

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 456**

51 Int. Cl.:

H01M 8/04 (2006.01)

H01M 8/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2012** **E 12794423 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015** **EP 2774202**

54 Título: **Pila de combustible con cátodo provisto de canales**

30 Prioridad:

03.11.2011 FR 1159969

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.12.2015

73 Titular/es:

**ASSOCIATION POUR LA RECHERCHE ET LE
DEVELOPPEMENT DE METHODES ET
PROCESSUS INDUSTRIELS "ARMINES" (100.0%)
60 boulevard Saint Michel
75272 Paris Cedex 06, FR**

72 Inventor/es:

**STOYNOV, ZDRAVKO, BORISSOV;
VLADIKOVA, DARIA, EVGENIEVA;
THOREL, ALAIN;
CHESNAUD, ANTHONY;
VIVIANI, MASSIMO y
BARBUCCI, ANTONIO**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 554 456 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).

Pila de combustible con cátodo provisto de canales**Descripción**

5 La presente invención se refiere al campo de las pilas de combustible.

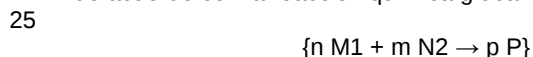
En particular, la presente invención se refiere a una pila de combustible que comprende

- 10
- un ánodo apto para oxidar un primer compuesto M1 en los primeros iones $M^{(m+)}$ con m número entero no nulo,
 - un primer electrolito que está en contacto con dicho ánodo,
 - un cátodo apto para reducir un segundo compuesto N2 en los segundos iones $N^{(n-)}$ con n número entero no nulo,
 - una membrana central porosa en la que una de las caras está en contacto con dicho primer electrolito, y en la que la cara opuesta está en contacto con dicho cátodo,

15 estando formado el primer electrolito por un material apto para conducir los iones $M^{(m+)}$, estando formada la membrana central por un material apto para conducir a la vez los iones $M^{(m+)}$ y los iones $N^{(n-)}$.

20 Las pilas de combustible (PAC) están llamadas a convertirse en una fuente de producción de energía alternativa a las que provienen directamente de recursos fósiles, para aplicaciones estacionarias, y además para aplicaciones con pasajeros (por ejemplo, el automóvil) en un plazo más largo.

Una PAC funciona sobre el principio de una oxidación-reducción electroquímica y está controlada por un primer compuesto M1 y un segundo compuesto N2, con producción simultánea de electricidad, del compuesto P y de calor, de acuerdo con la reacción química global



con n, m, y p números enteros no nulos.

30 M1 se refiere a un compuesto de átomos idénticos o distintos que, al oxidarse, cede un primer ión $M^{(m+)}$ (en el que m primeros iones $M^{(m+)}$) y m electrones.

N2 se refiere a un compuesto de átomos idénticos o distintos que, por reducción en presencia de n electrones, cede un segundo ión $N^{(n-)}$ (o n segundos iones $N^{(n-)}$).

35 Esta electricidad producida es la que se puede alimentar a continuación como energía en un dispositivo.

Por ejemplo, la PAC es tal que el primer compuesto M1 es hidrógeno (H_2) y el segundo compuesto N2 es oxígeno (O_2), y la reacción química global es



El compuesto producido en esta reacción es agua H_2O .

A continuación se considera el ejemplo de una de estas PAC.

45 Se conocen las pilas de combustible de óxido sólido, o « Solid Oxyde Fuel Cell » (en lo sucesivo denominadas « SOFC »), y las pilas de combustible de conducción protónica, o « Proton Conducting Fuel Cell » (en lo sucesivo denominadas PCFC).

50 En una SOFC, el agua se forma en el ánodo, y el ánodo la evacúa, lo que conlleva una dilución no deseable del combustible (hidrógeno) por el agua al nivel del ánodo, así como una disminución de la actividad catalítica, apareciendo el agua sobre los sitios activos del ánodo.

55 En una PCFC, el agua se forma en el cátodo, y el cátodo la evacúa, lo que conlleva una dilución no deseable del oxígeno por el agua al nivel del cátodo, así como una disminución de la actividad catalítica, apareciendo el agua sobre los sitios activos del cátodo.

En los dos casos, el rendimiento de la pila de combustible disminuye, y es insuficiente.

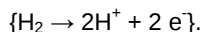
60 Para resolver este problema, se elaboró una pila de combustible con membrana de conducción mixta. El funcionamiento de una pila de combustible de este tipo se consulta en lo sucesivo por referencia a la figura 4, que ilustra una pila de este tipo y que constituye la técnica anterior.

Esta pila de combustible, representada en sección, comprende cinco capas principales que están en contacto dos a dos y cuyo apilamiento de acuerdo con un eje principal A se produce en este orden :

65

- Un ánodo 100,
- Un primer electrolito 200,
- Una membrana central 300,
- Un segundo electrolito 400,
- Un cátodo 500.

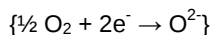
El ánodo 100 es el sitio de una reacción de oxidación del hidrógeno :



Los protones H^+ creados de este modo migran hacia la membrana central 300 a través del primer electrolito 200. Por lo tanto, este primer electrolito 200 es un material apto para conducir los protones H^+ .

Los electrones e^- producidos circulan por el exterior de la pila de combustible desde el ánodo 100 a través de un conductor 90 para encontrarse en el cátodo 500 y alimentarlo con los electrones (véase a continuación).

El cátodo C es el sitio de una reacción de reducción de oxígeno :

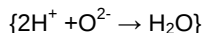


Los iones O^{2-} creados de este modo migran hacia la membrana central 300 a través del segundo electrolito 400. Por lo tanto, este segundo electrolito 400 es un material apto para conducir los iones O^{2-} .

Por lo tanto, una primera cara de la membrana central 300 está en contacto con el primer electrolito 200, y una segunda cara de la membrana central 300, que se enfrenta a esta primera cara, está en contacto con el segundo electrolito 400.

La membrana central 300 es un compuesto del primer electrolito 200 y del segundo electrolito 400, con el fin de ser apto para conducir a la vez los protones H^+ y los iones O^{2-} .

En el seno de esta membrana central 300, estos protones H^+ y estos iones O^{2-} reaccionan de acuerdo con la reacción siguiente con el fin de producir agua :



Además, esta membrana central 300 es porosa con porosidades 380, con el fin de permitir una mejor evacuación del agua producida de este modo por esta capa central 300.

Una pila de combustible de este tipo se presenta por ejemplo en el documento de patente US 2008/0213639 y presenta con respecto a las pilas de combustible de conducción simple (SOFC y PCFC), la ventaja de que se evita la dilución del combustible a nivel del ánodo que se produce en una SOFC, y una dilución del oxígeno al nivel del cátodo que se produce en una PCFC. También se evita la corrosión de los interconectores y se limitan las sobretensiones asociadas con la presencia de agua en los electrodos en una pila convencional de tipo SOFC y PCFC.

Por lo tanto, la evacuación del agua (es decir, una evacuación que no reduce los rendimientos de la pila de combustible) en una pila de combustible de membrana de conducción mixta de este tipo no es satisfactoria ya que esta evacuación está limitada por el espesor y por las dimensiones de la porosidad de la membrana central de esta pila.

La presente invención tiene como objetivo solucionar estos inconvenientes.

La invención tiene como objetivo proponer una pila de combustible en la que la densidad de potencia es ligeramente superior a la de una pila de combustible de membrana de combustión mixta de acuerdo con la técnica anterior, y en la que el producto P (por ejemplo, agua) se evacúa de forma eficaz y sin dilución notable del compuesto M1 (por ejemplo hidrógeno) al nivel del ánodo ni dilución notable del compuesto M2 (por ejemplo oxígeno) a nivel del cátodo.

Este objetivo se consigue gracias al hecho de que el cátodo está atravesado por una red de canales cada uno de los cuales desemboca sobre la membrana central y sobre una superficie libre del cátodo, siendo el tamaño mínimo de una sección transversal de uno cualquiera de estos canales superior a $20 \mu m$ de un modo tal que la evacuación del producto P que resulta de la reacción de los iones $M^{(m+)}$ y de los iones $N^{(n-)}$ desde la membrana central hacia el exterior de la pila de combustible de estos canales es posible.

Gracias a estas disposiciones, la evacuación del agua se realiza de un modo más eficaz, por una parte ya que la vía de evacuación del agua por los canales es más corta, y por otra parte porque el agua se evacúa sobre toda la superficie de los canales, es decir, una superficie más grande que en el caso de la pila de combustible de membrana

de conducción mixta de acuerdo con la técnica anterior en la que el agua se evacúa únicamente por las caras de la membrana central que son perpendiculares a las superficies de contacto de la membrana central con el primer o el segundo electrolito. Por lo tanto, la densidad de potencia de una pila de acuerdo con la invención aumenta ligeramente.

5 De forma ventajosa con el primer electrolito y la membrana central están formados por el mismo material que es apto para conducir a la vez los iones $M^{(m+)}$ y los iones $N^{(n-)}$.

10 Por lo tanto, la fabricación de la pila de combustible se simplifica en gran medida, ya que el conjunto formado por el primer electrolito y la membrana central se puede fabricar en una sola operación, por ejemplo mediante sinterización. La resistencia mecánica y la durabilidad de este conjunto también se mejoran.

15 La invención se comprenderá bien y sus ventajas aparecerán mejor con la lectura de la descripción detallada que sigue a continuación de un modo de realización representado a modo de ejemplo no limitante. La descripción se refiere a las figuras adjuntas en las que :

- la figura 1 ilustra de forma esquemática una pila de combustible de acuerdo con la invención,
- la figura 2 es una vista en sección de acuerdo con el plano II-II perpendicular al eje principal A del cátodo de la pila de combustible de la figura 1,
- 20 - la figura 3 es una vista en sección de otro modo de realización del cátodo de una pila de combustible de acuerdo con la invención,
- la figura 4 ilustra de forma esquemática una pila de combustible de acuerdo con la técnica anterior.

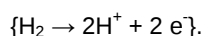
25 Una pila de combustible 1 de acuerdo con la invención se ilustra de forma esquemática en la figura 1. Esta pila de combustible 1, representada en sección, comprende cuatro capas principales que están en contacto dos a dos y cuyo apilamiento de acuerdo con un eje principal A se produce en este orden :

- Un ánodo 10,
- Un primer electrolito 20,
- 30 - Una membrana central 30,
- Un cátodo 50.

35 En la descripción que sigue a continuación, y en la figura 1, se considera una PAC en la que el primer compuesto M1 es hidrógeno H_2 apto para oxidarse en iones H^+ , el segundo compuesto es oxígeno O_2 apto para su reducción en iones O^{2-} , y el producto P es agua H_2O .

Sin embargo, la aplicación también se aplica a reacciones en las que el primer compuesto M1 no es hidrógeno y en las que el segundo compuesto M2 no es oxígeno.

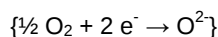
40 El ánodo 10 es el sitio de una reacción de oxidación del hidrógeno :



45 Los protones H^+ creados de este modo migran hacia la membrana central 30 a través del primer electrolito 20. Por lo tanto, este primer electrolito 20 es un material apto para conducir los protones H^+ .

Los electrones e^- producidos circulan por el exterior de la pila de combustible desde el ánodo 10 a través de un conductor 90 para encontrarse en el cátodo 50 y alimentarlo con los electrones (véase a continuación).

50 El cátodo 50 es el sitio de una reacción de reducción de oxígeno :



55 Los iones O^{2-} creados de este modo migran hacia la membrana central 30.

Por lo tanto, una primera cara 32 de la membrana central 30 está en contacto con el primer electrolito 20, y una segunda cara 35 de la membrana central 30, que se enfrenta a esta primera cara 32, está en contacto con el cátodo.

60 El primer electrolito 20 está formado por un material apto para conducir los protones H^+ (o más generalmente en el caso en el que el primer compuesto es M1, los iones $M^{(m+)}$).

La membrana central 30 está formada por un material apto para conducir los protones H^+ y apto para conducir los iones O^{2-} (o más generalmente, en el caso en el que el primer compuesto es M1 y el segundo compuesto es M2, los iones $M^{(m+)}$ y los iones $N^{(n-)}$).

65

En el seno de esta membrana central 30, estos protones H^+ y estos iones O^{2-} reaccionan de acuerdo con la reacción siguiente con el fin de producir agua (o más generalmente en el caso en el que el primer compuesto es M1 y el segundo compuesto es M2, producir un producto P) :



Además, esta membrana central 30 es porosa con porosidades 38, con el fin de permitir una mejor evacuación, hacia el cátodo 50, del agua producida de este modo por esta membrana central 30.

10 De forma ventajosa, el primer electrolito 20 y la membrana central 30 están formados por el mismo material que es apto para conducir a la vez los protones H^+ (o, en el caso general los iones $M^{(m+)}$) y los iones O^{2-} (o, en el caso general, los iones $N^{(n-)}$).

De este modo, la fabricación de la pila de combustible 1 se facilita.

15 Por ejemplo, el material de la membrana central 30 (y del primer electrolito 20) es una cerámica, que presenta la ventaja de un control de su porosidad durante la fabricación de la pila de combustible 1, por ejemplo, mediante sinterización.

20 Los ensayos realizados por los inventores muestran que dicha cerámica de conducción mixta que se puede usar como material para la pila de combustible 1 es, por ejemplo, un ceriato de bario de fórmula $BaCe_{0,85}Y_{0,15}O_{3-\delta}$ con δ positivo.

Por ejemplo, δ es inferior a 0,3.

25 Este material se denomina BCY15 y presenta una buena conducción a la vez de los protones H^+ y de los iones O^{2-} .

Se pueden usar otros materiales, por ejemplo, $BaCe_{0,5}Zr_{0,35}Sc_{0,1}Zn_{0,05}O_{3-\delta}$ o $BaCe_{0,9}Y_{0,1}Ru_{0,1}O_{3-\delta}$ con δ positivo.

30 El cátodo 50 presenta en su seno, es decir, en su volumen, los canales 52.

Cada canal 52 desemboca en un extremo sobre la membrana central 30, y en su otro extremo sobre una superficie libre 59 del cátodo 50. Estos canales 52 pueden presentar cualquier geometría, y presentar cualquier número.

35 De forma ventajosa, cada canal 52 es rectilíneo y se extiende de acuerdo con el eje principal A, es decir, de forma perpendicular a la membrana central 30.

Por lo tanto, cada canal 52 es perpendicular a la segunda cara 35 de la membrana central 30.

40 Esta geometría permite una evacuación del agua más rápida desde esta segunda cara 35 ya que los canales entonces tienen una longitud minimizada.

45 Por ejemplo el cátodo 50 presenta canales 52 paralelos, cada uno de los cuales se separa del o de los canales que le son adyacentes por una banda 55 del material del cátodo 50, extendiéndose estas bandas 55 de acuerdo con el eje principal A.

Por ejemplo, como se representa en la figura 2, que es una sección perpendicular al eje principal A del cátodo 50 de la pila de combustible 1 de la figura 1, el cátodo 50 es un cilindro cuyo eje es el eje principal A, de sección circular. Cada canal 52 tiene una forma ligeramente trapezoidal, y se separa del o de los canales a los que son adyacentes mediante una banda 55 del material del cátodo 50.

Como alternativa, el cátodo 50 presenta bandas 55 que se extienden de acuerdo con el eje principal A y se cruzan para formar una red de canales 52 paralelos rodeados por estas bandas.

55 Por ejemplo, como se representa en la figura 2, las bandas 55 se dividen en dos grupos, siendo cada banda 55 paralela a las bandas de su grupo y perpendicular a las bandas del otro grupo, con el fin de formar una red de canales 52 paralelos, cada uno de sección rectangular (espetó opcionalmente en la periferia del cátodo 50) y rodeado por cuatro bandas 55 (o menos de cuatro bandas si el canal se encuentra en la periferia del cátodo 50). Este modo de realización del cátodo 50 se representa en la figura 3.

60 Como alternativa, cada uno de estos canales 52 puede tener una sección circular.

En todos los casos, el tamaño mínimo de los canales 52 es de al -20 μm (con $1 \mu m = 10^{-6} m$).

65 Este tamaño mínimo de los canales permite un flujo del agua.

El tamaño mínimo de los canales 52 es superior al de los poros del cátodo.

Los ensayos realizados por los inventores muestran que la densidad de potencia de la pila de combustible de acuerdo con la invención es ligeramente superior a la densidad de potencia de una pila de combustible de membrana de conducción mixta.

Los inventores han realizado una pila de combustible 1 de acuerdo con la invención que comprende varias capas por combinación de los métodos siguientes :

- 10 - Formación y ensamblaje del primer electrolito 20 y de la membrana central 30 mediante una compresión en frío una sinterización del material que compone estas capas,
- Fijación del ánodo 10 sobre el primer electrolito 20 y del cátodo 50 sobre la membrana central 30 mediante un método de deposición, por ejemplo, serigrafía o fundición en cinta (en inglés "tape casting"),
- Densificación del primer electrolito 20 durante la sinterización,
- 15 - Ajuste de la porosidad de la membrana central 30.

Este método de fabricación permite facilitar la fabricación de una pila de combustible 1 de acuerdo con la invención.

La densificación del primer electrolito 20 se puede realizar mediante la adición de un agente de densificación tal como ZnO o CuO durante la sinterización.

La porosidad de la membrana central 30 se puede realizar y/o ajustar mediante la adición de aditivos que favorecen la formación de poros durante la sinterización, y/o una temperatura de sinterización más baja.

El ánodo 10 y el cátodo 50 son, por ejemplo, una cerámica o un cermet (compuesto de cerámica-metal) se fabrican de acuerdo con métodos conocidos.

Por ejemplo, la composición de una pila de combustible 1, en la que se usa la notación {ánodo/ 1^{er} electrolito/ membrana central/ cátodo}, es una de las siguientes :

BCY15-Ni/ BCY15 denso/ BCY15 poroso/ BCY15-LSCF
o

BCY15-Ni/ BCY15 denso/ BCY15 poroso/ BCY15-Ag

En las composiciones mencionadas anteriormente, LSCF se refiere a la cerámica de fórmula $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ con X e Y comprendidos entre 0 y 1, y δ positivo.

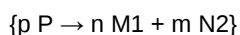
Una pila de combustibles 1 de acuerdo con la invención puede funcionar por ejemplo a una temperatura superior a 400 °C, lo que aumenta su eficacia.

La invención se ha descrito anteriormente en el caso de reacciones químicas en las que el primer compuesto M1 es hidrógeno y en las que el segundo compuesto M2 es oxígeno.

La invención se aplica también a otros casos, por ejemplo las pilas de combustible en las que el primer compuesto M1 es etanol, metano o metanol.

Además, la pila de combustible de acuerdo con la invención se ha descrito anteriormente en el caso en el que esta funciona mediante oxidación-reducción electroquímica de un primer compuesto M1 y de un segundo compuesto N2 para producir un compuesto P y electricidad. La pila de combustible de acuerdo con la invención también es apta para funcionar de forma inversa, es decir, como un aparato de hidrólisis :

Por lo tanto, el compuesto P se lleva a la pila 1 gracias a los canales 52 del cátodo 50, y se aplica una diferencia de potencial a la pila 1. A continuación, en el seno de la pila 1 se produce la reacción química global



Los electrones de la corriente eléctrica que resultan de esta diferencia de potencial se retiran de los iones $N^{(n-)}$ en el cátodo 50 (que en este caso funciona como un ánodo) y llegan al ánodo 10 (que en este caso funciona como un cátodo) en el que se recombinan con los iones $M^{(m+)}$.

Por lo tanto, un aparato de hidrólisis de este tipo es apto para producir los compuestos M1 y M2 por electrólisis del compuesto P. En el caso en el que el compuesto P es H₂O, el aparato de hidrólisis produce hidrógeno H₂ y oxígeno O₂.

Este aparato de hidrólisis, por la estructura en canales del cátodo 50, permite una entrada del compuesto P de una manera más eficaz, y por lo tanto tiene un rendimiento mejor.

Reivindicaciones

1. Pila de combustible (1) que comprende

- 5 - un ánodo (10) apto para oxidar un primer compuesto M1 en primeros iones $M^{(m+)}$ con m número entero no nulo,
 - un primer electrolito (20) que está en contacto con dicho ánodo (10),
 - un cátodo (50) apto para reducir un segundo compuesto N2 en segundos iones $N^{(n-)}$ con n número entero no
 10 nulo,
 - una membrana central (30) porosa en la que una de las caras (32) está en contacto con dicho primer electrolito
 (20), y en la que la cara opuesta (35) está en contacto con dicho cátodo (50),

dicho primer electrolito (20) estando formado por un material apto para conducir los iones $M^{(m+)}$, dicha membrana
 central (30) estando formada por un material apto para conducir a la vez los iones $M^{(m+)}$ y los iones $N^{(n-)}$, dicha pila
 15 de combustible **caracterizándose por que** dicho cátodo (50) está atravesado por una red de canales (52) cada uno
 de los cuales desemboca sobre dicha membrana central (30) y sobre una superficie libre del cátodo (50), el tamaño
 mínimo de una sección transversal de uno cualquiera de estos canales (52) siendo superior a $20\text{ }\mu\text{m}$, de un modo tal
 que la evacuación del producto P que resulta de la reacción de los iones $M^{(m+)}$ y de los iones $N^{(n-)}$ desde dicha
 membrana central (30) hacia el exterior de la pila de combustible (1) a través de estos canales (52) es posible.

- 20 2. Pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizada por que** dicho primer electrolito (20) y dicha
 membrana central (30) están formados por el mismo material que es apto para conducir a la vez los iones $M^{(m+)}$ y los
 iones $N^{(n-)}$.

- 25 3. Pila de combustible de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 **caracterizada por que** dicho primer compuesto es
 hidrógeno H_2 apto para oxidarse en iones H^+ , dicho segundo compuesto es oxígeno O_2 apto para su reducción en
 iones O^{2-} , dicho producto P es agua H_2O .

- 30 4. Pila de combustible (1) de acuerdo con la reivindicación 2 o 3 **caracterizada por que** dicho material que
 constituye dicha membrana central (30) es una cerámica.

- 35 5. Pila de combustible (1) de acuerdo con la reivindicación 4 **caracterizada por que** dicha cerámica es un ceriato de
 bario de fórmula $BaCe_{0,85}Y_{0,15}O_{3-\delta}$ con δ positivo.

6. Pila de combustible (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 **caracterizada por que** cada
 uno de dichos canales (52) es rectilíneo y se extiende de acuerdo con dicho eje principal A, es decir, de forma
 perpendicular a dicha membrana central (30).

7. Pila de combustible (1) de acuerdo con la reivindicación 6 **caracterizada por que** dicho cátodo (50) presenta
 40 canales (52) paralelos, cada uno de los cuales se separa del o de los canales que le son adyacentes por una banda
 (55) del material del cátodo (50), extendiéndose estas bandas (55) de acuerdo con el eje principal A.

8. Pila de combustible (1) de acuerdo con la reivindicación 6 **caracterizada por que** dicho cátodo (50) presenta
 45 bandas (55) que se extienden de acuerdo con el eje principal A y se cruzan para formar una red de canales (52)
 paralelos rodeados por estas bandas.

9. Pila de combustible (1) de acuerdo con la reivindicación 8 **caracterizada por que** cada uno de dichos canales
 (52) tiene sección rectangular.

- 50 10. Pila de combustible (1) de acuerdo con la reivindicación 8 **caracterizada por que** cada uno de dichos canales
 (52) tiene sección circular.

55

60

65

