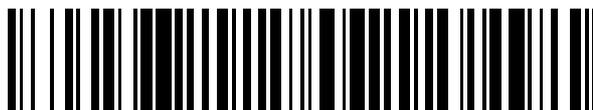


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 806**

51 Int. Cl.:

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 8/24 (2006.01)

C25B 9/10 (2006.01)

C25B 1/04 (2006.01)

H01M 8/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2010 E 10700020 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2013 EP 2373833**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un electrolizador de alta temperatura o de una pila de combustible de alta temperatura que comprende un apilamiento de celdas elementales**

30 Prioridad:

07.01.2009 FR 0950071

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

05.09.2013

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:

**BAFFIE, THIERRY y
CIGNA, JULIEN**

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 421 806 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

Procedimiento de fabricación de un electrolizador de alta temperatura o de una pila de combustible de alta temperatura que comprende un apilamiento de celdas elementales

5

Campo técnico

La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un electrolizador de alta temperatura ("EHT" o "HTE", es decir, "High-Temperature Electrolyzer" en inglés) o de una pila de combustible de alta temperatura ("SOFC" o "Solid Oxide Fuel Cell" en inglés) que comprende un apilamiento de celdas elementales.

10

El campo técnico de la invención puede definirse así de manera general como aquel de los electrolizadores de alta temperatura y las pilas de combustible de alta temperatura, y más precisamente, como aquel de los electrolizadores de alta temperatura y las pilas de combustible de alta temperatura que comprenden un apilamiento de celdas elementales.

15

Estado de la técnica anterior

En los electrolizadores de alta temperatura, se realiza la electrólisis de agua a alta temperatura a partir de agua vaporizada. La función de un electrolizador de alta temperatura es transformar el vapor de agua en hidrógeno y oxígeno según la reacción siguiente: $2 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$.

20

Esta reacción se realiza por vía electroquímica en las celdas del electrolizador.

Cada celda elemental está constituida, como se muestra en la figura 1, por dos electrodos, a saber un ánodo (1) y un cátodo (2), que emparedan un electrolito sólido generalmente en forma de membrana (3).

25

Los dos electrodos (1, 2) son conductores electrónicos y el electrolito (3) es un conductor iónico.

Las reacciones electroquímicas se dan en la interfase entre cada uno de los conductores electrónicos y el conductor iónico.

30

En el cátodo (2), la semirreacción es la siguiente: $2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2 + 2 \text{O}^{2-}$;

y en el ánodo (1), la semirreacción es la siguiente: $2 \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{e}^-$.

35

El electrolito (3) dispuesto entre los dos electrodos es el lugar de migración de los iones de O^{2-} (4) bajo el efecto del campo eléctrico creado por la diferencia de potencial impuesta entre el ánodo (1) y el cátodo (2).

Un reactor elemental, representado en la figura 2, está constituido por una celda elemental (5) tal como se describe anteriormente, con un ánodo (1), un electrolito (3) y un cátodo (2) y dos conectores monopolares, o más exactamente dos semiinterconectores (6, 7), que aseguran las funciones eléctrica, hidráulica y térmica. Este reactor elemental se llama módulo.

40

Para aumentar los caudales de hidrógeno y oxígeno producidos, y como se muestra en la figura 3, se apilan varios módulos elementales (8), separándose entonces las celdas (5) mediante interconectores o placas de interconexión bipolares (9).

45

El conjunto de módulos (8) está colocado entre dos placas de interconexión superior (10) e inferior (11) que son portadoras de alimentaciones eléctricas y alimentaciones de gas (12). Se habla entonces de apilamiento o "superposición" (figura 3).

50

Existen dos conceptos, configuraciones o arquitecturas para los apilamientos o "superposiciones":

- las superposiciones tubulares, en las que las celdas son tubos, y

55

- las superposiciones planas, en las que las celdas se fabrican en forma de placas como en la figura 3.

En la arquitectura plana, las celdas e interconectores están en contacto en numerosos puntos. La fabricación del apilamiento o superposición está sometida a tolerancias finas en cuanto a la planaridad de las celdas con el fin de evitar las presiones de contacto demasiado elevadas y una distribución heterogénea de las tensiones, que pueden conducir a la fisuración de las celdas.

60

Las juntas de estanqueidad en un apilamiento o superposición tienen como objeto impedir una fuga de hidrógeno del cátodo hacia los ánodos vecinos, impedir una fuga de oxígeno del ánodo hacia los cátodos vecinos, impedir una fuga de hidrógeno hacia el exterior del apilamiento o superposición y por último limitar las fugas de vapor de agua de

65

los cátodos hacia los ánodos.

5 En el marco del desarrollo del apilamiento para electrólisis a alta temperatura ("EHT"), y como se muestra en la figura 4, se realizan así juntas estancas al gas (13) entre las celdas de electrólisis planas (5), constituidas cada una por una tricapa cerámica de ánodo/electrolito/cátodo, y los interconectores o placas de interconexión metálicas (9).

Ha de observarse que las dimensiones en μm dadas en la figura 4 solo se dan a modo de ejemplos.

10 Más precisamente, se realiza una junta por una parte entre la superficie inferior de cada celda (5) y el semiinterconector superior (14) de la placa de interconexión situada por debajo de la celda, y por otra parte entre la superficie superior de cada celda y el semiinterconector inferior (15) de la placa de interconexión situada por encima de la celda (5).

15 Estas juntas (13) deben presentar generalmente un caudal de fuga de aire inferior a 10^{-3} Nml/min/mm a entre 700 y 900°C bajo un diferencial de presión de 2 a 50 kPa.

20 Además de esta función de estanqueidad, la junta puede, en ciertos casos, tener funciones secundarias de ensamblaje y conducción eléctrica. Para ciertas arquitecturas de apilamientos, puede disponerse una pieza de cerámica, llamada soporte de celda, entre las celdas y los interconectores; y las juntas estancas al gas son entonces igualmente necesarias con esta pieza de soporte de celda.

25 Se estudian actualmente varias soluciones de estanqueidad, a saber: los cementos o adhesivos cerámicos, las juntas de vidrios o vitrocerámicas, las juntas metálicas por compresión, las juntas de mica por compresión, las juntas soldadas y soluciones mixtas que recurren a varias de estas técnicas.

Estas juntas deben permitir asegurar las estanqueidades entre la cámara catódica y el exterior, entre la cámara anódica y el exterior y entre las dos cámaras, y evitar así las fugas de gas entre las dos cámaras y hacia el exterior.

30 Las estanqueidades por soldadura se realizan en general entre materiales densos que son, por una parte el electrolito (3), por ejemplo de circonio itriado, y por otra parte los interconectores (9, 14, 15) o los soportes de celda.

35 En el caso de las celdas de pilas de combustible de alta temperatura "SOFC" en las que el soporte está formado por el electrolito y que se denominan así células de soporte electrolítico ("ESC" o "Electrolyte-Supported Cell" en inglés), los electrodos son de menores dimensiones que el electrolito para que las juntas soldadas realizadas en la periferia no estén en contacto con los electrodos.

40 Igualmente, en la industria, para las celdas "SOFC" de soporte anódico ("ASC" o "Anode-Supported Cell" en inglés), las dimensiones del cátodo son las reducidas para poder soldar el interconector con el electrolito, puesto que interconector y electrolito están ambos constituidos por materiales densos. Por tanto, existe entonces un claro inconveniente ligado a la pérdida de superficie de los electrodos.

45 Efectivamente, los electrodos, ánodo y cátodo, son de materiales porosos que presentan una porosidad generalmente del orden de 30-50% en volumen, y la soldadura de dichos materiales porosos presenta numerosas dificultades y numerosos inconvenientes.

Aunque ciertas solicitudes de patente, por ejemplo las solicitudes WO-A1-2006/086037, WO-A2-2006/127045 y WO-A2-2007/062117, mencionan la posibilidad de soldar electrodos porosos, no se ha hecho a nivel de grano ninguna demostración de la viabilidad de dicho procedimiento sin la degradación de los electrodos.

50 Más precisamente, si se intenta realizar una junta soldada entre estos electrodos porosos y los interconectores para asegurar la estanqueidad en el sentido del grosor de los electrodos, la aleación de soldadura se infiltra por efecto capilar en los poros a grandes distancias, pudiendo alcanzar lateralmente, por ejemplo, varios mm, lo que reduce su superficie electroquímicamente activa y disminuye así su rendimiento.

55 Al disminuir la temperatura de soldadura de forma que se vuelva viscosa la aleación, se puede llegar a controlar su infiltración en los electrodos.

60 Pero, para un apilamiento o superposición, esto requiere una homogeneidad de temperatura perfecta en el conjunto de apilamiento o superposición, lo que es industrialmente muy difícil de dominar.

Hoy en día, el grosor de los electrodos porosos se define en $\pm 10 \mu\text{m}$ por los suministradores y la cota nominal es susceptible de evolucionar o de modificarse.

65 Ante estos riesgos, y a pesar de los problemas aludidos anteriormente, se ha elegido por tanto realizar las estanqueidades interconector/celda con electrodos porosos. Esta orientación permite una simplificación notable de la especificación geométrica de las celdas.

Sin embargo, para controlar bien la cadena de cotas de un apilamiento o superposición de electrolisis y mantener así todos los contactos eléctricos entre los interconectores y los electrodos, debe crearse un engrosamiento limitado, incluso ningún engrosamiento, por las juntas soldadas en la interfase de interconector/celda.

5 Si es inevitable un engrosamiento, este requiere o bien dominar perfectamente un grosor constante de las juntas soldadas para cada celda, o bien añadir cuñas de grosor, también llamadas espaciadores, o bien también mecanizar o embutir los interconectores con precisión extrema de sus tolerancias geométricas.

10 La primera solución no está en absoluto dominada, mientras que la segunda y tercera soluciones complican el procedimiento de fabricación y deben evitarse.

El documento US-A-5.629.103 describe una pila de combustible de alta temperatura SOFC y su procedimiento de preparación.

15 Más precisamente, el procedimiento permite la preparación de una estructura multicapa constituida por una capa de electrolito provista sobre sus dos caras de una capa de electrodo (respectivamente ánodo y cátodo), para una SOFC de estructura plana.

20 Se aplica una capa intermedia de cerámica que está constituida por un material conductor electrónico e iónico sobre al menos una superficie lisa de la capa de electrolito.

Se aplica la capa de ánodo o la capa de cátodo sobre esta capa intermedia. A continuación se fritan la capa intermedia y la capa de electrodo.

25 En la figura 2, se representa una SOFC con un ánodo AN, un cátodo KA y un electrolito E y las capas intermedias ZS y ZS'. En los bordes de la capa de electrolito E que forman la región de ensamblaje FB, las capas intermedias ZS y ZS' pueden ser discontinuas, de modo que no estén ligadas a las regiones internas de las capas intermedias ZS y ZS'. No se aplica material de electrodo a esta región de ensamblaje FB discontinua de las capas intermedias ZS y ZS', puesto que sirve para recibir la soldadura L.

En este documento, el ensamblaje entre las capas de transporte de gas GTS y las capas intermedias (y no el electrolito) se realiza mediante soldadura en una zona de ensamblaje FB situada al borde de las celdas.

35 Se puede considerar que las capas intermedias se calan y reciben la soldadura en una zona FB delimitada por las calas, recubriendo esta zona el electrolito E.

El procedimiento según la invención se distingue fundamentalmente del de este documento en que emplea electrodos calados y no una capa intermedia calada.

40 Existe por tanto, a la vista de lo precedente, la necesidad de un procedimiento de fabricación de un electrolizador de alta temperatura o de una pila de combustible de alta temperatura que comprenda un apilamiento vertical de celdas planas elementales separadas por placas de interconexión, realizando juntas soldadas estancas al gas el ensamblaje de las celdas y las placas de interconexión, en el que dichas juntas se realicen entre los interconectores y los electrodos porosos y en el que la infiltración de la composición de soldadura en los electrodos porosos se controle perfectamente, en todas las direcciones y especialmente la lateral, de forma que se asegure un ensamblaje mecánicamente sólido del conjunto de apilamiento o "superposición" y que no disminuya la superficie electroquímicamente activa de los electrodos.

50 Existe también la necesidad de un procedimiento tal que permita controlar perfectamente de manera sencilla y fiable la cadena de cotas del apilamiento, tal como su grosor total, para mantener así todos los contactos eléctricos entre las placas de interconexión y los electrodos.

55 Existe particularmente la necesidad de un procedimiento que permita fabricar apilamientos en los que las juntas soldadas no presenten ningún engrosamiento, en otras palabras, en los que la parte superior o inferior de estas juntas quede en el plano de los electrodos, que es también el de la placa de interconexión (o de soporte cerámico) para ensamblar.

60 Existe igualmente la necesidad de un procedimiento tal que sea sencillo, fiable, solo incluya un número limitado de etapas y que evite recurrir a etapas complejas, difíciles de dominar o costosas.

65 El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de fabricación de un electrolizador de alta temperatura que comprenda un apilamiento vertical de n celdas planas elementales alternadas con n+1 placas de interconexión, estando constituida cada una de las celdas elementales por un ánodo y un cátodo porosos planos respectivamente dispuestos sobre cada una de las caras de un electrolito denso plano, y estando previstas juntas en los puntos de contacto entre las celdas elementales y las placas de interconexión que respondan a las necesidades

enumeradas anteriormente.

El objeto de la presente invención es, además, proporcionar un procedimiento tal que no presente los inconvenientes, limitaciones, fallos y desventajas de los procedimientos de la técnica anterior y que resuelva los problemas de los procedimientos de la técnica anterior.

Exposición de la invención

Se alcanzan este objeto y también otros de acuerdo con la invención, mediante un procedimiento de fabricación de un electrolizador de alta temperatura "EHT" o de una pila de combustible "SOFC" que comprenda un apilamiento vertical de n celdas planas elementales alternadas con $n+1$ placas de interconexión, estando constituida cada una de las celdas elementales por un ánodo y un cátodo porosos planos respectivamente dispuestos sobre cada una de las caras de un electrolito denso plano, y estando previstas juntas soldadas en los puntos de contacto entre las celdas elementales y las placas de interconexión, procedimiento en que se realizan en las etapas sucesivas siguientes:

a) se prepara respectivamente un ánodo calado y un cátodo calado sobre cada una de las caras del electrolito, de forma que se dejen las primeras zonas de superficie de cada una de las caras del electrolito correspondientes a las calas no cubiertas por el ánodo o el cátodo, delimitando estas primeras zonas no cubiertas una o varias segundas zonas de superficie de cada una de las caras del electrolito cubiertas por el ánodo o el cátodo en las localizaciones previstas de las juntas soldadas, mediante lo cual se obtiene una celda elemental que comprende un ánodo y un cátodo calados, cada uno de un grosor;

b) se deposita una capa de composición de soldadura sobre las superficies del ánodo y el cátodo correspondientes a las segundas zonas, siendo la cantidad de composición de soldadura tal que, en estado fundido, rellene toda la porosidad del grosor del ánodo o del cátodo hasta la superficie del electrolito en las segundas zonas, sin que sobrepase la superficie del ánodo o del cátodo por un grosor de más de un 20% del grosor del ánodo o del cátodo, mediante lo cual se obtiene una celda elemental provista de una composición de soldadura;

c) se repiten n veces las etapas a) y b);

d) se apilan verticalmente de forma sucesiva una placa de interconexión y después una celda;

e) se repite la etapa d) n veces, y después se apila una última o $(n+1)$ -ésima placa de interconexión;

f) se calienta el apilamiento formado por las celdas elementales provistas de la composición de soldadura y las placas de interconexión a una temperatura de soldadura suficiente para fundir la composición de soldadura, mediante lo cual la composición de soldadura rellena toda la porosidad en el grosor del ánodo o del cátodo desde su superficie hasta la superficie del electrolito en las segundas zonas, sin que sobrepase la superficie del ánodo o del cátodo por un grosor de más de un 20% del grosor del ánodo o del cátodo;

g) se enfría el apilamiento desde la temperatura de soldadura hasta la temperatura ambiente, mediante lo cual los electrolitos e interconectores se ensamblan por las juntas soldadas.

Ventajosamente, en la etapa b) la cantidad de composición de soldadura es tal que, en estado fundido, no sobrepase la superficie del ánodo o del cátodo; y en la etapa f), la composición de soldadura no sobrepase la superficie del ánodo o del cátodo.

Generalmente, antes de la etapa d) se dispone sobre un soporte una placa terminal inferior de apilamiento y, después de la etapa e), se dispone una placa superior terminal de apilamiento.

Según un primer modo de preparación de electrodos calados, el ánodo y el cátodo calados pueden prepararse depositando selectivamente una capa de una suspensión de material de ánodo, o respectivamente de cátodo, por ejemplo mediante serigrafía mediante una máscara, solamente sobre dichas segundas zonas de cada una de las caras del electrolito, y después fritando dichas capas.

Así, se puede depositar ventajosamente una capa de una suspensión de material de cátodo sobre una cara, de preferencia la cara superior del electrolito, y fritar dicha capa y después se puede depositar una capa de una suspensión de material de ánodo sobre la otra cara, de preferencia la cara inferior del electrolito, y fritar dicha capa.

Según un segundo modo de realización de electrodos calados, el ánodo y el cátodo calados pueden prepararse preparando un ánodo y un cátodo completos no calados, por ejemplo por serigrafía y después frita, y creando a continuación las calas por eliminación de material, por ejemplo por ablación láser o mecanizado.

Ventajosamente, el electrolito, ánodo y cátodo pueden ser discos, de preferencia con un eje central común, de preferencia del mismo diámetro, y dos anillos concéntricos pueden formar las primeras zonas a un lado y otro de un

tercer anillo que forma la segunda zona.

Ventajosamente, la composición de soldadura puede depositarse sobre las segundas zonas por serigrafía mediante una máscara o bien manualmente o con un robot mediante una jeringa y un dispensador neumático.

5 Ventajosamente, el electrolito tiene un grosor de 5 a 200 μm , de preferencia de 50 a 150 μm , de más preferencia de 90 μm .

Generalmente, el electrolito es un material denso que puede presentar una porosidad inferior al 10% en volumen.

10 Ventajosamente, el electrolito puede ser de un material elegido entre cerámicas de óxido dopadas tales como circonio itriado, circonio escandiado y manganita de lantano estronciada dopada con cerio.

Ventajosamente, el ánodo y cátodo pueden tener un grosor de 10 a 70 μm , de preferencia de 40 μm .

15 Ventajosamente, el ánodo y cátodo pueden ser de un material poroso que presenta una porosidad, por ejemplo, de 30 a 50% en volumen.

20 Ventajosamente, el ánodo y cátodo pueden ser independientemente entre sí de un material elegido entre el cerametal óxido de níquel-óxido de cerio gadoliniado (NiO-CGO), manganita de lantano estronciada ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ o LSM), el cerametal NiO-circonio itriado YSZ, los niquelatos ($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, $\text{La}/\text{Nd}_2\text{NiO}_4$), las cromomanganitas (LaCeSrCrMnO), las ferritas ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$), las cobaltitas ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$) y los titanatos ($\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2-\delta}$).

Ventajosamente, la etapa f) o etapa de soldadura puede realizarse con aire.

25 Ventajosamente, el ánodo, cátodo y electrolito tienen superficies planas idénticas, y de preferencia coincidentes, y no hay por tanto ninguna pérdida de superficie activa.

30 Aunque ciertas solicitudes de patente ya mencionadas anteriormente, a saber WO-A1-2006/086037, WO-A2-2006/127045 y WO-A2-2007/062117, mencionan la posibilidad de soldar electrodos porosos, no se ha hecho a nivel de grano ninguna demostración de la viabilidad de dicho procedimiento sin la degradación de los electrodos.

El procedimiento según la invención incluye una sucesión específica de etapas que nunca se ha descrito ni sugerido en la técnica anterior.

35 En la bibliografía, se describe corrientemente desde luego la utilización de un metal, una aleación metálica o una soldadura líquida para infiltrar un material poroso y formar un material compuesto de metal/metal o metal/cerámica de propiedades particulares, especialmente en cuanto a las características eléctricas, mecánicas, térmicas o al peso, etc. Esta operación está seguida a veces por una operación de soldadura del material así formado con un segundo material. Se trata por tanto de un procedimiento que presente el inconveniente de incluir dos etapas.

40 La infiltración de un metal o una aleación metálica líquida en un material poroso o una espuma puede tener también como objeto tapar la porosidad del material poroso de forma que se densifique y/o se vuelva hermético, como se describe en la patente US-B1-6.355.356 pero, en esa patente, la aleación líquida no se utiliza para soldar un tercer componente.

45 La infiltración puede tener también el doble objetivo de rellenar la porosidad de un material poroso o de una espuma metálica o cerámica y de ensamblarlo mecánicamente, en una misma operación, con un tercer material como se da a conocer en la solicitud de patente WO-A2-91/13462 y en la patente US-B2-6.490.146. En estos documentos, no se menciona ni investiga ninguna función de estanqueidad ni se indica ningún procedimiento que pretenda controlar la infiltración del metal líquido e impedirla en ciertas zonas.

50 El procedimiento según la invención responde, entre otras cosas, al conjunto de necesidades enumeradas anteriormente, no presenta los inconvenientes de los procedimientos de la técnica anterior y aporta una solución a los problemas de los procedimientos de la técnica anterior.

55 Según la invención, la infiltración de soldadura en todas las direcciones se domina o controla perfectamente por una parte mediante el empleo de electrodos calados provistos de calas que delimitan las zonas de electrodo en las que se aplica la composición de soldadura y después de funde, y por otra parte mediante la utilización de una cantidad de composición de soldadura específica, determinada de tal modo que, en estado fundido, rellene toda la porosidad en el grosor del ánodo del cátodo hasta la superficie del electrolito en dichas segundas zonas, sin superar la superficie "libre" del ánodo o del cátodo en estas segundas zonas por una "altura" igual a más de un 20% del grosor del ánodo o del cátodo, y de preferencia sin superar en absoluto la superficie "libre" del ánodo o del cátodo.

65 Al utilizar, de acuerdo con la invención, electrodos calados que presentan calas o aberturas, se domina y controla la infiltración lateral de la composición de soldadura o aleación de soldadura, puesto que estas calas permiten detener

la progresión lateral de la composición de soldadura líquida.

Según la invención, la aleación de soldadura rellena la porosidad de los electrodos según su grosor, que es generalmente de 10 a 70 μm , y alcanza el electrolito sin infiltrarse lateralmente en los electrodos a distancias generalmente superiores a 1000 μm , y además la parte superior o inferior de las juntas queda en el plano de los electrodos, que es también el de las placas de interconexión. Esto se hace posible según la invención utilizando una cantidad determinada de composición de soldadura que es generalmente inferior o igual al volumen de los poros para rellenar en el volumen definido por la superficie de dichas segundas zonas de electrolito, la superficie correspondiente de los electrodos y el grosor del electrodo.

Según la invención, la cantidad de composición de soldadura se calcula por tanto de tal manera que la composición de soldadura líquida alcance la interfase entre el ánodo o el cátodo y el electrolito, teniendo en cuenta la porosidad del ánodo o el cátodo y también de tal manera que solo quede una cantidad de soldadura en superficie cuyo grosor corresponda a un grosor inferior o igual al 20% del grosor de los electrodos (ánodo o cátodo). De preferencia, es deseable que no quede nada de soldadura en la superficie del cátodo o del ánodo, es decir, que la composición de soldadura no sobrepase la superficie del cátodo o del ánodo.

La cantidad de soldadura para añadir se calcula a partir de la densidad de la soldadura y del volumen para infiltrar, definido por las anchuras y grosores mínimos de la segunda o segundas zonas y la porosidad mínima de los electrodos.

Según la invención, al presentar por tanto las juntas solo un engrosamiento limitado, incluso ningún engrosamiento, no es necesario recurrir a operaciones largas y complejas para compensar este engrosamiento y se obtiene fácilmente, y en un número limitado de etapas, un apilamiento que respeta con precisión la cadena de cotas.

El procedimiento según la invención permite obtener un apilamiento estanco al gas que responde a los criterios de caudal de fuga y es mecánicamente sólido.

Especialmente, el procedimiento según la invención permite ensamblar una celda de grosor constante, excepto por los defectos de planaridad, con los interconectores y obtener juntas de celda/interconector estancas al gas, por ejemplo, a diferenciales de presión de 20 kPa de 20 a 900°C. El caudal de fuga medido es, por ejemplo con aire, inferior a 10^{-3} Nml/min/mm a 900°C.

En resumen:

- el procedimiento según la invención permite asegurar el dominio de la cadena de cotas de una "superposición" de electrólisis de agua a alta temperatura o de una pila de combustible de alta temperatura mediante juntas estancas al gas obtenidas mediante una soldadura infiltrada en los electrodos de la celda;

- el procedimiento de ensamblaje se realiza en una sola etapa y ventajosamente con aire;

- el ensamblaje y la estanqueidad se realizan en una sola operación sin añadir engrosamiento a las piezas para apilar, lo que permite controlar el grosor total del apilamiento;

- el diseño de los electrodos permite controlar la distancia de infiltración de la composición de soldadura o aleación de soldadura;

- el procedimiento según la invención es sencillo, fiable y de bajo coste. En particular, la deposición de electrodos y soldadura por serigrafía es un procedimiento poco gravoso, utilizado corrientemente en la industria.

Se manifestarán mejor otros efectos y ventajas de la invención con la lectura de la descripción detallada siguiente, realizada con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

Breve descripción de los dibujos

- La figura 1 es una vista esquemática en sección vertical de una celda elemental de un electrolizador de alta temperatura ("EHT");

- la figura 2 es una vista esquemática en sección vertical de un reactor elemental o módulo elemental de un electrolizador de alta temperatura ("EHT");

- la figura 3 es una vista esquemática en sección vertical de un electrolizador de alta temperatura clásico que comprende un apilamiento de módulos elementales;

- la figura 4 es una vista esquemática en sección vertical de un módulo elemental de un electrolizador de alta temperatura clásico que muestra las juntas estancas entre la celda y los interconectores inferior y superior;

- la figura 5 es una vista esquemática en sección vertical de un dispositivo de colada en banda discontinua;
- 5 - la figura 6 es una vista esquemática en sección vertical que ilustra el principio de deposición por serigrafía;
- la figura 7 es una vista desde arriba de una celda de un electrolizador de alta temperatura que comprende un electrodo calado depositado sobre un electrolito en forma de disco;
- 10 - la figura 8A es una vista esquemática en sección vertical antes de la soldadura según la invención de un módulo elemental de un apilamiento "EHT" que muestra los cordones de soldadura depositados sobre los electrodos;
- la figura 8B es una vista esquemática en sección vertical del módulo de la figura 8A después de la soldadura según la invención, que muestra la infiltración de la soldadura en la porosidad de los electrodos;
- 15 - la figura 9 es una vista esquemática en sección vertical de un módulo elemental de un apilamiento de un electrolizador de alta temperatura o de una "SOFC" fabricado mediante el procedimiento según la invención;
- la figura 10 es una vista esquemática en sección vertical de un apilamiento de un electrolizador de alta temperatura o de una "SOFC" fabricado mediante el procedimiento según la invención;
- 20 - la figura 11 es una fotografía que ilustra el ejemplo 2, que muestra las bandas de soldadura de Ag-Cu, grises, de 1 mm de anchura y 5 mm de longitud, superpuestas sobre los motivos de LSM, negros, de 50 µm de grosor, 5 mm de longitud y diferentes anchuras (1 mm, 1,5 mm, 2 mm, 2,5 mm y 2,9 mm);
- 25 - la figura 12 es una fotografía tomada con microscopio electrónico de barrido (MEB) de un corte del motivo de LSM de 1 mm de anchura, infiltrado con Ag-Cu, presentado en la figura 11.

La escala indicada en la figura 12 representa 20 µm.

- 30 - La figura 13 es una fotografía tomada con microscopio electrónico de barrido (MEB) de un corte del motivo de LSM de 1,5 mm de anchura, infiltrado con Ag-Cu, presentado en la figura 11.

La escala indicada en la figura 13 representa 20 µm.

- 35 - La figura 14 es una fotografía que muestra el electrodo de LSM provisto de dos calas anulares preparado en el ejemplo 3;
- la figura 15 es una fotografía que muestra el cordón de pasta de soldadura de Ag-3Cu depositado en el centro de la zona situada entre las dos calas del electrodo de LSM preparado en el ejemplo 3 y mostrado en la figura 14;
- 40 - la figura 16 es una fotografía de una maqueta o pieza preparada mediante soldadura de la celda presentada en la figura 15 (ejemplo 3), de una pieza embutida en Crofer 22APU y de una pieza de 2,5 mm de grosor de Crofer 22APU;
- 45 - la figura 17 es una vista de CAO en sección de la maqueta o pieza presentada en la figura 16;
- la figura 18 es una fotografía tomada con microscopio óptico de una pieza obtenida mediante el recorte de la pieza presentada en las figuras 16 y 17.

- 50 La escala indicada en la figura 18 representa 100 µm.

Exposición detallada de modos de realización particulares

- 55 En una primera etapa del procedimiento según la invención, se preparan las celdas planas de ánodo/electrolito/cátodo del electrolizador que están constituidas por dos electrodos, a saber un ánodo y un cátodo, entre los que se ha dispuesto un electrolito sólido plano que comprende dos caras, a saber una cara superior y una cara inferior.

- 60 En otras palabras, el ánodo por una parte y el cátodo por otra parte "emparedan" el electrolito sólido y están cada uno directamente en contacto con una de las caras del electrolito.

La fabricación de celdas planas de ánodo/electrolito/cátodo se realiza mediante un procedimiento conocido por el experto en la materia.

- 65 En primer lugar, se fabrica el electrolito, que se presenta generalmente en forma de una placa o capa fina plana de

un grosor generalmente de 50 a 200 μm , de preferencia de 80 a 90 μm .

El electrolito es generalmente de un material elegido entre las cerámicas, de preferencia entre las cerámicas, de preferencia entre las cerámicas de óxido dopadas tales como circonio itriado, por ejemplo con 3% en moles de Y, también denominado 3YSZ, circonio escandiado también denominado ScSZ, y manganita de lantano estronciada dopada con cerio.

El electrolito puede prepararse, por ejemplo, por colada en banda discontinua mediante un banco de colada, como se representa en la figura 5.

- La colada en banda es una técnica bien conocida por el experto en la materia para depositar capas finas a partir de una suspensión de polvo especialmente de cerámica o cerámicas. Más precisamente, una suspensión (51) de un polvo de cerámica en un disolvente adecuado tal como etanol está contenida en un recipiente de uña móvil (52) que se desplaza (53) por translación sobre un soporte fijo (54) plano y forma así una banda colada (55) que se seca por evaporación (56) del disolvente dando una banda "bruta" generalmente del grosor precisado anteriormente de 50 a 200 μm , de preferencia de 80 a 90 μm .

Se recorta a continuación la pieza bruta obtenida al término de la colada en banda con las formas y dimensiones deseadas, por ejemplo, mediante un sacabocados o un láser de gas carbónico.

La pieza bruta puede tener forma de polígono, por ejemplo, forma de rectángulo o cuadrado, o también forma de disco. Puede incluir orificios en los que desemboca la circulación de gas.

La superficie de la pieza que constituye el electrolito, o más bien la superficie del plano principal de la misma, es generalmente de 100 cm^2 a 500 cm^2 , de preferencia de 225 a 400 cm^2 .

Después se fritada el electrolito. Este fritado puede tener lugar en un horno, por ejemplo con aire. La temperatura de fritado puede ser generalmente de 1400 a 1600°C, por ejemplo de 1500°C aproximadamente, por ejemplo para "3YSZ".

Esta operación de fritado permite eliminar los componentes orgánicos por evaporación y aglomerar los granos entre ellos para formar un material denso, a saber que presenta una porosidad generalmente inferior al 10%.

Se procede a continuación a la fabricación de electrodos sobre cada una de las caras del electrolito.

Se empieza por fabricar un primer electrodo sobre una de las caras del electrolito.

Por ejemplo, se puede empezar por fabricar el cátodo sobre la superficie superior del electrolito.

Se fabrica después un segundo electrodo sobre la otra cara del electrolito. Por ejemplo, se podrá fabricar así el ánodo sobre la cara inferior del electrolito.

Para fabricar los electrodos según la invención, se puede proceder en primer lugar a la deposición multicapa de una suspensión del material que constituye el electrodo sobre una cara del electrolito y realizar después un fritado de la deposición generalmente con aire.

Se entiende por multicapa una sucesión de materiales idénticos o diferentes que presentan eventualmente un gradiente de composición y/o de porosidad. El experto en la materia sabe cómo preparar dichas multicapas.

Los materiales preferidos para el cátodo "EHT" (ánodo en modo "SOFC") y el ánodo EHT (cátodo en modo SOFC) son, respectivamente, el cerametal óxido de níquel-óxido de cerio gadoliniado (NiO-CGO) y la manganita de lantano estronciada ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ o LSM).

Se trata de materiales utilizados lo más corrientemente hoy en día en la industria en modo "SOFC", pero pueden preverse numerosos otros materiales y combinaciones, tales como el cerametal NiO-YSZ, los niquelatos ($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, $\text{La}/\text{Nd}_2\text{NiO}_4$), las cromomanganitas (LaCeSrCrMnO), las ferritas ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$), las cobaltitas ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$) o los titanatos ($\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2-\delta}$).

La deposición de estas suspensiones puede realizarse mediante cualquier técnica adecuada. El grosor de la deposición es tal que permita obtener electrodos de un grosor de 10 a 70 μm , por ejemplo de 40 μm .

No obstante, según la invención la deposición de capas de electrodo se realiza generalmente por serigrafía mediante una serigrafiadora o aparato de serigrafía.

El principio de la serigrafía se presenta en la figura 6. Consiste en depositar sobre una cara (61) del electrolito (62) mediante una máscara metálica (63) provista de mallas (64) de un tamaño de, por ejemplo, 40 μm y de un raspador

(65) que se desplaza a una velocidad V , una suspensión o tinta que comprende generalmente uno o varios polvos inorgánicos, estando constituidos este polvo o polvos por el material o materiales constitutivos del electrodo, y una parte orgánica constituida por uno o varios compuestos orgánicos tales como ligantes, dispersantes y plastificantes.

5 Ventajosamente, la máscara está dotada de aberturas (66), por ejemplo de una anchura que permita realizar una deposición selectiva sobre zonas definidas del electrolito (segundas zonas) dejando zonas no cubiertas. Se obtiene así una deposición serigrafiada de preferencia selectiva (67) de un grosor e sobre la superficie de una de las caras del electrolito.

10 Así, en el caso del cátodo, se podrá elaborar y depositar una tinta basada en NiO y CGO y, en el caso del ánodo, se podrá elaborar y después depositar una tinta basada en LSM.

Se realiza el fritado a una temperatura que puede determinarse fácilmente por el experto en la materia.

15 A modo de ejemplo, se podrá realizar la deposición de una suspensión de un primer material de electrodo, por ejemplo material de cátodo, sobre una de las caras del electrolito y después fritar la deposición de la suspensión del primer material a una temperatura de, por ejemplo, 1200°C , en un horno con aire, para obtener así una semicelda de electrolito-cátodo.

20 Se podrá depositar a continuación una suspensión de un segundo material de electrodo, por ejemplo material de ánodo, sobre la otra cara del electrolito y fritar después la deposición de suspensión del segundo material a una temperatura de, por ejemplo, 1050°C en un horno con aire, para obtener así una celda completa.

Los tratamientos térmicos de fritado permiten eliminar la parte orgánica y ligar el electrolito y los electrodos.

25 Según la invención, los electrodos fabricados deben ser electrodos calados, es decir, electrodos que presentan calas o aberturas recortadas que los atraviesan de parte a parte en el sentido del grosor. Estas calas definen, en cada una de las caras del electrolito, zonas de superficie no cubiertas por el ánodo o el cátodo, delimitando estas primeras zonas no cubiertas una o varias segundas zonas de superficie cubiertas por el ánodo o el cátodo llamadas zonas "llenas" en las localizaciones para realizar las juntas soldadas.

Estas calas pueden tener cualquier forma, pero es importante que delimiten exactamente la llamada segunda o segundas zonas para que la composición de soldadura líquida esté bien confinada en estas segundas zonas y no pueda escapar lateralmente, es decir, en el plano del electrodo.

35 En un primer modo de realización para realizar estas calas, se podrá depositar de manera selectiva la suspensión o tinta descritas anteriormente de manera que la deposición no se efectúe sobre estas primeras zonas del electrolito.

40 Por ejemplo, la utilización de máscaras de serigrafía específicas permite no depositar la tinta de serigrafía en las primeras zonas a un lado y a otro de la segunda zona que estará en contacto con la aleación de soldadura.

En el caso de una celda de soporte electrolítico en forma de disco, por ejemplo de un diámetro de 120 mm, los electrodos son típicamente, en la técnica anterior, discos de por ejemplo un diámetro de 110 mm y un grosor de 40 μm . Las celdas pueden ser igualmente cuadradas o rectangulares.

45 Con máscaras de serigrafía adaptadas, se pueden depositar como se muestra en la figura 7 electrodos de un diámetro idéntico al del electrolito, por ejemplo 120 mm, y no depositar material sobre dos anillos (71) de anchura A , por ejemplo de 10 a 500 μm , a un lado y otro de un anillo de electrodo (72) de anchura B , por ejemplo de 50 μm a 1 mm.

50 A continuación de la deposición selectiva, se procede evidentemente al fritado en las condiciones ya descritas anteriormente,

55 En un segundo modo de realización para realizar las calas, se pueden fabricar electrodos completos no calados sobre el electrolito, es decir, que los electrodos recubren toda la superficie subyacente del electrolito, siendo generalmente la superficie de los electrodos idéntica a la del electrolito y coincidiendo generalmente con ella. Estos electrodos completos pueden fabricarse, por ejemplo, mediante deposición de una suspensión o tinta, por ejemplo por serigrafía y después fritado.

60 Se realiza a continuación la eliminación de material para crear las calas o primeras zonas en los electrodos completos. La eliminación de material puede hacerse, por ejemplo, mediante ablación con láser o mecanización.

En el caso de una ablación con láser, el láser de gas carbónico se programa para barrer la superficie que se desea eliminar, que corresponde a las calas del electrodo. Se elimina el material por fotoablación que consiste en, gracias a la potencia térmica suministrada por el láser, evaporar el material en las zonas seleccionadas.

65

En la celda de electrodos calados empleada según la invención, la superficie de los electrodos en su plano principal generalmente es ventajosamente idéntica a la del electrolito y coincide generalmente con ella. En otras palabras, los electrodos y el electrolito coinciden, se superponen perfectamente y tienen globalmente la misma superficie (excepción hecha de las juntas), esto es una ventaja con respecto a la técnica anterior en la que las dimensiones de los electrodos, y especialmente del cátodo, pueden reducirse para poder soldar el interconector con el electrolito, y la superficie activa se encuentra así disminuida.

Según la invención, sobre una celda de electrodos calados que se ha realizado como se describe anteriormente, se deposita a continuación una capa de composición de soldadura sobre las superficies del ánodo y del cátodo que recubren las segundas zonas de cada una de las caras del electrolito delimitadas por las primeras zonas no cubiertas, siendo la cantidad de composición de soldadura tal que, en estado fundido, rellene toda la porosidad en el grosor del ánodo o del cátodo hasta la superficie del electrolito en la segunda o segundas zonas de superficie, sin que sobrepase la superficie del ánodo o del cátodo por un grosor superior a un 20% del grosor de ánodo o del cátodo; mediante lo cual se obtiene una celda elemental provista de una composición de soldadura sobre las segundas zonas determinadas de la superficie de los electrodos correspondientes a las localizaciones de las juntas soldadas que aseguran el ensamblaje entre los electrodos y las placas de interconexión y la estanqueidad.

De preferencia, la cantidad de composición de soldadura es tal que no sobrepase la superficie del ánodo o del cátodo llegando hasta esta superficie, en otras palabras, rozando esta superficie del ánodo o del cátodo.

La deposición de la composición de soldadura puede hacerse mediante cualquier técnica adecuada, siendo la serigrafía no obstante una técnica preferida.

Así, si se refiere a la figura 7, se podrá depositar, por ejemplo por serigrafía, un cordón de soldadura de anchura C, por ejemplo de 50 μm a 1 mm, por encima del anillo de electrodo (72) de anchura B.

Para ello, se utiliza una máscara de serigrafía que, colocada por encima de la celda preparada anteriormente, permite depositar una capa de soldadura de anchura C sobre el anillo de electrodo (72) de anchura B.

La cantidad lineal de soldadura depositada por serigrafía es del orden de 0,05 mg/mm.

La composición de soldadura comprende generalmente un polvo de los elementos destinados a constituir la soldadura puestos en suspensión de manera clásica en un ligante o cemento orgánico líquido, de preferencia viscoso y pegajoso a la vez, con el fin de obtener una pasta o suspensión o tinta que permita una presentación homogénea sobre las superficies de las juntas para soldar. El ligante puede elegirse para asegurar una viscosidad de la composición de soldadura de aproximadamente 500 Pa.s a una velocidad de 1 rpm y a 25°C (reómetro Brookfield RVT/ABZ "Spindle").

El ligante o cemento se descompone generalmente, por ejemplo, a entre 100 y 300°C sin dejar huellas. Puede tratarse, por ejemplo, de un ligante basado en polivinilbutiral y acetatos.

La soldadura preferida contiene polvos de plata y cobre, por ejemplo en una relación 97/3 en masa, mezclados con ligantes orgánicos, por ejemplo a aproximadamente 20% en masa.

El grosor de soldadura depositado es, por ejemplo (véase la figura 8A) de aproximadamente 50 μm para una anchura típica de 0,5 mm.

Esta soldadura presenta una buena humectabilidad sobre los electrodos, con ángulos de contacto de 15 y 33° respectivamente sobre LSM y NiO-CGO con aire a 1050°C. Pueden concebirse otras composiciones de soldadura adaptadas a la soldadura con aire en los sistemas Ag-Cu, Ag-CuO, Ag-Cu-Ti, Ag-CuO-TiO₂, Ag-Cu-Al o Ag-CuO-Al₂O₃; esta lista de aleaciones no es exhaustiva. Presentan todas la ventaja de adherirse sobre numerosas cerámicas de óxido, incluyendo YSZ, y sobre la superficie oxidada de numerosos metales, incluyendo aquellos utilizados para los interconectores.

La soldadura puede depositarse mediante otras técnicas tales como un robot o una deposición manual con jeringa.

El robot utilizado puede ser, por ejemplo, un robot de 3 ejes de tipo SCARA® JSR4400N acoplado con un distribuidor neumático EFD Ultra® 2400 y provisto de una jeringuilla en la que se dispone la pasta de soldadura para depositar. La presión de eyección, temperatura y distancia jeringa-electrodo son los parámetros para ajustar para variar la calidad del depósito.

La cantidad lineal mínima de soldadura depositada por el robot para obtener una deposición regular es como mínimo de 0,2 mg/mm.

La deposición manual, mediante una jeringuilla y un distribuidor neumático, es mucho menos regular que las deposiciones realizadas por robot.

El procedimiento de deposición preferido es por tanto la serigrafía, que permite depositar las menores cantidades de soldadura.

- 5 Se preparan de la misma manera que se describe anteriormente n celdas provistas de composición de soldadura si se desea fabricar un apilamiento de n celdas, siendo n un número entero de 100 a 1000, por ejemplo 500.

La continuación del procedimiento y especialmente la operación de soldadura se desarrollan generalmente de la forma siguiente:

- 10 - se dispone, por ejemplo en un horno con aire sobre un soporte, la placa terminal inferior del apilamiento o "superposición" del electrolizador de alta temperatura;
- 15 - se apilan verticalmente, alternadas, una placa de interconexión y una celda dotada de su capa o capas de soldadura depositadas;
- se repite la operación precedente n veces si la superposición está constituida por n celdas, y después se dispone una última placa de interconexión (n+1) sobre la enésima celda;
- 20 - se dispone sobre el apilamiento la placa terminal superior del apilamiento o "superposición";
- el equipamiento dispuesto en el exterior del apilamiento o superposición permite asegurar un buen alineamiento de las diferentes capas de apilamiento; puede añadirse un peso colocado sobre el apilamiento para facilitar la puesta en contacto de las piezas en la soldadura;
- 25 - se realiza a continuación la soldadura propiamente dicha.

Para ello, se puede aumentar, por ejemplo, la temperatura del horno desde la temperatura ambiente, por ejemplo 20°C, hasta la temperatura de soldadura, comprendida por ejemplo entre 950 y 1050°C.

- 30 Este aumento de la temperatura puede hacerse, por ejemplo, a una velocidad de 0,5°C/min. Este gradiente de subida de temperatura puede incluir además eventualmente una meseta de desligamiento (para eliminar el ligante orgánico) de la soldadura, por ejemplo, a una temperatura de 300 a 500°C durante un periodo de 1 hora y/u otra meseta para la homogeneización térmica del apilamiento, por ejemplo, a una temperatura de 800 a 900°C durante un periodo de por ejemplo 10 minutos a 2 horas. El apilamiento está dotado de varios termopares que permiten controlar la temperatura en diferentes puntos.
- 35

Se observa a continuación una meseta a la temperatura de soldadura, por ejemplo de 940 a 1100°C, durante un periodo de 1 minuto a 2 horas, por ejemplo de 1 hora.

- 40 Se enfría el apilamiento desde la temperatura de soldadura hasta la temperatura ambiente, por ejemplo 20°C, a una velocidad de por ejemplo 0,5°C/min.

- 45 El material preferido para las placas terminales y los interconectores es Crofer22APU[®] producido por ThyssenKrupp[®], pero pueden utilizarse numerosos otros aceros ferríticos tales como F18TNb de ArcelorMittal[®].

Pueden emplearse también superaleaciones basadas en níquel tales como Haynes 230[®].

- 50 Las placas terminales e interconectores pueden estar eventualmente revestidos con un depósito protector de óxido, obtenido por deposición física o química en fase de vapor, por serigrafía o proyección de plasma, por ejemplo.

Puede efectuarse una ligera compresión de la superposición para asegurar la unión entre placa y electrodos.

- 55 Como se ha mostrado en las figuras 8A y 8B, en el ciclo de soldadura entre la celda (81) constituida por un cátodo (82), un electrolito (83) y un ánodo (84) y los interconectores (85, 86), la composición de soldadura (87) o aleación de soldadura se deposita inicialmente sobre las superficies superior o inferior (88) de los electrodos correspondientes a las segundas zonas (89) de superficie del electrolito, estando delimitadas estas segundas zonas por las primeras zonas de superficie (810) no cubiertas y que corresponden a las calas (811) en los electrodos.

- 60 La composición de soldadura pasa a continuación, bajo el efecto del calentamiento, al estado líquido (figura 8B), y se infiltra por capilaridad en la segunda o segundas zonas (89), por ejemplo en el anillo de electrodo (72) tal como se representa en las figuras 7, 8A y 8B, tapa su porosidad reduciendo su grosor inicial compatible con un dominio de la cadena de cotas, y permite en una misma operación ensamblar el electrolito y los interconectores.

- 65 Se detiene la soldadura por efecto capilar al borde de la segunda zona, por ejemplo del anillo (72, 89) según las direcciones X e Y; la infiltración capilar está regida por el radio de los poros: cuando este radio se vuelve infinito, la

longitud de infiltración se vuelve nula. En la dirección Z, se calcula la cantidad de soldadura para que alcance la interfase electrolítica, por ejemplo de circonio/electrodo (superficie 89) teniendo en cuenta la porosidad de este último (Figura 8B), pero también para que la soldadura en superficie del electrodo sea de un grosor inferior o igual al 20% del grosor del electrodo, ventajosamente para que no quede soldadura en la superficie (88) del electrodo, y que se respete así la cadena de cotas de la superposición.

Se representa en la figura 9 un módulo elemental de un electrolizador de alta temperatura (o de una SOFC) fabricado por el procedimiento según la invención. Este módulo elemental comprende una celda (91) con un cátodo (92) de un grosor de, por ejemplo, 30 μm , un electrolito (93) de un grosor de, por ejemplo, 80 a 200 μm y un ánodo (94) de un grosor de, por ejemplo, 30 μm . Este módulo comprende además (semi)interconectores inferior (95) y superior (96) que pertenecen respectivamente a las placas de interconexión superior e inferior del apilamiento. Los interconectores (95, 96) se ensamblan directamente, gracias al procedimiento según la invención, sobre el ánodo (94) y el cátodo (92) por las juntas soldadas estancas (97) realizadas en la porosidad de estos electrodos sin que pueda distinguirse ningún engrosamiento y sin que sea visible ninguna infiltración lateral de la soldadura en los electrodos. Efectivamente, gracias al procedimiento según la invención, la infiltración lateral de la soldadura se ha dominado perfectamente al igual que el relleno de la porosidad en el grosor de los electrodos.

Ha de observarse que los grosores y dimensiones mencionados en la figura 9 se dan solo a modo de ejemplos y no son limitantes en ningún caso.

Se representa en la figura 10 un apilamiento de un electrolizador de alta temperatura (o una SOFC) fabricado por el procedimiento según la invención; está constituido por un apilamiento de módulos tal como el de la figura 9 entre una placa superior terminal (98) y una placa inferior terminal (99).

Gracias al procedimiento de la invención, se puede ensamblar definitivamente en una sola etapa de soldadura y presenta cotas dominadas con precisión debido al dominio de la infiltración de soldadura en los electrodos, que define así unas juntas perfectamente dimensionadas y delimitadas.

Este apilamiento está igualmente provisto de pasos (910) para la alimentación y evacuación de gas.

El procedimiento según la invención puede aplicarse no solo a electrolizadores de alta temperatura "EHT" y a pilas de combustible de electrolito sólido "SOFC", sino también a cualquier otro sistema electroquímico que funcione a alta temperatura y que incluya un apilamiento de unidades o celdas elementales como, por ejemplo, generadores de oxígeno o membranas de separación de gas.

La invención se va a describir ahora con referencia a los ejemplos siguientes, dados a modo ilustrativo y no limitante.

Ejemplos:

Ejemplo 1:

Se suelda una probeta de estanqueidad constituida por una celda de 56 mm de diámetro y un interconector de "Crofer22APU" mediante su electrodo de LSM.

A 800°C, bajo un diferencial de presión de 20 kPa, el caudal de fuga medido era inferior a $5,6 \times 10^{-4}$ Nml/min/mm.

A modo comparativo, con probetas idénticas para las que se realiza la junta soldada entre electrolito e interconector, el caudal de fuga medido es inferior a 2×10^{-4} Nml/min/mm.

Ejemplo 2:

Se realizaron motivos de LSM de 50 μm de grosor, 5 mm de longitud y diferentes anchuras (1 mm, 1,5 mm, 2 mm, 2,5 mm y 2,9 mm) por serigrafía sobre un soporte de circonio itriado.

Después de fritar los motivos de LSM, se superpusieron bandas de soldadura de plata-cobre de 1 mm de anchura y 5 mm de longitud sobre estos motivos por serigrafía.

En la fotografía de la figura 11, se pueden observar las bandas de soldadura de Ag-Cu, grises, sobre los motivos de LSM, negros.

Cada banda tenía una masa de 0,79 mg, lo que representa una cantidad lineal de soldadura de 0,16 mg/mm.

Se realizó la infiltración de la soldadura de Ag-Cu en la porosidad de los motivos de LSM por tratamiento térmico con aire a 970°C durante 2 minutos. Se recortó la muestra de circonio a continuación a mitad de la longitud de los motivos, se envolvió con una resina y se pulió hasta un grano de 1 μm de forma que se observara el reparto de la soldadura en la LSM y se cuantificara el porcentaje de porosidad infiltrada. Se observaron los cinco motivos de LSM

infiltrados con Ag-Cu por microscopio óptico. Ninguno presentaba residuos metálicos en superficie, salvo varios islotes de CuO de 3-4 μm de grosor. Se han estimado aproximadamente los índices de relleno de su porosidad por análisis de imágenes y se dan en la tabla 1 siguiente.

5 Tabla 1: Índice de relleno de los 5 motivos de LSM.

Motivo de LSM de 1 mm	Motivo de LSM de 1,5 mm	Motivo de LSM de 2 mm	Motivo de LSM de 2,5 mm	Motivo de LSM de 2,9 mm
85%	70%	60%	50%	40%

Para todos los motivos, se ha confirmado que la soldadura ha alcanzado la interfase de LSM porosa/YSZ densa por infiltración capilar y se ha detenido en el borde de los motivos.

10 Se han observado igualmente los motivos de LSM de 1 mm y 1,5 mm de anchura en sección por microscopio electrónico de barrido.

Se presenta en la figura 12 la sección del motivo de LSM de 1 mm de anchura y la del motivo de LSM de 1,4 mm de anchura en la figura 13.

15 Ejemplo 3:

Se depositó un electrodo de LSM de 50 μm de grosor por serigrafía sobre un disco de circonio itriado (YSZ) de 56 mm de diámetro y después se fritó.

20 Se serigrafió un electrodo de NiO-CGO de forma simétrica sobre la otra cara del electrolito. El electrodo de LSM estaba dotado de dos calados o calas anulares que permitían separar la zona activa del electrodo de la zona sobre la que se realiza a continuación la junta soldada (Figura 14). La zona de la junta tenía 1,45 mm de ancho y los calados tenían 0,5 mm.

25 Se depositó a continuación un cordón de pasta de soldadura de Ag-3Cu (151) mediante un robot en el centro de la zona (152) situada entre los dos calados (153, 154) (Figura 15). La cantidad lineal de soldadura era de 0,22 mg/mm.

30 Se soldó a continuación una maqueta, constituida por esta celda o por una pieza embutida en Crofer22APU y una pieza de 2,5 mm de grosor de Crofer22APU, con aire a 970°C.

La figura 16 presenta esta maqueta después de la soldadura.

35 La figura 17 es una vista de CAO en sección de esta pieza, que permite visualizar la zona de soldadura entre la embutición de Crofer22APU y el electrodo de LSM calado.

Más precisamente, en la figura 17 se representan la pieza "gruesa" de Crofer22APU (171), la embutición de Crofer22APU (172), la junta soldada (173), y el electrodo de LSM calado (174).

40 Después de la soldadura, se recortó la pieza en seis trozos en forma de porciones de queso; dos de los trozos se envuelven y pulen para evaluar la calidad de las interfases soldadas y el índice de relleno de LSM por la soldadura.

En el corte, se deslaminan las piezas (185) al nivel de la espinela $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ situada en la superficie del Crofer22APU.

45 Se realizaron observaciones de las piezas por microscopio óptico (Figura 18).

En la figura 18, se identifican la embutición de Crofer22APU (181), la LSM infiltrada con Ag-3Cu (182), el YSZ (183) y el NiO-CGO (184), así como el fenómeno de deslaminación (185).

50 Estas observaciones por microscopio óptico han mostrado que:

1) no hay soldadura residual en la superficie de la LSM;

55 2) la soldadura se infiltra hasta el YSZ;

3) la soldadura se detiene por los calados.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un electrolizador de alta temperatura "EHT" o de una pila de combustible de alta temperatura "SOFC", que comprende un apilamiento vertical (8) de n celdas planas elementales (5, 81, 91) alternadas con n+1 placas de interconexión (9, 14, 15, 85, 86, 95, 96), estando constituida cada una de las celdas elementales (5, 81, 91) por un ánodo (1, 84, 94) y un cátodo (2, 82, 92) porosos respectivamente dispuestos sobre cada una de las caras de un electrolito (3, 83, 93) denso plano, y estando previstas juntas soldadas (13, 97) en los puntos de contacto entre las celdas elementales (5, 81, 91) y las placas de interconexión (9, 14, 15, 85, 86, 95, 96); procedimiento en que se realizan las etapas sucesivas siguientes:
- 10 a) se preparan respectivamente un ánodo (84) calado y un cátodo (82) calado sobre cada una de las caras del electrolito (83), de forma que se dejen las primeras zonas de superficie (810) de cada una de las caras del electrolito (83) correspondientes a las calas (811) no cubiertas por el ánodo (84) o el cátodo (82), delimitando estas primeras zonas no cubiertas (810) una o varias segundas zonas de superficie (89) de cada una de las caras del electrolito cubiertas por el ánodo (84) o el cátodo (82) en las localizaciones previstas de las juntas soldadas, mediante lo cual se obtiene una celda elemental (81) que comprende un ánodo (84) y un cátodo (82) calados (811) cada uno con un grosor;
- 15 b) se deposita una capa de composición de soldadura (87) sobre las superficies (88) del ánodo (84) y del cátodo (82) correspondientes a las segundas zonas (89), siendo la cantidad de composición de soldadura (87) tal que, en estado fundido, rellene toda la porosidad en el grosor del ánodo (84) o del cátodo (82) hasta la superficie del electrolito en las segundas zonas (89), sin que sobrepase la superficie (88) del ánodo (84) o del cátodo (82) por un grosor de más de un 20% del grosor del ánodo (84) o del cátodo (82), mediante lo cual se obtiene una celda elemental (81) provista de una composición de soldadura (87);
- 20 c) se repiten n veces las etapas a) y b);
- d) se apilan verticalmente una placa de interconexión (85, 86, 95, 96) y después sucesivamente una celda (81);
- 30 e) se repite la etapa d) n veces, y después se apila una última o (n+1)-ésima placa de interconexión (98);
- f) se calienta el apilamiento formado por las celdas elementales (81) provistas de la composición de soldadura (87) y las placas de interconexión (85, 86) a una temperatura de soldadura suficiente para fundir la composición de soldadura (87), mediante lo cual la composición de soldadura (87) rellena toda la porosidad en el grosor del ánodo (84) o del cátodo (82) desde su superficie (88) hasta la superficie del electrolito en las segundas zonas (89), sin que sobrepase la superficie (88) del ánodo (84) o del cátodo (82) por un grosor de más de un 20% del grosor del ánodo (84) o del cátodo (82);
- 35 g) se enfría el apilamiento desde la temperatura de soldadura hasta la temperatura ambiente, mediante lo cual se ensamblan los electrolitos (93) e interconectores (95, 96) por las juntas soldadas (97).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa b) la cantidad de composición de soldadura es tal que, en estado fundido, no sobrepasa la superficie del ánodo o del cátodo; y en la etapa f), la composición de soldadura no sobrepasa la superficie del ánodo o del cátodo.
- 45 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que anteriormente a la etapa d) se dispone sobre un soporte una placa terminal inferior del apilamiento, y a continuación de la etapa e), se dispone una placa superior terminal del apilamiento.
- 50 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el ánodo y el cátodo calados se preparan depositando selectivamente una capa de una suspensión de un material de ánodo, o respectivamente de cátodo, por ejemplo por serigrafía mediante una máscara, solamente sobre dichas segundas zonas de cada una de las caras del electrolito y después se fritan dichas capas
- 55 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que se deposita una capa de una suspensión de un material de cátodo sobre una cara, de preferencia la cara superior del electrolito, y se fritan dicha capa, después se deposita una capa de una suspensión de un material de ánodo sobre la otra cara, de preferencia la cara inferior del electrolito, y se fritan dicha capa.
- 60 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el ánodo y el cátodo calados se preparan preparando un ánodo y un cátodo completos no calados, por ejemplo por serigrafía y después fritados, y creando a continuación las calas por eliminación de material, por ejemplo, por ablación por láser o mecanización.
- 65 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición de soldadura se deposita sobre las segundas zonas por serigrafía mediante una máscara, o bien manualmente o con un robot mediante una jeringa y un dispensador neumático.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el electrolito tiene un grosor de 5 a 200 μm , de preferencia de 50 a 150 μm , más de preferencia de 90 μm .
- 5 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el electrolito es un material denso que presenta una porosidad inferior al 10% en volumen.
- 10 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el electrolito es de un material elegido entre las cerámicas de óxido dopadas tales como circonio itriado, circonio escandiado y manganita de lantano estronciada dopada con cerio.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el ánodo y el cátodo tienen un grosor de 10 a 70 μm , de preferencia de 40 μm .
- 15 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el ánodo y el cátodo son de un material poroso que presenta una porosidad de 30 a 50% en volumen.
- 20 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el ánodo y el cátodo son independientemente entre sí de un material elegido entre el cerametal óxido de níquel-óxido de cerio gadoliniado (NiO-CGO), la manganita de lantano estronciada ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ ou LSM), el cerametal NiO-circonio itriado YSZ, los niquelatos ($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, $\text{La}/\text{Nd}_2\text{NiO}_4$), las cromomanganitas (LaCeSrCrMnO), las ferritas ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$), las cobaltitas ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$) y los titanatos ($\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2-\delta}$).
- 25 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa f) o etapa de soldadura se realiza con aire.
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el ánodo, cátodo y electrolito tienen superficies planas idénticas, y de preferencia coincidentes.

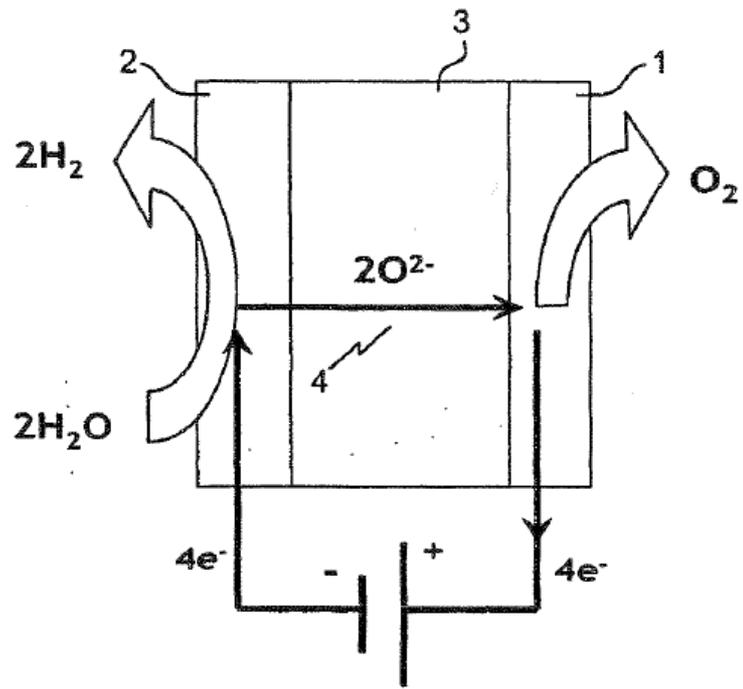


FIG.1

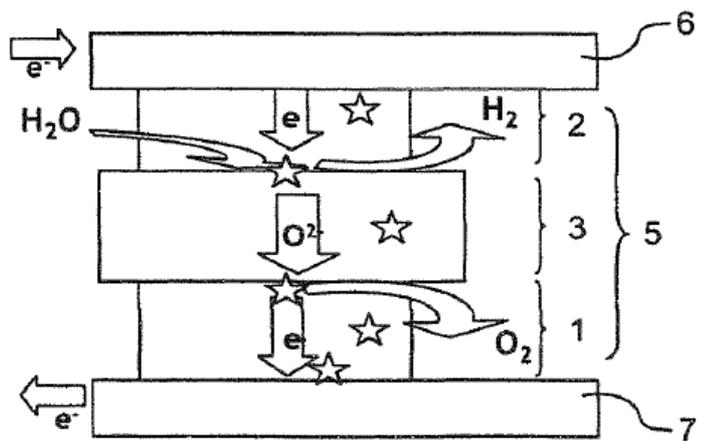
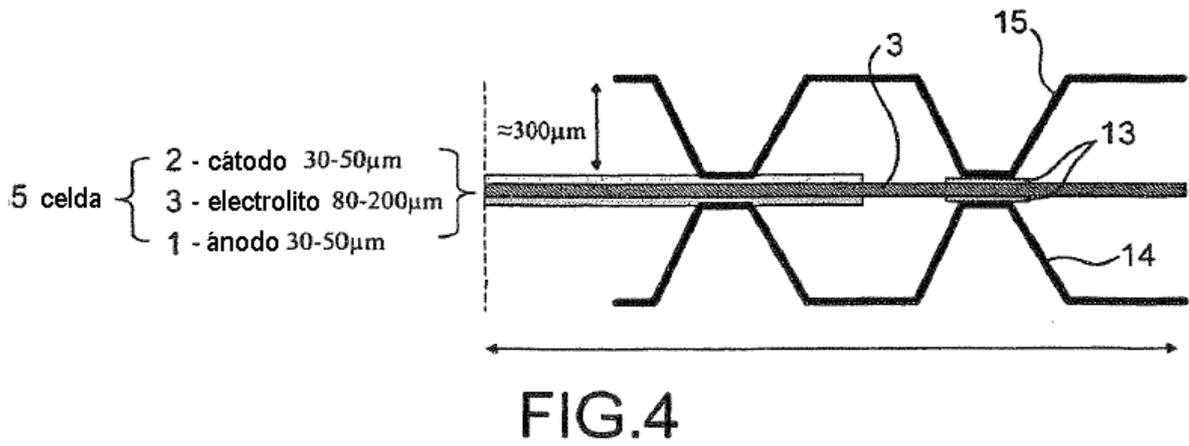
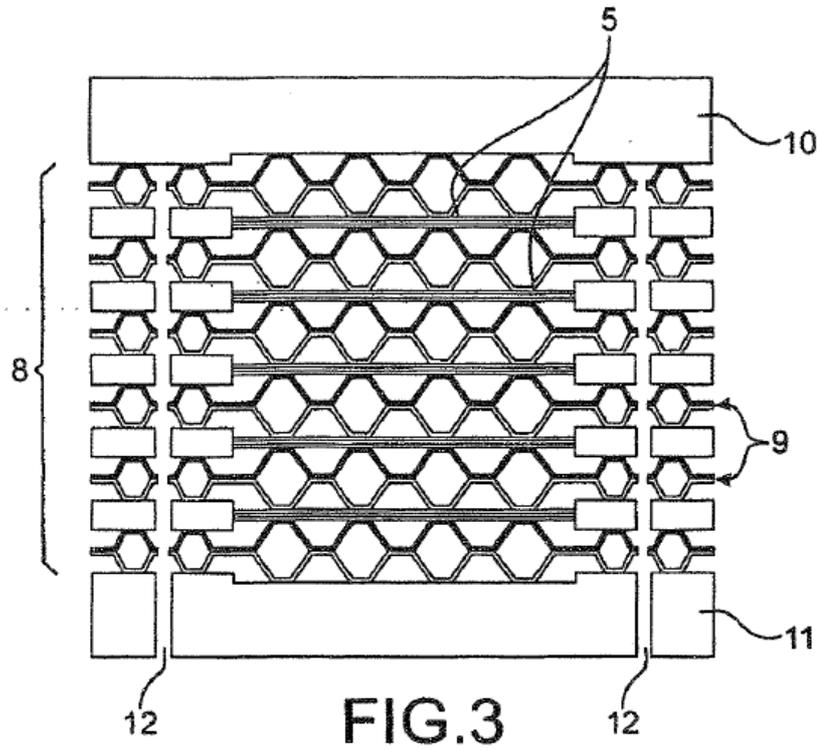


FIG.2



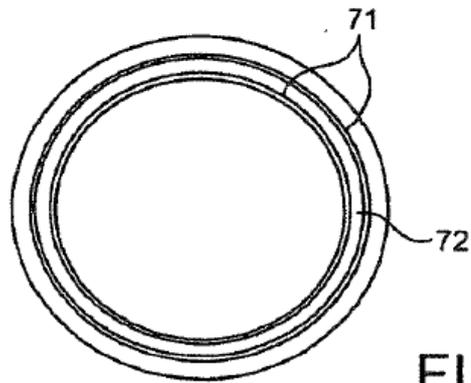


FIG. 7

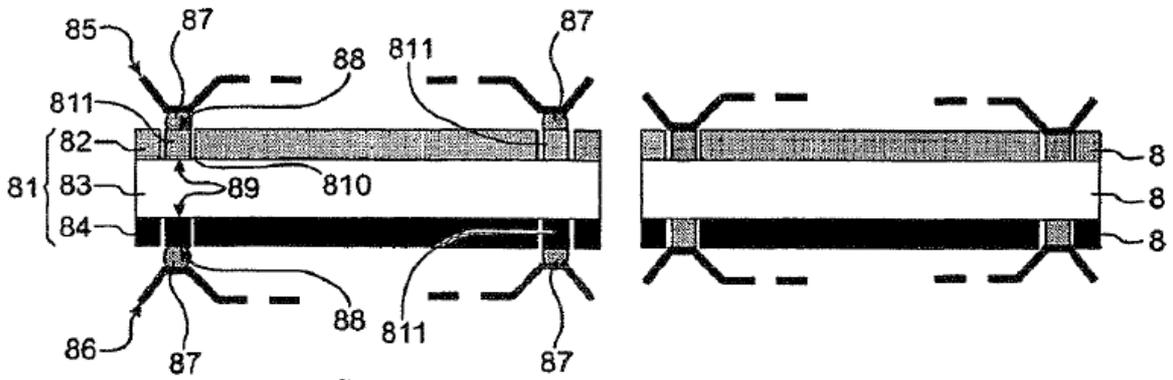


FIG. 8A

FIG. 8B

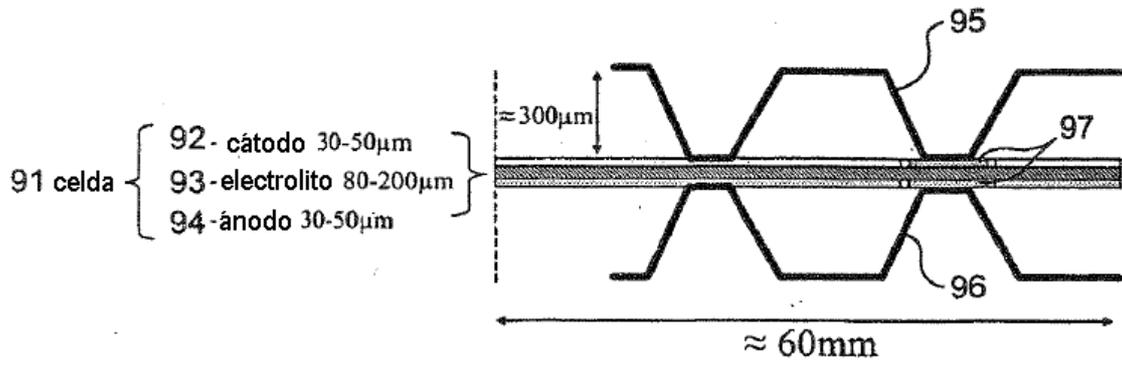


FIG.9

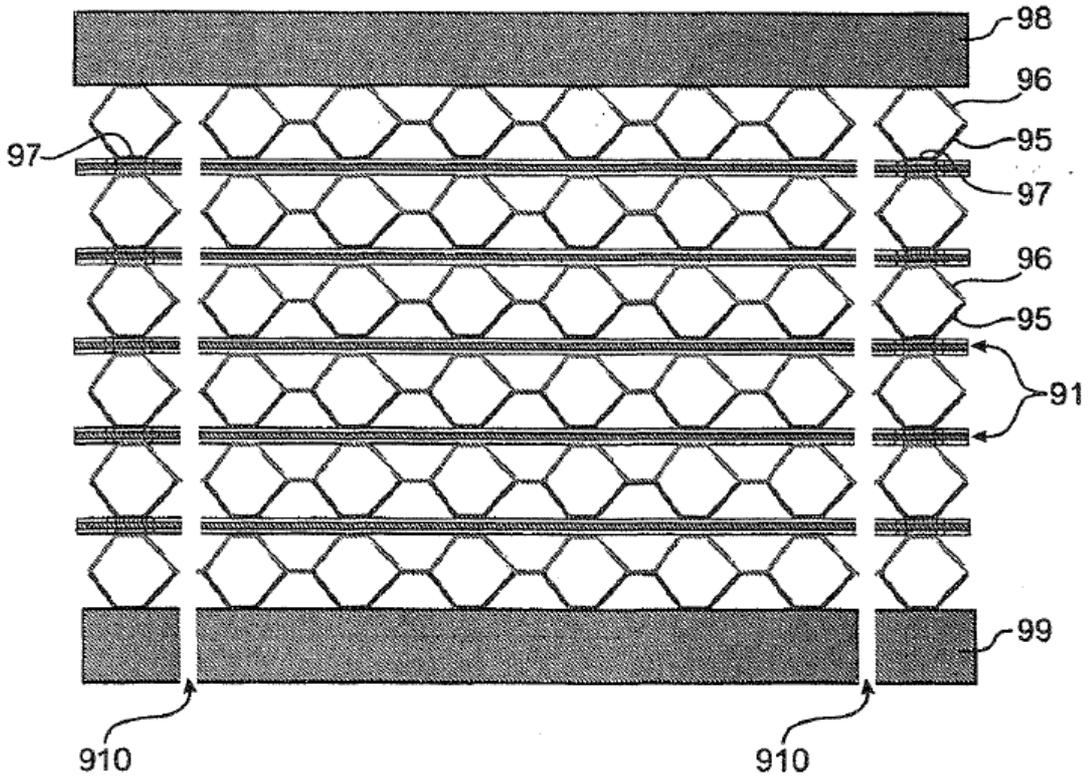


FIG.10

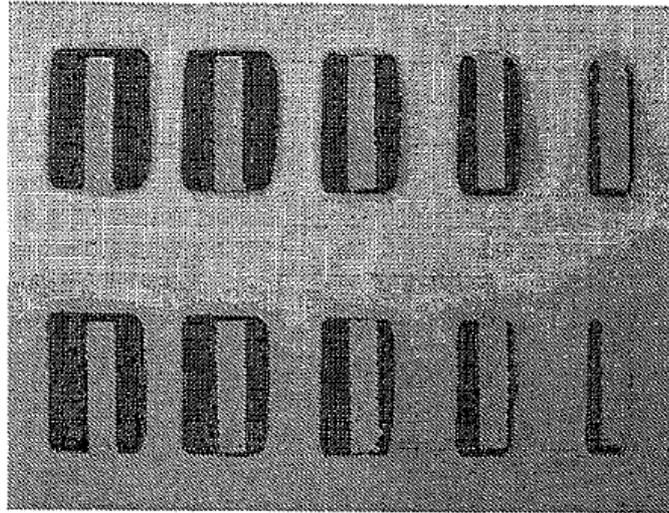


FIG.11

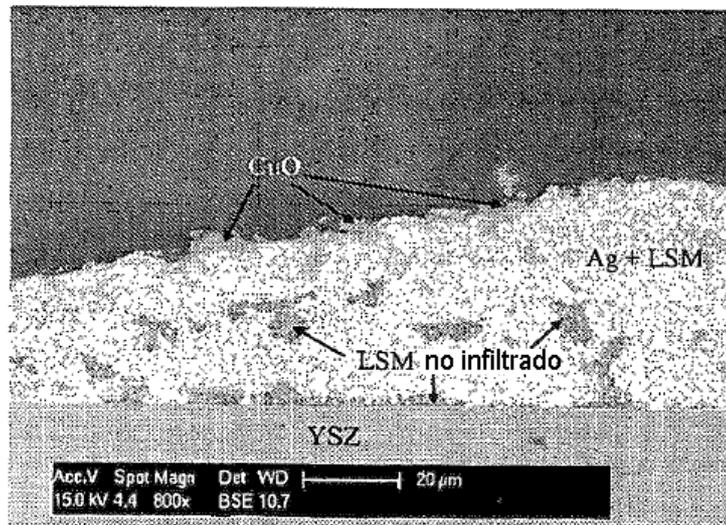


FIG.12

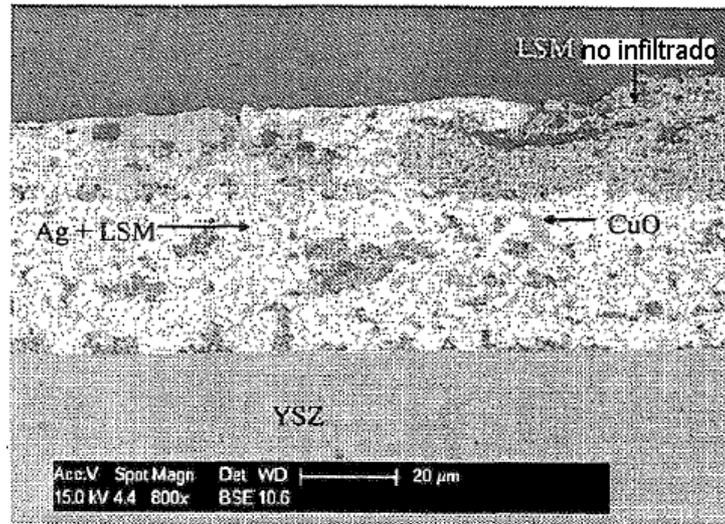


FIG.13

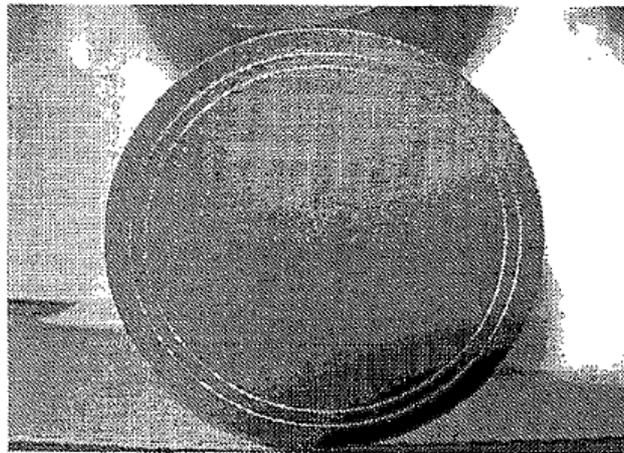


FIG.14

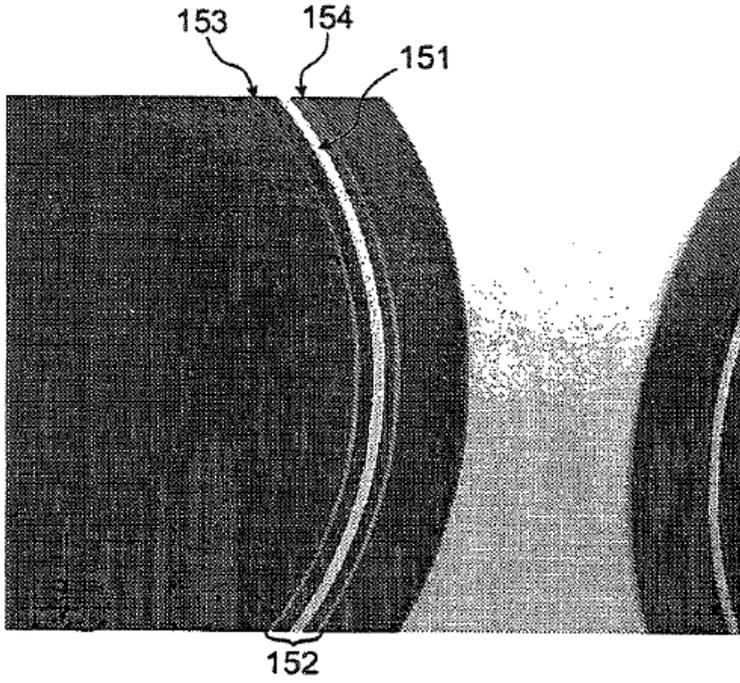


FIG.15

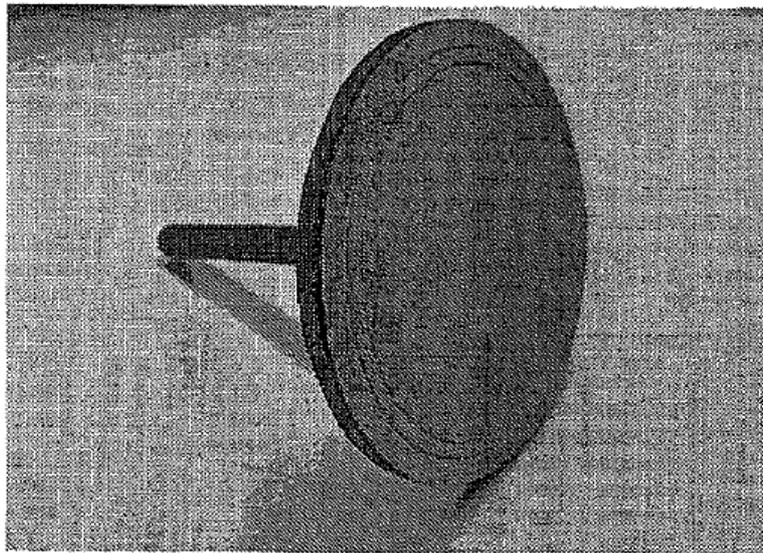


FIG.16

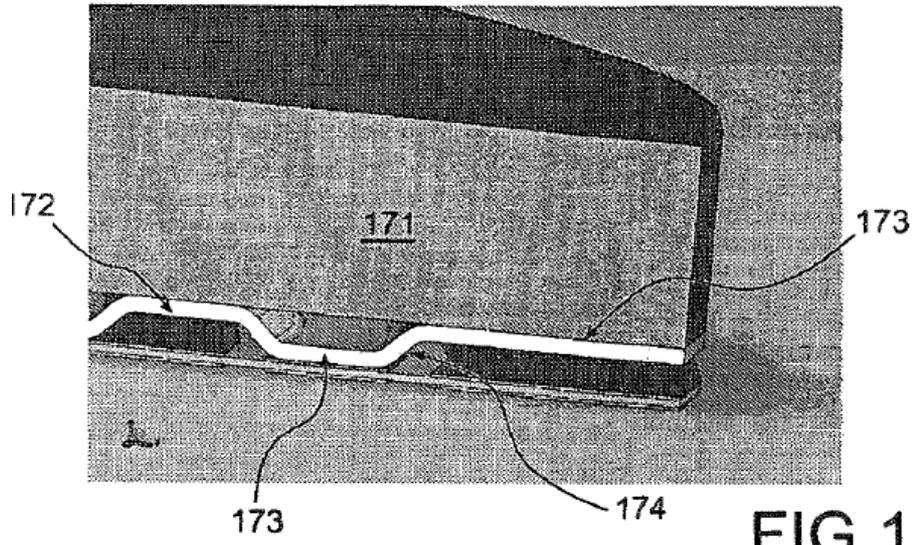


FIG. 17

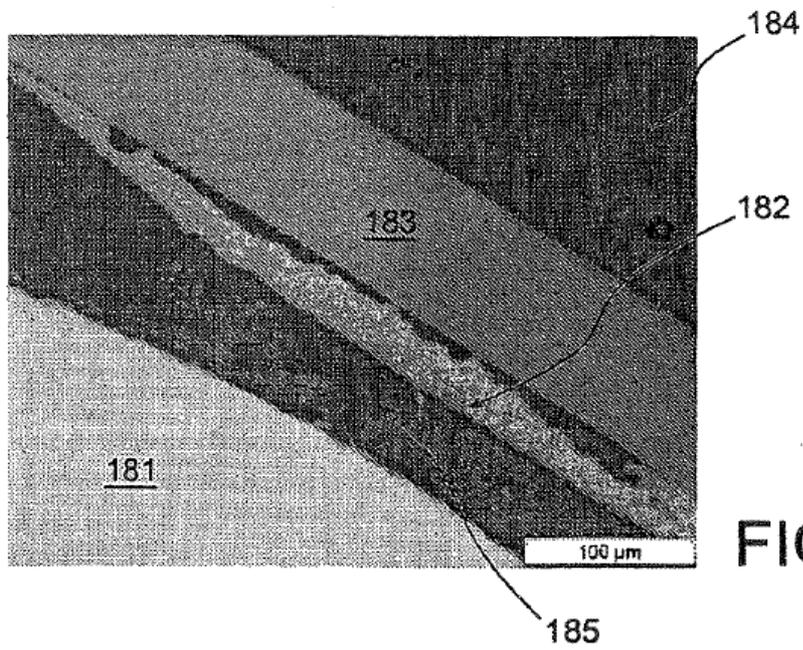


FIG. 18