permite facilitar el enganche de la capa de cerámica que constituye el electrodo.

- 15 El grosor de esta capa superior constituida por un polvo de baja granulometría es tal que da al material poroso final una capa de baja porosidad y de un grosor generalmente inferior a 200 μm , de preferencia inferior a 100 μm .

- 20 En lugar de depositar en primer lugar una capa inferior constituida por un polvo de alta granulometría y después una capa superior constituida por un polvo de baja granulometría, se puede empezar por supuesto al contrario, por depositar la capa constituida por un polvo de baja granulometría y después depositar la capa constituida por un polvo de granulometría elevada.

- 25 Pueden depositarse una o varias capas intermedias constituidas por polvos que presentan una granulometría intermedia entre la granulometría del polvo constituyente de la capa inferior, o respectivamente superior, de alta granulometría, y la granulometría del polvo constituyente de la capa superior, o respectivamente inferior, de baja granulometría, entre la capa inferior y la capa superior.

- 30 Estas capas intermedias pueden estar en número de 1 a 8, por ejemplo de 1 a 5, especialmente 2, 3 o 4. La granulometría de los polvos que constituyen estas capas intermedias se elige ventajosamente para asegurar una evolución más continua de la porosidad en el soporte metálico poroso final. En otros términos, estas capas intermedias están constituidas por polvos cuya granulometría se reduce desde la capa más próxima a la capa constituida por un polvo de alta granulometría hasta la capa más próxima a la capa constituida por un polvo de baja granulometría.

- 35 Así, se podrán prever 4 capas intermedias constituidas por polvos que tienen respectivamente una granulometría de 300 a 400, 200 a 300, 100 a 200 y 50 a 100 μm entre una capa de alta granulometría que tiene generalmente una granulometría de 400 a 500 μm y una capa de baja granulometría que tiene generalmente una granulometría de 1 a 50 μm .

- 40 La porosidad y el grosor exactos de las capas en el soporte metálico poroso final se definen por la granulometría de los polvos así como por la fuerza aplicada en la etapa de prensado descrita a continuación.

- 45 Además, todas las capas de polvos, incluyendo las capas intermedias eventuales, pueden estar constituidas por una misma aleación o metal o bien una o varias capas de polvos pueden estar constituidas por un metal o aleación diferente de las demás capas.

- 50 Una vez que se han dispuesto las capas de polvos en el molde, se procede a continuación a una etapa de conformación de estos polvos por prensado o compresión. Previamente al relleno del molde, es eventualmente posible incorporar un ligante, tal como un ligante orgánico de tipo PVA y/o un porógeno de tipo almidón. Estos compuestos pueden añadirse al polvo metálico en forma de una suspensión o de un polvo (presentando los dos un contenido de 1 a 20%, de preferencia de 5% en peso). La incorporación del ligante permite obtener una resistencia mecánica suficiente de las piezas prensadas en bruto. La incorporación del porógeno permite alcanzar la porosidad final del material.

- 55 Se depositan, vertiendo simplemente en el molde, las diferentes capas y se realizan el prensado y sinterización, generalmente, de una sola pieza con el conjunto de capas. También es posible realizar el prensado y sinterización capa a capa.

De preferencia, este prensado o esta compresión se realizan con la ayuda de una prensa uniaxial.

- 60 En el prensado, se aplica generalmente una presión comprendida entre 10 y 700 MPa, de preferencia de 100 MPa, para obtener así una porosidad de 70 a 20%, y de preferencia de 40 a 60% en bruto.

- 65 Al término de la etapa de conformación por prensado o compresión, se obtiene un soporte metálico poroso "bruto" o "verde" con una porosidad global media de 70 a 20%, de preferencia de 40 a 60%. Se separa entonces el sustrato o soporte metálico poroso "bruto" del molde.

Se puede preparar también el sustrato o soporte metálico poroso “bruto” o “verde” por colada de bandas y después ensamblaje por termoprensado o laminación [20], [21].

5 El metal en forma de polvo se pone en suspensión en un disolvente orgánico, por ejemplo una mezcla azeotrópica de metiletilcetona (MEK) y etanol, con la ayuda de un dispersante tal como ácido oleico, por ejemplo adaptado. Se introducen ligantes y/o dispersantes y/o plastificantes tales como polietilenglicol o ftalato de dibutilo, así como un porógeno tal como una cera, un almidón o un polietileno.

10 Se vierte la suspensión en forma de una banda mediante una zapata de colada.

Después del secado, se recorta la banda y puede ensamblarse por termoprensado o laminación con otras bandas que incluyen eventualmente cantidades y/o distribuciones granulométricas diferentes de porógeno y/o de metal, que permiten obtener así un gradiente de porosidad después de sinterización.

15 El termoprensado permite bajo la acción acoplada de la temperatura y la presión reblandecer los ligantes y plastificantes contenidos en las bandas y asegurar una soldadura entre ellas.

20 La etapa siguiente del procedimiento según la invención consiste en sinterizar este soporte metálico poroso “bruto” o “verde”.

25 El sinterización de este soporte metálico poroso “bruto” se efectúa preferiblemente bajo atmósfera controlada, a saber una atmósfera generalmente definida por una presión parcial de oxígeno muy baja, por ejemplo inferior a $1,013 \times 10^{-18}$ kPa, con el fin de limitar la oxidación de este material poroso. Esta atmósfera está generalmente constituida por argón o nitrógeno en presencia de un reductor tal como hidrógeno, o bien por hidrógeno puro.

30 La sinterización se realiza generalmente a una temperatura comprendida entre la temperatura mínima de inicio del sinterización y la temperatura de densificación total del material constitutivo del soporte poroso “bruto”. Esta temperatura es generalmente de 600 a 1600°C y es más precisamente de 800 a 1400°C, especialmente para el acero 1.4509.

De preferencia, la temperatura de sinterización corresponde a un 85% de la temperatura de densificación total del material, a saber por ejemplo a 1200°C.

35 La temperatura de sinterización puede mantenerse (etapa de sinterización) durante un periodo de 0 a 8 horas, por ejemplo de 3 horas.

40 La elección de la temperatura de densificación-sinterización, así como la duración de la etapa de sinterización, estará condicionada por la porosidad final media global deseada del material y, de preferencia, se elegirá una temperatura de sinterización de 1200°C que se mantendrá durante un periodo de 3 horas.

45 Se ha visto que se prefiere comprimir y sinterizar todas las capas de una sola pieza, pero cuando cada capa está constituida por un material diferente y/o de una granulometría diferente, cada una de estas capas presenta igualmente temperaturas y/o duraciones de sinterización y/o etapas de sinterización diferentes. El experto en la materia podría determinar fácilmente entonces las temperaturas, duraciones y etapas de sinterización para el conjunto de capas mediante varios ensayos previos.

50 Se procede a continuación, en la etapa siguiente del procedimiento de preparación de una celda de pila de combustible según la invención, a la funcionalización del soporte poroso metálico para que cumpla su papel de reformación interna directa.

55 Para ello, se puede suministrar eventualmente al soporte metálico poroso una “barrera de protección” del ánodo frente a compuestos sulfurados tales como sulfuro de hidrógeno (resistencia al azufre) y oxígeno (resistencia al oxígeno).

60 Con el fin de proteger al ánodo de los compuestos sulfurados tales como el sulfuro de hidrógeno contenido en el gas de alimentación, o del oxígeno cuando se expone al aire el ánodo, puede asociarse con el soporte metálico poroso una capa de metal poroso, por ejemplo, una capa de níquel, cobre, manganeso, cobalto, hierro o una de sus aleaciones.

65 Para hacer esto, esta capa puede realizarse directamente en la fabricación del soporte metálico mediante los dos procedimientos aludidos anteriormente. Basta en el caso del pensado con disponer como primera capa una mezcla compuesta por polvo de metal, por ejemplo de níquel, porógenos y ligantes, y añadir después las capas constitutivas del soporte metálico poroso que presentan o no un gradiente de porosidades.

En el caso de la colada de bandas ensambladas por termoprensado o laminación, basta con disponer una banda

suplementaria que contenga un metal tal como níquel y porógenos antes del ensamblaje. La sinterización bajo atmósfera neutra irá a consolidar mecánicamente la estructura completa.

5 La funcionalización comprende en todos los casos una etapa consistente en suministrar al soporte metálico poroso una función catalítica para la reformación interna directa "RID". Esta función catalítica está asegurada por un catalizador, tal como un catalizador de reformación con vapor o vaporeformación, repartido por el soporte metálico poroso. Este catalizador puede estar soportado o impregnado sobre un soporte sólido. Es un ejemplo no limitante de dicho catalizador un catalizador de vaporeformación tal como un metal noble que impregna cerina gadoliniada. La descripción siguiente de la preparación del soporte metálico poroso provisto de un catalizador se efectúa más bien
10 considerando que este catalizador es cerina dopada con gadolinio impregnada con un metal noble, pero el experto en la materia podrá transponer y adaptar fácilmente este procedimiento a otros catalizadores, estén o no soportados.

15 La cerina dopada con gadolinio ("CGO") impregnada con un metal noble tal como el platino es conocida por asegurar la catálisis de reacciones de reformación y por presentar una resistencia aumentada al sulfuro de hidrógeno.

La adición de cerina dopada impregnada con un metal noble (CGO/metal noble) al soporte metálico poroso puede realizarse de diferentes maneras:

20 - Se puede introducir un polvo de CGO/metal noble en las formulaciones de compresión o colada en bandas. Se puede variar eventualmente así la concentración de catalizador en el volumen de soporte poroso.

- Se puede introducir el catalizador en el soporte metálico en forma de una solución o una suspensión que contiene dicho catalizador [22, 23] mediante impregnaciones sucesivas del soporte metálico poroso previamente sinterizado.

25 - Se puede realizar eventualmente entonces un gradiente de concentración de CGO/metal noble efectuando una serie de impregnaciones diferentes según las zonas para enriquecer o empobrecer.

30 Un tratamiento térmico posterior va a convertir el precursor organometálico en metal tal como platino.

Una vez preparado el soporte metálico poroso que comprende un catalizador, se termina la fabricación de la celda de pila de combustible según la invención depositando sobre el soporte metálico poroso inicialmente elaborado y después sinterizado como se ha descrito anteriormente el ánodo (2) y después el electrolito (3) y después el cátodo (1).

35 En el marco de una celda de soporte metálico, el electrolito es generalmente una capa de un grosor de 5 a 30 μm , de preferencia de 5 a 20 μm , por ejemplo del orden de 10 μm .

40 El ánodo y el cátodo son generalmente capas de un grosor comprendido entre 30 y 60 μm , por ejemplo del orden de 40 μm .

Las capas de la celda generalmente se sinterizan entonces sucesivamente o en una sola etapa, según la naturaleza de los materiales y su temperatura de sinterización respectiva.

45 Las figuras 5, 6 y 7 presentan celdas de pila de combustible según la invención que comprenden un soporte metálico poroso (4) con poros (5) definidos en una matriz metálica (6).

50 El soporte representado en la figura 5 es un soporte generalmente plano con una primera superficie principal plana (7) y una segunda superficie principal plana (8), estando estas dos superficies (7, 8) paralelas. Estas dos superficies (7, 8) son generalmente horizontales, siendo entonces la primera superficie principal (7) una superficie inferior y siendo entonces la segunda superficie principal (8) una superficie superior, de preferencia la distancia entre las dos superficies principales (7, 8) es de 400 a 500 μm , como se muestra a modo de ejemplo en la figura 7.

55 Este soporte poroso metálico se infiltra con un polvo constituido por partículas de catalizador (9), de preferencia un catalizador de $\text{Pt/Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$, que se deposita generalmente sobre las paredes de los poros (5). Sobre este soporte poroso se apilan clásicamente una capa de ánodo (2), por ejemplo de cerametal de Ni-8YSZ, y de preferencia de cerametal de Ni-CGO, una capa de electrolito (3), de preferencia basado en circonio estabilizado, y una capa de cátodo (1), de preferencia de LSM.

60 En la figura 6, la celda comprende además una capa de metal, por ejemplo de níquel puro poroso (10), por ejemplo de un grosor de 10 a 20 μm sobre la superficie inferior (7) del soporte metálico poroso.

65 En la figura 7, la celda comprende una capa de níquel poroso (10) y además el catalizador está repartido siguiendo un gradiente longitudinal en el soporte metálico poroso desde la entrada para alimentación de hidrocarburo (11) hasta la salida para evacuación de productos de reformación de estos hidrocarburos (12), en otros términos, entre la

entrada (11) hasta la salida (12) de los gases.

Entre dicha entrada (11) y dicha salida (12), el flujo o corriente de alimentación de hidrocarburo circula por un canal en el exterior de la celda y a lo largo de la primera superficie principal (7), que es en la figura la superficie inferior del soporte poroso (4). Esta corriente de alimentación se enriquece progresivamente en producto de reformación antes de evacuarse por la salida (12) de esta corriente.

Se entiende por gradiente longitudinal que este gradiente se establece generalmente según la dimensión mayor del soporte metálico poroso.

Esta entrada de gas (11) está generalmente situada en un primer extremo (16) del soporte metálico poroso, mientras que la salida de gases (12) está generalmente situada en el otro o un segundo extremo (17) del soporte metálico poroso.

En la figura 7, el soporte metálico poroso está así dividido en tres zonas sucesivas (13, 14, 15) de volúmenes prácticamente iguales en el sentido de su mayor dimensión, a saber de su longitud (en el caso de un soporte rectangular) o de su radio (en el caso de un soporte circular).

La celda se divide en 3 zonas desde la entrada de gases en dirección de la evacuación (por ejemplo, de uno de los bordes o extremos (16) de la celda hasta el otro borde o extremo (17) en el caso de una celda rectangular). En la segunda y tercera zonas (14, 15), la cantidad de catalizador se divide entre dos con relación a la zona precedente.

La celda representada en la figura 7, en caso de que el ánodo (2) sea un cerametal de Ni-CGO, puede considerarse como una celda que da generalmente los mejores resultados para una mejor resistencia a los ciclos "rédox", una mayor resistencia al azufre y una optimización de la cantidad de catalizadores utilizados.

La figura 8 representa un organigrama que describe las diferentes vías de elaboración de soporte metálico poroso "funcionalizado".

Es importante observar que el organigrama de la figura 8 solo constituye un modo de realización, dado a modo de ejemplo, del procedimiento de fabricación de la celda que presenta la arquitectura según la invención.

Son posibles otros modos de realización de este procedimiento.

Por ejemplo, se podría considerar sinterizar el soporte poroso metálico y las capas de la celda directamente ensambladas en una sola etapa. En este modo de realización, el soporte metálico podría impregnarse a continuación directamente con el catalizador, tal como un catalizador de vaporeformación (CGO/Pt, por ejemplo).

La "SOFC" que comprende una celda según la invención encuentra particularmente aplicación en el campo de la microgeneración. Se podrá utilizar, por ejemplo, esta arquitectura de celda en una pila alimentada por gas natural de ciudad e integrada en una caldera individual para la producción simultánea de electricidad y calor.

Una "SOFC" que comprende una celda según la invención puede funcionar igualmente alimentada por biogás, procedente por ejemplo del tratamiento de desechos de vertederos o de estaciones de depuración, o por gas procedente del tratamiento de diversos efluentes, por ejemplo de efluentes de papelería o lácteos.

Referencias

[1] N. Christiansen et al., "Solid Oxide Fuel Cell Research and Development at Topsoe Fuel Cell A/S and Risø/DTU", 8th European Fuel Cell Forum 2008, Lucerne, Suiza, 30 de junio a 4 de julio de 2008, artículo B0201.

[2] P. Attryde, A. Baker, S. Baron, A. Blake, N.P. Brandon, D. Corcoran, D. Cumming, A. Duckett, K. El-Koury, D. Haigh, M. Harrington, C. Kidd, R. Leah, G. Lewis, "Stacks and system based around metal supported SOFCs operating at 500-600°C", en: "Proceedings of SOFC IX, the Electrochemical Soc.", Quebec, Canadá (2005), vol. 1, pág. 113-122.

[3] Y.B. Matus, L.C. De Jonghe, C.P. Jacobson, S.J. Visco, "Metal-supported solid oxide fuel cell membranes for rapid thermal cycling", Solid State Ionics, 176, 2005, pág. 443-449.

[4] M.C. Tucker, G.Y. Lau, C.P. Jacobson, L.C. De Jonghe, S.J. Visco, "Metal supported SOFCs", en: "Proceedings of SOFC X, ECS transaction", Nara, Japón (2007), vol. 7(1), pág. 279-284.

[5] M.C. Tucker, G.Y. Lau, C.P. Jacobson, L.C. De Jonghe, S.J. Visco, "Stability and robustness of metal-supported SOFCs", J. Power Sources, 175, 2008, pág. 447-451.

[6] S.C. Tsang, J.B. Claridge, M.L.H. Green, "Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas",

Catalysis Today, 23, 1995, pág. 3-5.

[7] K. Ahmed, K. Foger, "Kinetics of internal steam reforming of methane on Ni/YSZ based anodes for solid oxide fuel cells", Catalysis Today, 63 (2000) 479-487.

5 [8] M. Krumpelt, T.R. Krause, J.D. Carter, J.P. Kopasz y S. Ahmed, "Fuel processing for fuel cell systems in transportation and portable power applications", Catalysis Today, 77, 2002, pág. 3-16.

10 [9] Y. Lu, J. Chen, Y. Liu, Q. Xue and M. He, "Highly sulphur-tolerant Pt/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} catalyst for steam reforming of liquid hydrocarbons in fuel cell applications", Journal of catalysis, 254, 2008, 39-48.

[10] US-A-6.051.329.

15 [11] Y. Matsuzaki e I. Yasuda, "The poisoning effect of sulfur-containing impurity gas on a SOFC anode: Part I. Dependence on temperature, time and impurity concentration", Solids State Ionics, 132, 2000, pág. 261-269.

[12] J. Mougín, S. Ravel, E. de Vito y M. Petitjean, "Influence of fuel contaminants on SOFC operation: effect on performance and degradation mechanisms", en: "Proceedings of SOFC X, ECS transaction", Nara, Japón (2007), vol. 7(1), pág. 459-468.

20 [13] J. Laurencin, F. Lefebvre-Joud et G. Delette, "Impact of cell design and operating conditions on the performances of SOFC fuelled with methane", J. Power Sources, 177, 2008, pág. 355-368.

[14] patente de Estados Unidos nº US 5.496.655.

25 [15] documento US-A1-2005/0170234.

[16] documento US-A1-2007/0015015.

30 [17] J. Laurencin, G. Delette, F. Lefebvre-Joud y M. Dupeux, "A numerical tool to estimate SOFC mechanical degradation: case of the planar cell configuration", J. Euro. Ceram. Soc., 28, 2008, pág.1857-1869.

[18] "Preparation of Porosity-Graded SOFC Anode Substrates", Fuel Cells, Volume 6, nº 2, abril de 2006, páginas: 113-116, P. Holtappels, C. Sorof, M. C. Verbraeken, S. Rambert, U. Vogt.

35 [19] "Dry Powder Deposition and Compaction for Functionally Graded Ceramics", Journal of the American Ceramic Society, volumen 89, nº 11, noviembre de 2006, páginas: 3406-3412, Zachary N. Wing, John W. Halloran.

40 [20] "Tape Casting of Al₂O₃/ZrO₂ Laminated Composites", Journal of the American Ceramic Society, volumen 69, nº 8, agosto de 1986, páginas: C-191-C-192, Philippe Boch, Thierry Chartier, Muriel Huttepain.

[21] "Processing of Tape-Cast Laminates Prepared from Fine Alumina/Zirconia Powders", Journal of the American Ceramic Society, volumen 77, nº 8, agosto de 1994, páginas: 2145-2153, Kevin P. Plucknett, Carlos H. Cáceres, Christopher Hughes, David S. Wilkinson.

45 [22] "Direct Formation of Crystalline Gadolinium-Doped Ceria Powder via Polymerized Precursor Solution", Journal of the American Ceramic Society, volumen 85, nº 7, julio de 2002, páginas: 1750-1752, Shuqiang Wang, Kunihiro Maeda, Masanobu Awano.

50 [23] documento EP-A1-1920833

REIVINDICACIONES

1. Celda de pila de combustible a alta temperatura "SOFC" de reformación interna de hidrocarburos, en la que dicha celda es una celda de soporte metálico que comprende:
- 5 - un soporte metálico poroso (4) que comprende poros (5) que presentan paredes, incluyendo dicho soporte poroso (4) una primera superficie principal (7) y una segunda superficie principal (8),
- 10 - un ánodo (2) adyacente a dicha segunda superficie principal (8),
- un electrolito (3) adyacente a dicho ánodo (2), y
- un cátodo (1) adyacente a dicho electrolito (3);
- 15 estando depositado un catalizador (9) de reformación de al menos un hidrocarburo sobre las paredes de los poros (5) del soporte metálico poroso, y reduciéndose la cantidad y concentración de catalizador (9) en el soporte metálico poroso (4) en la dirección de la primera superficie principal (7) en el mismo sentido que el sentido de flujo de una corriente de alimentación de hidrocarburos a lo largo de dicha primera superficie principal (7) en el exterior de la celda.
- 20 2. Celda de pila de combustible según la reivindicación 1, en la que la primera superficie principal (7) y la segunda superficie principal (8) son superficies planas y paralelas; de preferencia la primera superficie principal (7) es una superficie inferior y la segunda superficie principal (8) es una superficie superior, y el ánodo (2), electrolito (3) y cátodo (1) se apilan sucesivamente sobre la segunda superficie principal (8) del soporte metálico poroso (4).
- 25 3. Celda de pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la porosidad del soporte metálico poroso (4) es de 20 a 70%, por ejemplo de 40%.
- 30 4. Celda de pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el diámetro medio de los poros del soporte metálico poroso (4) es de 1 a 50 μm , de preferencia de 5 a 15 μm , por ejemplo de 6 μm .
5. Celda de pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la distancia entre la primera superficie principal (7) y la segunda superficie principal (8) del soporte metálico poroso es de 200 a 1000 μm , de preferencia de 400 a 500 μm .
- 35 6. Celda de pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la cantidad de catalizador es de 0,1 a 5% en masa con respecto a la masa del soporte metálico poroso.
- 40 7. Celda de pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el catalizador es un catalizador de vaporeformación; de preferencia el catalizador se elige entre los metales de transición tales como níquel, cobalto, cobre, cromo, hierro; los metales nobles o preciosos tales como rutenio, platino, rodio, plata, iridio y paladio y sus mezclas.
- 45 8. Celda de pila de combustible según la reivindicación 7, en la que el catalizador está soportado o impregnado sobre un soporte sólido; de preferencia el soporte sólido del catalizador se elige entre los óxidos de metales eventualmente dopados tales como alúmina, cromita de lantano dopada con estroncio y cerina, eventualmente dopada con gadolinio, samario o itrio; con más preferencia el catalizador es un metal noble tal como platino soportado por cerina dopada con gadolinio ("CGO").
- 50 9. Celda de pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el catalizador se presenta en forma de partículas.
- 55 10. Celda de pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la cantidad o concentración de catalizador se reduce de manera continua o por decrementos en el soporte metálico poroso (4) desde un primer extremo (16) de este, donde se sitúa una entrada (11) para la corriente de alimentación de dicho hidrocarburo, hasta un segundo extremo (17) de este, donde se sitúa una salida (12) para la evacuación de una corriente de al menos un producto de reformación.
- 60 11. Celda según la reivindicación 10, en la que el soporte metálico poroso está dividido en n zonas sucesivas (13, 14, 15) desde dicho primer extremo (16) hasta dicho segundo extremo (17), estando la cantidad de catalizador reducida cada vez, de preferencia dividida entre un número entero, de una zona a la siguiente.
- 65 12. Celda según la reivindicación 11, en la que el soporte metálico poroso está dividido en una primera (13), segunda (14) y tercera (15) zonas sucesivas, de preferencia de igual volumen desde dicho primer extremo (16) hasta dicho segundo extremo (17), siendo la cantidad de catalizador de dicha segunda zona (14), o respectivamente

tercera zona (15), la mitad de la cantidad de catalizador en dicha primera zona (13), o respectivamente segunda zona (14).

- 5 13. Celda de pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la porosidad del soporte metálico poroso (4) se reduce desde la primera superficie principal (7) hasta la segunda superficie principal (8), y el soporte puede comprender entonces desde la primera superficie principal (7) hasta la segunda superficie principal (8) al menos una capa de alta porosidad en contacto con la primera superficie principal (7) y una capa de baja porosidad en contacto con la segunda superficie principal.
- 10 14. Celda de pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además una capa porosa (10) de un metal elegido entre níquel, cobre, manganeso, cobalto, hierro y sus aleaciones, depositada sobre la primera superficie principal (7).
- 15 15. Celda de pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el soporte metálico poroso (4) es un metal o aleación elegido entre hierro, aleaciones basadas en hierro, cromo, aleaciones basadas en cromo, aleaciones de hierro-cromo, aceros inoxidable, níquel, aleaciones basada en níquel, aleaciones de níquel-cromo, aleaciones que contienen cobalto, aleaciones que contienen manganeso, aluminio y aleaciones que contienen aluminio.
- 20 16. Celda de pila de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el ánodo es un cerametal de níquel y circonio estabilizado con óxido de itrio (YSZ) o un cerametal de níquel y cerina estabilizado dopada con óxido de escandio, iterbio o gadolinio (CGO).

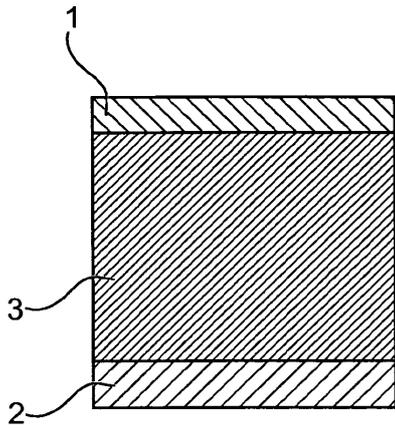


FIG.1

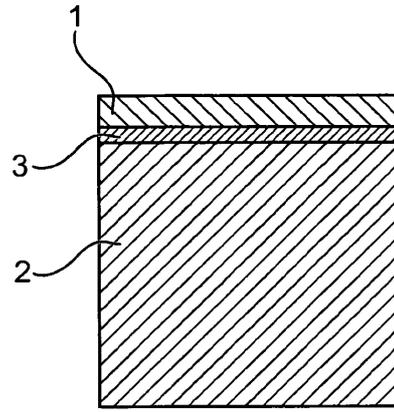


FIG.2

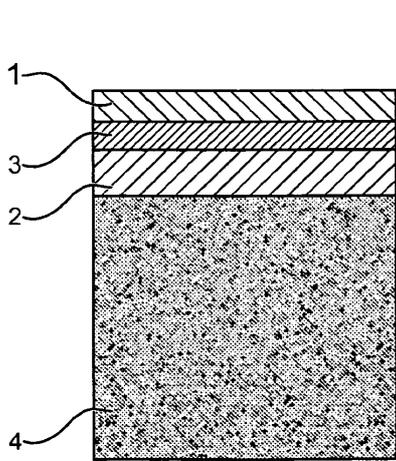


FIG.3A

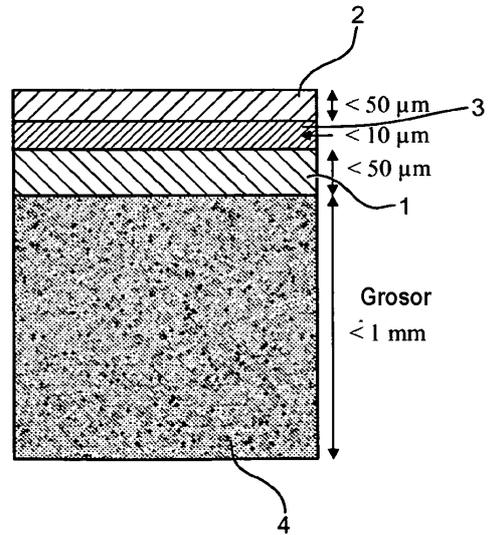


FIG.3B

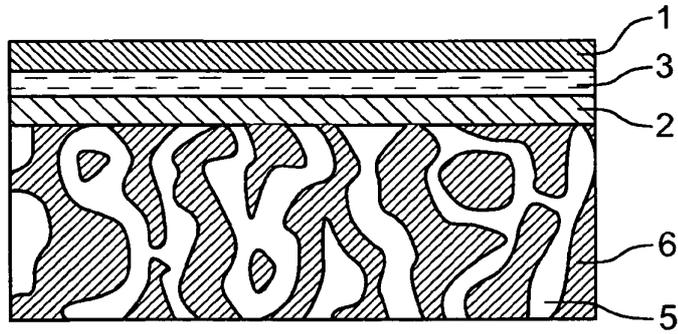


FIG.4

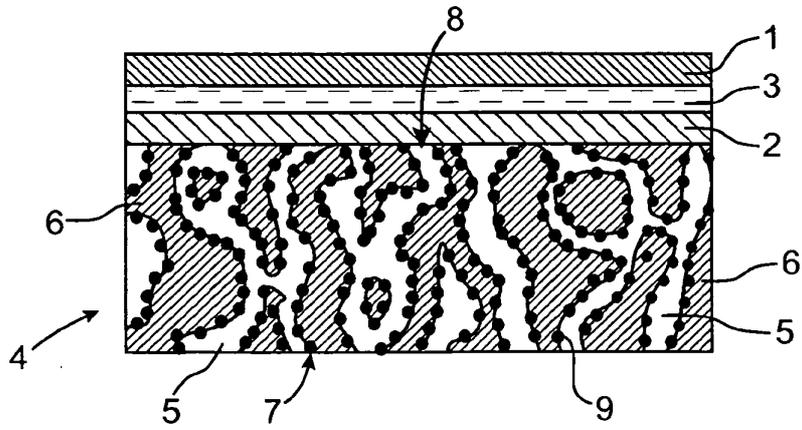


FIG.5

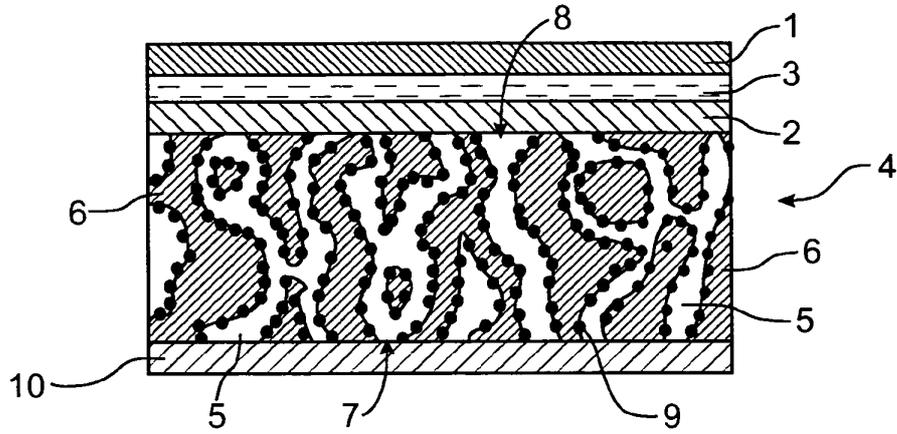


FIG.6

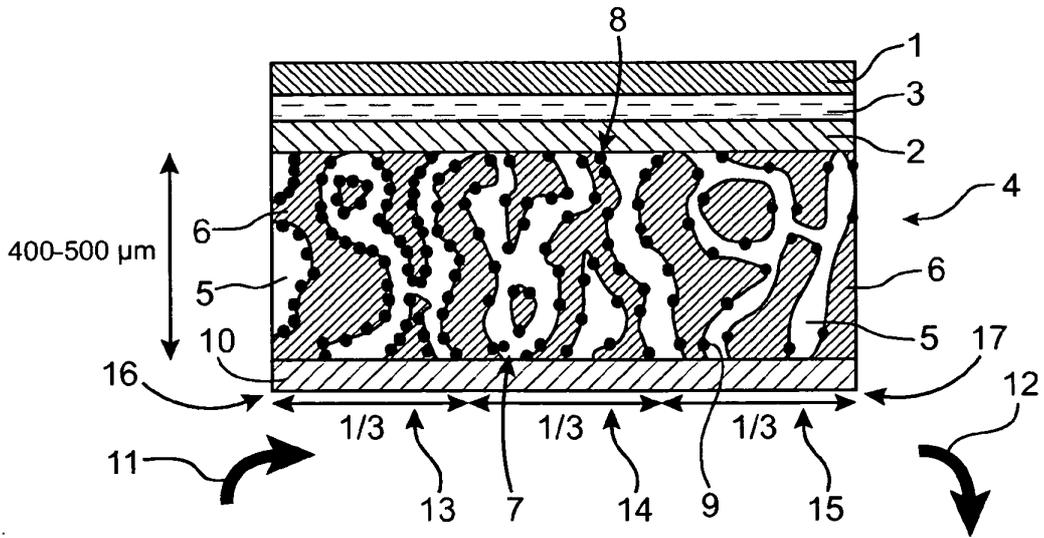


FIG.7

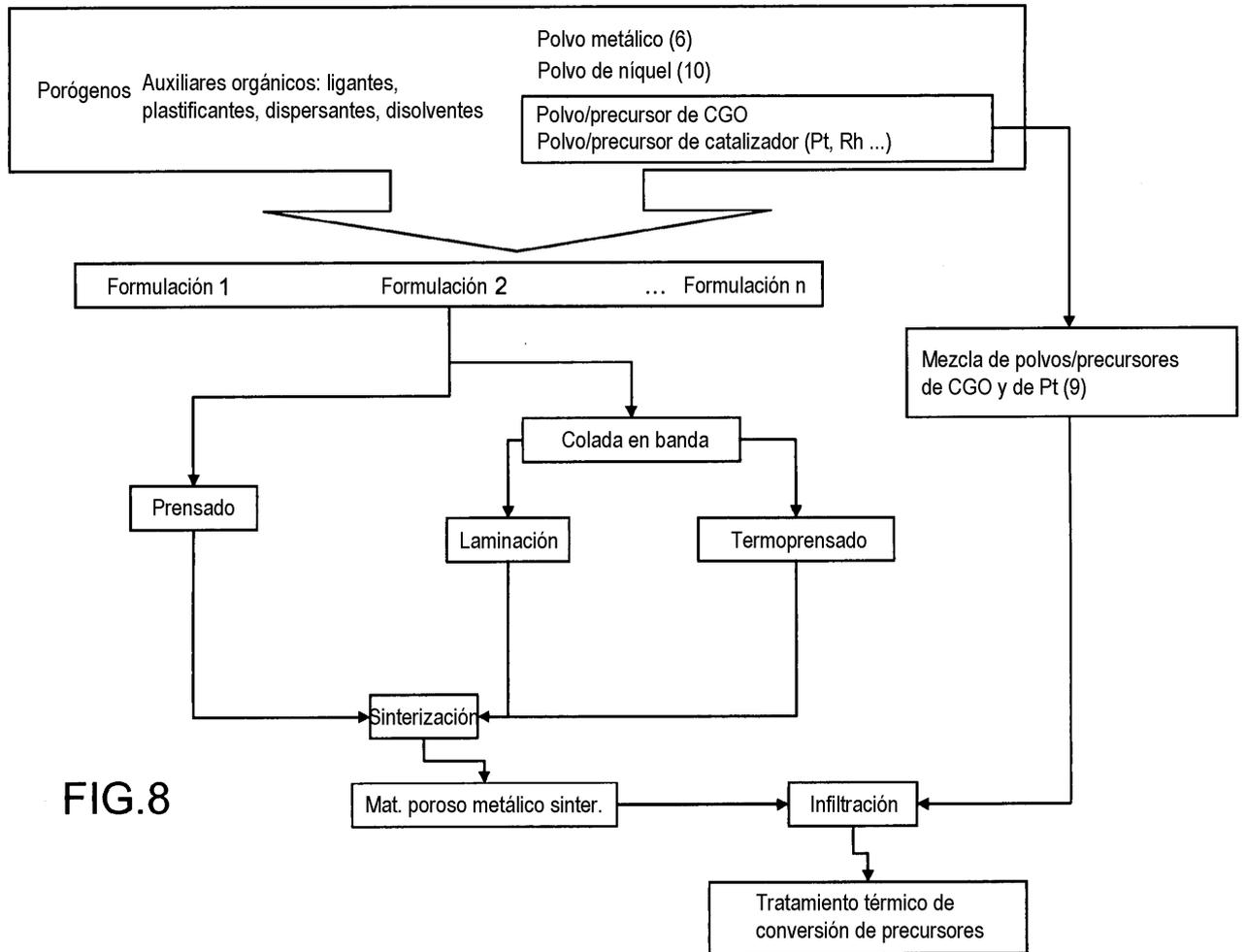


FIG.8