

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 739**

51 Int. Cl.:

H01M 8/10 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 8/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2001 E 01943466 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.12.2015 EP 1287576**

54 Título: **Procedimiento para la aplicación de una capa de electrolito sólido en un electrodo poroso**

30 Prioridad:

09.06.2000 EP 00112393

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

28.01.2016

73 Titular/es:

**FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH (100.0%)
52425 Jülich , DE**

72 Inventor/es:

**FLECK, ROBERT;
JANSING, THOMAS;
BLASS, GÜNTER;
BUCHKREMER, HANS, PETER y
FLESC, UDO**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 557 739 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 para la aplicación de una capa de electrolito sólido en un electrodo poroso

5 La invención se refiere a un procedimiento para la aplicación de una capa de electrolito sólido en un electrodo poroso, especialmente en un electrodo para una celda cerámica sólida de combustible, en el que se aplica sobre el electrodo una capa de material electrolítico sólido mediante precipitación de las partículas sólidas de una suspensión.

10 Una celda de combustible comprende generalmente un ánodo y un cátodo entre los que se aplica una capa de electrolito. Por la superficie del ánodo se conduce un combustible y por la superficie del cátodo se conduce oxígeno. A través de la capa de electrolito se produce un intercambio de iones entre el combustible y el oxígeno de modo que entre el ánodo y el cátodo se genera una tensión.

15 La capa de electrolito, entre otros aspectos, resulta decisiva para la eficacia de una celda de combustible puesto que, por una parte, debe presentar una buena conductibilidad para los iones siendo, por otra parte, conveniente que sea en gran medida impermeable al gas para evitar un intercambio de gas entre el combustible y el oxígeno. Por este motivo se formulan elevadas exigencias a la capa de electrolito.

20 En las así llamadas celdas cerámicas sólidas de combustible (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell) el ánodo así como el cátodo se configuran a partir de un material cerámico poroso disponiendo entre los dos una capa de electrolito sólido. Se conocen celdas cerámicas sólidas de combustible con una geometría plana en las que el ánodo y el cátodo se desarrollan sobre todo ortogonalmente paralelos. Además se conoce una configuración cilíndrica o tubular en la que el ánodo rodea al cátodo cilíndrico con inclusión de la capa de electrolito sólido. En lo que se refiere a la aplicación, se conocen numerosos métodos. Del documento DE 196 09 418 C2 se deduce, por ejemplo, el método de aplicar a un electrodo plano una suspensión que contiene partículas sólidas del material electrolítico sólido. El disolvente sobrante se elimina generando una presión negativa por el lado opuesto a la suspensión del electrodo poroso. La suspensión presenta en este caso partículas de material sólido gruesas y finas, con lo que las partículas de material sólido obstruyen en principio los poros del electrodo proporcionando una buena adhesión entre la capa de electrolito y el electrodo. Las partículas finas se precipitan después sobre las partículas gruesas. La capa de material sólido se seca y se sinteriza a continuación para formar la capa de electrolito sólido. Este procedimiento de recubrimiento apenas se puede utilizar para superficies no planas dado que la aplicación uniforme de la suspensión sobre las geometrías superficiales complejas resulta difícil.

30 Del documento DE 196 09 418 C2 se deduce además que se conoce el método de fabricar la capa de electrolito mediante electroforesis o mediante fundición de láminas.

35 Por el artículo "Status of Solid Oxide Fuel Cell Technologie" de S.C. Singhal, extraído de High Temperature Electrochemistry: Ceramics and Metals, 17th Risø International Symposium and Material Science, Roskilde, Denmark, September 1996, se conoce un proceso EDV para la aplicación de la capa de electrolito (EDV: Electrochemical Vapor Deposition). Este procedimiento también es apropiado para geometrías superficiales complejas, especialmente para superficies curvadas como las que tienen las celdas de combustible cilíndricas o tubulares. Sin embargo, el proceso EDV es muy caro y complicado.

40 En este documento se describe la estructura principal de una celda de combustible tubular. La misma comprende como cátodo un cilindro interior cerámico poroso sobre el que se ha aplicado la capa de electrolito y después el ánodo a modo de camisa. Para la conexión eléctrica de dos celdas de combustible en serie, el ánodo de una de las celdas de combustible se une directamente a un así llamado interconector de la segunda celda de combustible, interrumpiéndose la capa de electrolito y el ánodo de las celdas de combustible en la zona del interconector. Del artículo mencionado resulta que tanto la capa de electrolito como el interconector y el ánodo se aplican habitualmente por medio del proceso EDV. Este artículo trata del problema de sustituir el costoso proceso EDV por otros sistemas de recubrimiento. Mientras que hoy en día, tal como se propone en el artículo, se están desarrollando y empleando nuevos procedimientos de recubrimiento para el interconector y para el ánodo, se sigue previendo el proceso EDV para la capa de electrolito con la finalidad de garantizar una calidad suficientemente alta.

La invención se basa en la misión de proponer un procedimiento sencillo para la aplicación de una capa de electrolito sólido en un electrodo poroso que también resulte apropiado para geometrías complejas.

50 De acuerdo con la invención, esta tarea se resuelve aplicando con este procedimiento, sobre el electrodo poroso, especialmente sobre el electrodo para una celda cerámica sólida de combustible, una capa de material electrolítico sólido mediante precipitación de partículas de material sólido de una suspensión, configurándose el electrodo en forma de cuerpo hueco que se sumerge en la suspensión para la aplicación de la capa de material sólido.

55 Por medio de la inmersión se consigue de manera sencilla y ventajosa una humectación uniforme de la superficie exterior a recubrir del cuerpo hueco. Por consiguiente, a través de la inmersión también se pueden recubrir geometrías de componentes complejas de una manera sencilla.

Para conseguir una formación lo más rápida posible de la capa de material sólido se produce entre el espacio interior del cuerpo hueco y la suspensión una caída de presión, de modo que un disolvente contenido en la suspensión llegue al espacio interior.

5 Una ventaja esencial de la inmersión en la suspensión, especialmente en combinación con la aplicación de una presión negativa, consiste en que, independientemente de la compleja geometría especial del cuerpo hueco, las partículas de material sólido se precipitan uniformemente sobre la superficie exterior creándose finalmente una capa de electrolito sólido fina y homogénea de grosor constante.

10 La caída de presión se mantiene preferiblemente a través de un tubo de aspiración que llega hasta el espacio interior a fin de garantizar una precipitación uniforme de las partículas de material sólido. Por consiguiente, la caída de presión o la diferencia de presión entre la cara exterior del cuerpo hueco del lado de la suspensión y la cara interior orientada hacia el espacio interior se mantiene lo más constante posible a lo largo de todo el proceso de precipitación.

15 En una variante de realización preferida el disolvente penetrado en el espacio interior se elimina. Esto permite mantener una caída de presión constante de un modo que en comparación resulta sencillo y favorece un proceso de precipitación lo más uniforme posible de las partículas de material sólido.

De una manera especialmente conveniente, a través del tubo de aspiración se elimina al mismo tiempo el disolvente con lo que no hace falta disponer un sistema de tuberías aparte para el disolvente.

20 Para un proceso de recubrimiento lo más sencillo posible se prevé ventajosamente que, al alcanzar un grosor de capa de material sólido deseado, se proceda a sacar el cuerpo hueco de la suspensión. Esto significa que se dispone de un exceso de suspensión y que no es necesario adaptar la cantidad de suspensión, en la que se sumerge el cuerpo hueco, al grosor de capa deseado.

Para evitar que la capa de material sólido ya precipitada sufra daños al sacar el cuerpo hueco de la suspensión se mantiene preferiblemente la caída de presión durante la extracción del cuerpo hueco.

25 Se considera especialmente conveniente que para la determinación del grosor de la capa de material sólido ya precipitada se recurra a la cantidad de disolvente eliminada. De la cantidad de disolvente eliminada se puede deducir la cantidad de partículas de material sólido precipitada. Esto permite una determinación fácil del grosor de capa. Adicional o alternativamente el grosor de capa se determina a partir de la cantidad de suspensión aspirada. Para ello se mide o regula simplemente el nivel de llenado de la suspensión en un recipiente en el que se ha sumergido el electrodo.

30 En una variante de realización conveniente, la suspensión presenta partículas de material sólido gruesas y finas de modo que se pueda formar una capa de electrolito sólido de gran calidad. Las partículas gruesas del material sólido se depositan en los poros del cuerpo hueco fomentando así una buena adherencia de la capa de electrolito. Las partículas finas del material sólido se precipitan después y garantizan una estructura prácticamente hermética de la capa de electrolito.

35 Para conseguir una capa de electrolito de gran calidad se prevé preferiblemente que el máximo diámetro de las partículas gruesas del material sólido corresponda aproximadamente al máximo diámetro de los poros del cuerpo hueco. Los valores de este diámetro máximo de las partículas gruesas del material sólido oscilan típicamente entre los 5 y los 20 μm . Con una elección del diámetro como ésta se evita que unas partículas gruesas eventualmente demasiado grandes del material sólido puedan dar lugar a irregularidades de la superficie y, por consiguiente, a inhomogeneidades perjudiciales. Al mismo tiempo se consigue una buena formación de la capa de electrolito en el electrodo.

El porcentaje de las partículas gruesas del material sólido oscila preferiblemente entre un 1 y un 15 % en volumen de la suspensión. Este porcentaje se considera suficiente para obstruir los poros gruesos cercanos a la superficie del cuerpo hueco.

45 Para obtener una capa de electrolito lo más densa y homogénea posible, el diámetro de las partículas finas del material sólido corresponde aproximadamente a 1/3 del mínimo diámetro de poros del cuerpo hueco. Con preferencia el diámetro es algo más pequeño que 1 μm dado que el diámetro de los poros más pequeños oscila entre 1 y 10 μm .

50 Para garantizar la resistencia de la capa aplicada en su forma seca se añade preferiblemente un aglutinante (por ejemplo polietilenimina PEI) a la suspensión (4). Esto provoca que las partículas "verdes" de la capa se peguen.

Para la aplicación adherente y hermética al gas de la capa de electrolito sólido, la capa de material sólido se seca preferiblemente a continuación y se compacta mediante sinterización. La capa obtenida es en gran medida hermética al gas. La sinterización se realiza, por ejemplo, de forma habitual, en un horno de sinterización calentado con varillas de calentamiento a temperaturas de 1300° C a 1500° C durante un período de varias horas.

55 Un ejemplo de realización de la invención se explica a continuación con mayor detalle a la vista del dibujo. Se ilustran respectivamente en representaciones esquemáticas en la

Figura 1 una estructura para la puesta en práctica del procedimiento;

Figura 2 geometrías del cuerpo hueco a modo de ejemplo y

Figura 3 un diagrama de la distribución de los tamaños de partícula de las partículas de material sólido en una suspensión.

5 De acuerdo con la figura 1, una estructura para la puesta en práctica del procedimiento presenta un recipiente 2 que contiene una suspensión 4. La suspensión 4 comprende un disolvente L, partículas de material sólido finas F y partículas de material sólido gruesas G así como un aglutinante B. Las partículas de material sólido F, G se componen de un material electrolítico sólido y se distribuyen homogéneamente en la suspensión 4. En esta suspensión 4 se sumerge un cuerpo hueco cilíndrico 6 que sirve de electrodo, especialmente de cátodo para una celda de combustible tubular. El cuerpo hueco 6 consta de cerámica porosa. Sus lados frontales abiertos se obturan por medio de sendos tapones de cierre 8A, 8B para que la suspensión 4 no pueda llegar al espacio interior 10 del cuerpo hueco 6. A través del tapón de cierre superior 8A se introduce en el espacio interior 10 un tubo de aspiración 12 que se extiende dentro del mismo aproximadamente hasta el tapón de cierre 8B opuesto. El tubo de aspiración 12 está conectado a un dispositivo de bombeo 14, disponiéndose en el mismo un caudalómetro 16. Éste está conectado a un sistema de control 18 a través del cual se controla el dispositivo de bombeo 14. El dispositivo de bombeo 14 sirve para generar una caída de presión a través de la pared 20 del cuerpo hueco 6. Entre la cara exterior orientada hacia la suspensión 4 y la cara interior orientada hacia el espacio interior 10 del cuerpo hueco 6 se crea, por lo tanto, una diferencia de presión.

20 El dispositivo de bombeo 14 ha sido diseñado para la separación de partes gaseosas y partes líquidas. A estos efectos presenta un conducto de salida 26 que desemboca en un recipiente colector 28 así como un conducto de gas de escape 30.

25 Por la cara exterior del cuerpo hueco 6 sumergido se precipitan las partículas de material sólido F, G, B formando una capa 32 de material electrolítico sólido. Como consecuencia de la creación de la diferencia de presión a través del dispositivo de bombeo 14 se obtiene una estructuración continua y duradera de la capa. Debido a la configuración porosa del cuerpo hueco 6, el disolvente L pasa por el cuerpo hueco 6 y llega al espacio interior 10. Desde aquí, el disolvente se extrae del tubo de aspiración 12, especialmente mediante bombeo continuo. Por lo tanto, el tubo de aspiración 12 sirve al mismo tiempo para extraer el gas mediante bombeo del espacio interior 10 y para extraer mediante bombeo el disolvente L para la generación y el mantenimiento de la caída de presión. El disolvente L extraído mediante bombeo se recoge en el recipiente colector 28. La cantidad de disolvente L extraído se mide por medio del caudalómetro 16. A partir de la cantidad medida, y teniendo en cuenta el porcentaje de material sólido en la suspensión 4, se calcula el grosor de capa de la capa de material sólido precipitada 32 con ayuda del sistema de control 18. Al conocer el contenido de material sólido en la suspensión (4), se puede ajustar el grosor de capa a través de la regulación del nivel 34 de la suspensión 4 en el recipiente 2, por ejemplo con ayuda de una escala 36.

35 Una vez alcanzado el grosor de capa deseado, el cuerpo hueco 6 se saca de la suspensión 4 manteniendo la diferencia de presión o la suspensión se evacua. El cuerpo hueco 6 presenta ahora una capa de material sólido 32 de material electrolítico sólido aplicada de forma homogénea. En posteriores fases del procedimiento y para completar la capa de material electrolítico sólido, la capa de material sólido 32 se seca en primer lugar preferiblemente al aire y se compacta después mediante sinterización. La sinterización se realiza, por ejemplo, en la forma habitual en un horno de sinterización calentado con varillas de calentamiento a temperaturas de 1300° C a 40 1500° C durante un período de varias horas.

El procedimiento descrito sirve para la aplicación de una capa de electrolito sólido en el ánodo de una celda de combustible de estructura cilíndrica, especialmente tubular. Mediante la inmersión en la suspensión 4 se puede conseguir de manera sencilla un recubrimiento homogéneo y uniforme del cuerpo hueco 6. Con este procedimiento se pueden recubrir especialmente geometrías de cuerpos complejas.

45 En las figuras 2A a 2D se describen, a modo de ejemplo, diferentes geometrías de cuerpos huecos 6. De acuerdo con la figura 2A se prevé una geometría cilíndrica de un cuerpo hueco 6A con lados frontales abiertos. Conforme a la figura 2B también se prevé un cuerpo hueco cilíndrico 6B cerrado por uno de sus lados frontales. Del mismo modo se pueden recubrir de manera homogénea cuerpos huecos esféricos 6C (Figura 2C) o cuerpos huecos de otras formas 6D (Figura 2D), por ejemplo en forma de L, con este procedimiento.

50 Las partículas de material sólido F, G de la suspensión 4 presentan una distribución de tamaños de partículas como la que se ilustra a modo de ejemplo en el diagrama de la figura 3. En el diagrama se indica el tamaño de partícula x μm frente a la parte de material sólido acumulada a en %. Se puede ver que el tamaño de partícula x es del orden de 0,2 μm a 20 μm , siendo el porcentaje a de partículas de material sólido finas F, que presentan un diámetro < 1 μm , superior al 95 %. Por consiguiente, la parte de partículas de material sólido gruesas G con un diámetro de partícula superior a 5 μm se encuentra en la gama de pocos puntos porcentuales referida al porcentaje total de material sólido en la suspensión 4. Con referencia a la suspensión 4 se pretende un porcentaje de 1 – 15 % en volumen de partículas de material sólido gruesas G.

60 La distribución de los tamaños de partículas se elige de manera que las partículas más grandes de las partículas de material sólido gruesas presenten un diámetro correspondiente al tamaño máximo de los poros del cuerpo hueco 6. Con las partículas de material sólido gruesas G se obstruyen por lo tanto los poros del cuerpo hueco 6 de modo que las partículas de material sólido finas F no puedan atravesar la pared 20 del cuerpo hueco. Más bien se depositan

por la cara exterior del cuerpo hueco 6 formando una capa de material sólido 32 homogénea y uniforme. Para obtener una capa de material sólido lo más densa posible y por consiguiente una capa de electrolito sólido lo más densa posible se eligen partículas de material sólido finas F muy pequeñas, especialmente del orden del 30% del tamaño de los poros pequeños. Su diámetro oscila típicamente entre 1 y 10 μm , por ejemplo.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la aplicación de una capa de electrolito sólido en un electrodo poroso (6) para una celda cerámica sólida de combustible, en el que se aplica sobre el electrodo una capa de material sólido (32) de material electrolítico sólido mediante precipitación de partículas de material sólido (F, G) de una suspensión (4),
 5 caracterizado por que
 - el electrodo (6) se configura en forma de cuerpo hueco que para la aplicación de la capa de material sólido (32) se sumerge en la suspensión (4) y
 - por que se crea una caída de presión entre el espacio interior (10) del cuerpo hueco (6) y la suspensión (4) de
 10 manera que un disolvente (1) contenido en la suspensión pueda llegar al espacio interior (10) del cuerpo hueco (6), precipitándose las partículas de material sólido (F, G) en la parte exterior del cuerpo hueco (6).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la caída de presión se mantiene a través de un tubo de aspiración (12) que penetra en el espacio interior (10).
 15
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que el disolvente (2) que entra en el cuerpo hueco (6) se elimina.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el disolvente (2) se elimina a través del
 20 tubo de aspiración (12).
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que al alcanzar un grosor de capa deseado de la capa de material sólido (32), el cuerpo hueco (6) se saca de la suspensión (4).
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la caída de presión se mantiene durante la
 25 extracción del cuerpo hueco (6) de la suspensión (4).
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el grosor de capa se determina por medición de la cantidad de disolvente (1) extraída y/o por medición de la cantidad de suspensión (4) aspirada.
 30
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la suspensión (4) presenta partículas de material sólido gruesas (G) y partículas de material sólido finas (F).
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que el diámetro máximo de las partículas de material
 35 sólido gruesas (G) corresponde aproximadamente al diámetro máximo de los poros del cuerpo hueco (6) oscilando en especialmente unos 5 y 20 μm .
10. Procedimiento según las reivindicaciones 8 a 9, caracterizado por que el porcentaje de partículas de material
 40 sólido gruesas (G) es aproximadamente del orden de 1 a 15 % en volumen de la suspensión (4).
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado por que el diámetro de las partículas de material sólido finas (F) corresponde aproximadamente a 1/3 del diámetro mínimo de los poros del cuerpo hueco (6), siendo especialmente inferior a 1 μm .
- 45 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la suspensión contiene un aglutinante (B).
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que la capa de material sólido (32) precipitada se seca y se compacta después mediante sinterización para formar la capa de electrolito sólido.

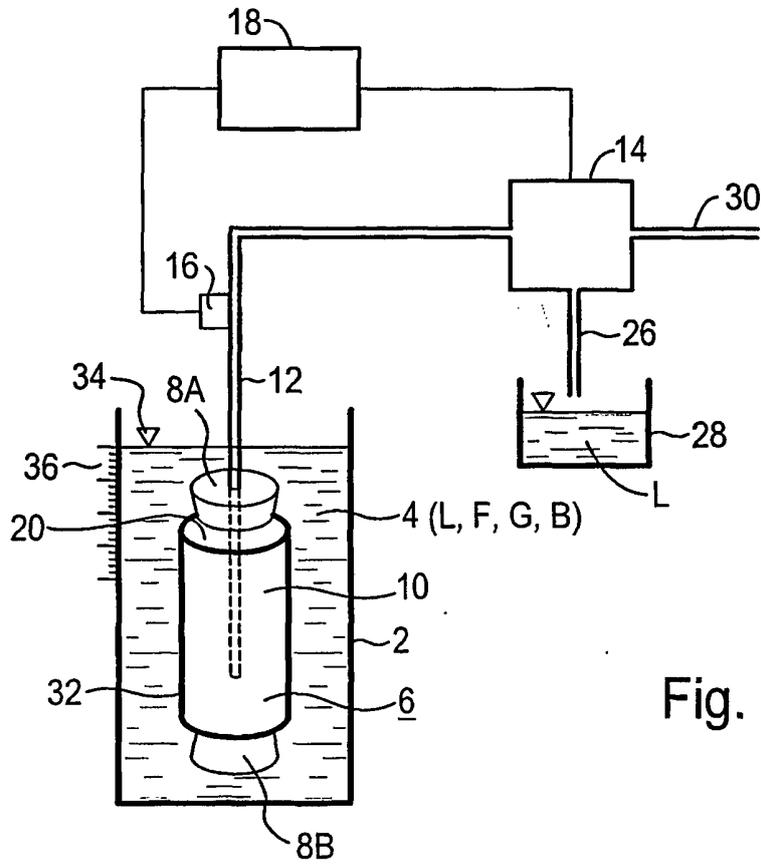


Fig. 1

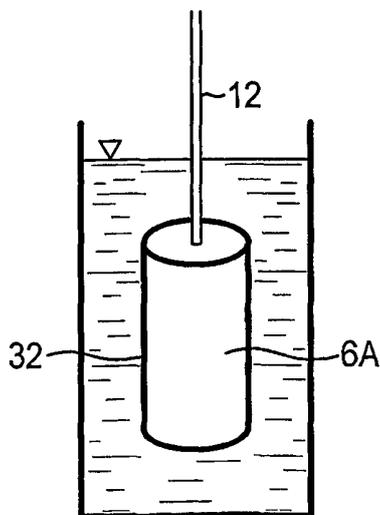


Fig. 2A

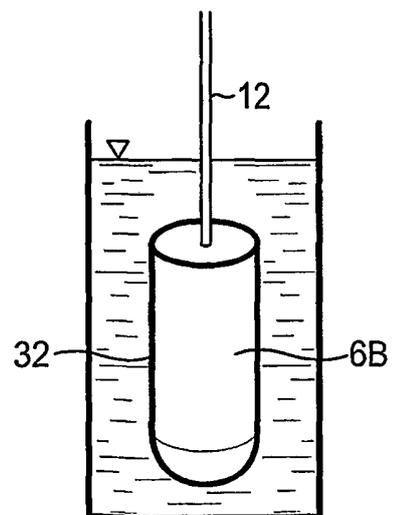


Fig. 2B

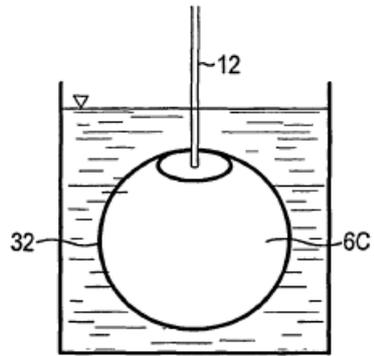


Fig. 2C

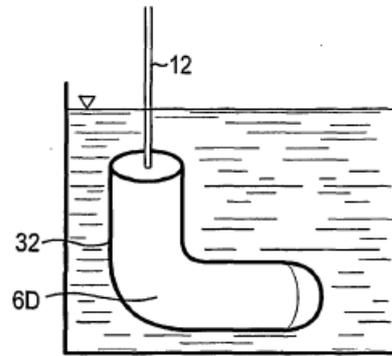


Fig. 2D

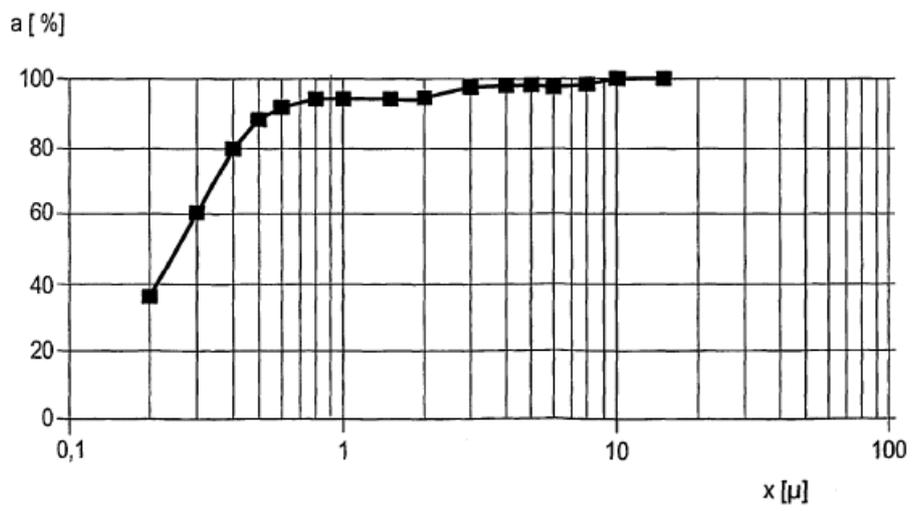


Fig. 3