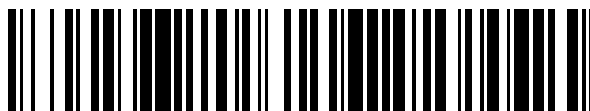


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 315**

51 Int. Cl.:

H01M 4/88 (2006.01)

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: **18.03.2010** **E 10002849 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016** **EP 2239807**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de una pila de celdas de combustible**

30 Prioridad:

09.04.2009 DE 102009017190

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

21.03.2016

73 Titular/es:

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH (100.0%)
52425 Jülich, DE

72 Inventor/es:

MENZLER, NORBERT;
DE HAART, LAMBERTUS G.J. y
BUCHKREMER, HANS PETER

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 564 315 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 fabricación de una pila de celdas de combustible

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una pila de celdas de combustible que comprende, en particular, una etapa para el control de calidad durante la fabricación de una celda de combustible.

5 Estado de la técnica

Una celda de combustible a alta temperatura (SOFC = Solid Oxide Fuel Cell - celda de combustible de óxidos sólidos) se compone de un ánodo poroso, un electrolito estanco a los gases, pero conductor de iones oxígeno y un cátodo poroso. En el ánodo se aporta un gas de combustión, por ejemplo hidrógeno o metano. En el cátodo se aporta un agente oxidante, por ejemplo aire u oxígeno puro. Aniones de oxígeno procedentes del agente oxidante son conducidos a través del electrolito al ánodo en donde oxidan al gas de combustión. En este caso, junto al calor se producen también electrones que pueden alimentar a un consumidor de energía eléctrico externo. Dado que celdas de combustible individuales sólo emiten una pequeña tensión, habitualmente se conecta conjuntamente una pluralidad de celdas en serie para formar una pila de celdas de combustible (Stack en inglés).

La temperatura de funcionamiento de una pila de SOFC se encuentra regularmente en el intervalo de 650 a 1000 °C. Una pila de celdas de combustible a alta temperatura (Stack de SOFC) con celdas de combustible planas se compone habitualmente de celdas cerámicas e interconectores metálicos. La celda cerámica está incorporada en este caso en un bastidor metálico que de nuevo está unido con el interconector. Una pila de SOFC se compone en parte de más de 50 celdas individuales.

El ánodo, cátodo y electrolito pueden ser en cada caso capas delgadas, pero pueden estar concebidos también de forma tan maciza que confieren a la celda de combustible su estabilidad mecánica. Se habla entonces de las denominadas celdas sustentadas por ánodos, cátodos o bien electrolitos.

Los materiales actualmente utilizados para los distintos componentes de las celdas se someten a un constante desarrollo. Como sistema estándar se emplea actualmente para el ánodo, que también sirve a menudo al mismo tiempo como sustrato mecánicamente portante (grosor de capa aprox. 0,3-2 mm), un cermet con contenido en Ni, en particular un NiO-8YSZ (= dióxido de zirconio estabilizado con NiO-óxido de ytrio (8% en moles)). Sobre éste se aplica el electrolito (espesor de capa aprox. 5-30 µm), consistente en 8YSZ (= dióxido de zirconio estabilizado con óxido de ytrio (8% en moles)). Como material del cátodo (grosor de capa aprox. 10-100 µm) sirve a menudo la perovskita LSM (= $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$) o LSFC (= $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$) que eventualmente están mezcladas con YSZ. En este último caso, entre la capa del electrolito de 8YSZ y la capa del cátodo de LSCF se incorpora una capa de barrera de difusión con el fin de impedir una reacción entre estos dos componentes. Esta capa de barrera de difusión (grosor de capa 5-10 µm) se compone habitualmente de óxido de cerio dotado de óxido de gadolinio (CGO).

Por un cermet (palabra compuesta del inglés *ceramic* y *metal*) se han de entender materiales compuestos a base de materiales metálicos en una matriz cerámica. Se distinguen regularmente por una dureza y resistencia al desgaste particularmente elevadas. Particularmente ventajosa se ha manifestado hasta ahora la combinación a base de dióxido de zirconio estabilizado y níquel metálico, siendo el níquel el componente electroquímicamente activo. En el caso de la fabricación del sustrato y del ánodo se utiliza a menudo óxido de níquel (NiO) en forma de partículas como material de partida. Éste se reduce en níquel metálico durante la primera puesta en funcionamiento de la celda. De manera desventajosa el níquel se vuelve a oxidar tan pronto como en el lado del gas de combustión penetra aire en la celda, por ejemplo cuando la pila es conectada o bien desconectada durante el funcionamiento. El volumen del óxido de níquel que resulta en este caso es mayor que el volumen original de las partículas de NiO utilizadas en el estado de partida. Con ello se producen tensiones en la estructura del material del sustrato y del ánodo que se descomponen, por norma general, mediante la formación de grietas. En virtud de las elevadas tensiones, el electrolito también se puede desgarrar, con lo cual la celda de combustible se vuelve inaprovechable. Este problema, también conocido bajo la expresión problemática de re-oxidación, se manifiesta cuando el electrolito se encuentra bajo la tensión inherente de compresión condicionada por la fabricación.

Los problemas mediante la re-oxidación del níquel se podrían reducir si se utilizara, en lugar de níquel, otro material eléctricamente conductor tal como, por ejemplo, cobre o un material cerámico eléctricamente conductor. De manera desventajosa, hasta ahora no se ha conseguido encontrar una alternativa real al níquel. Determinante para la utilidad de un material conductor en una celda de combustible son, junto a la conductividad eléctrica, la actividad catalítica, la estabilidad bajo condiciones reductoras y una reactividad lo más baja posible con otros componentes de la celda de combustible.

En virtud de la pluralidad de celdas individuales en una pila de SOFC, con cada celda individual defectuosa aumenta el riesgo de que toda la pila no muestre el rendimiento global exigido. Además, defectos mayores pueden conducir a un incendio o, en última instancia, a la destrucción completa de la pila de celdas de combustible. Un montaje de celdas individuales defectuosas o aquellas que no cumplen las especificaciones predeterminadas conduce, por consiguiente, a un riesgo considerable en los costes de producción y es contraproducente en relación con una garantía de calidad inherente a la producción.

A partir de la bibliografía se conocen diferentes sistemas que posibilitan una verificación de la pila de celdas de combustible ensamblada. A ellos pertenecen procedimientos de vigilancia de las tuberías de hidrógeno de un sistema de celdas de combustible que trabajan tanto en línea como pueden llevarse a cabo también a intervalos determinados. Además, se describen procedimientos para la vigilancia de valores de corriente o tensión de celdas individuales como sistemas de vigilancia.

Sin embargo, hasta la fecha sólo se conocen unos pocos métodos de examen mediante los cuales las celdas de combustible (SOFC) individuales puedan ser ya examinadas antes del ensamblaje para formar una pila. A ellos pertenecen, por una parte, los procedimientos de examen destructivos tales como, p. ej., ensayos de rotura mecánicos. Estos se llevan a cabo, por norma general, sólo en formas constructivas especiales, p. ej., plaquitas, de manera correspondiente a las prescripciones de examen respectivas o basándose en ellas (ensayo de flexión de 3 puntos, 4 puntos, de doble anillo, material cerámico de alto rendimiento - propiedades mecánicas de cerámica monolítica a temperatura ambiente - Parte 1: Determinación de la resistencia a la flexión; versión alemana EN 843-1:2006; vidrio en la ingeniería civil - Determinación de la resistencia a la flexión del vidrio - Parte 5: Ensayo de flexión de doble anillo en muestras en forma de placa con pequeñas superficies de ensayo (ISO/DIS 1288-5:2007); versión alemana prEN ISO 1288-5:2007; vidrio en la ingeniería civil - Determinación de la resistencia a la flexión del vidrio - Parte 5: Ensayo de flexión de doble anillo en muestras en forma de placa con pequeñas superficies de ensayo; versión alemana EN 1288-5:2000). De manera desventajosa, las celdas se destruyen en este caso. El ensayo proporciona, por consiguiente, sólo puntos orientativos para la idoneidad en principio de un método de fabricación, pero no como una garantía para una celda individual fabricada.

Por otro lado, se conocen ensayos en semiceldas (sustrato, ánodo, electrolito) en estado final sinterizado, cortadas a medida, en cuanto a la fuga del electrolito. En este ensayo se mide primeramente la fuga de la semicelda a través del electrolito (véase la Figura 1). La medición de la fuga puede llevarse a cabo, por norma general, como sigue: una semicelda se estanqueiza sobre la superficie del electrolito por medio de una junta flexible y, a continuación, se hace el vacío en la cara estanqueizada. Después de alcanzar un vacío límite se añade a la cara enfrentada aire o, p. ej., helio y, en el primer caso, se registra el aumento de presión en el lado de vacío a lo largo del tiempo y en el segundo caso se mide el helio difundido en la cara de vacío mediante espectrometría de masas. En el caso de una superficie de medición conocida se obtiene un valor de estanqueidad a fugas, referido a la diferencia de presión y al tiempo. Por norma general, semiceldas examinadas de este modo no se continúan utilizando para la formación de la pila.

Sin embargo, la medición antes mencionada de la fuga a través del electrolito conduce, por norma general, a un valor de medición que, para la funcionalidad de la SOFC representa una magnitud de referencia en principio errónea. Durante esta medición, el sustrato y el ánodo de la SOFC se presentan, al igual que durante la fabricación, en estado oxidado. Sin embargo, de forma más realista y, con ello, deseada sería una medición en estado reducido tal como se presentan posteriormente las celdas de SOFC bajo condiciones de aplicación.

Una variación del valor de la fuga debido a la reducción del NiO en Ni en el lado del ánodo habitualmente empleado al comienzo del funcionamiento no puede determinarse desventajosamente mediante este método de medición (ensayo de fuga de He o método de aumento de presión). Primeros ensayos para la medición de la tasa de fuga en estado oxidado y reducido del ánodo han demostrado que la fuga aumenta mediante la reducción típicamente a 5 hasta 50 veces. No obstante, el aumento no es reproducible y, por consiguiente, sólo tendencialmente relevante. Por lo tanto, tampoco este método puede emplearse de manera conveniente con el fin de ensayar, por ejemplo, cada 10ª o 20ª semicelda de una producción, dado que sólo se puede sacar una conclusión de manera insuficiente del resultado de medición singular en cuanto a la propiedad de los componentes restantes.

Una alternativa de ello es una reducción del lado del ánodo de las semiceldas con la subsiguiente medición de la fuga (véase la Figura 2). No obstante, la celda medida no fue empleada por sí misma hasta ahora en una pila de celdas de combustible, dado que la semicelda debería ser revestida después de la etapa de examen con un cátodo y ser sinterizada de forma oxidante a continuación. En este caso, se oxidarían de nuevo el sustrato y el ánodo lo cual, como ya se ha recogido precedentemente con respecto al tema de la problemática de re-oxidación, conduce a menudo a una destrucción de la celda.

Por consiguiente, hasta ahora las mediciones de la fuga sólo proporcionaban de manera representativa para otras celdas de combustible fabricadas de manera similar o idéntica, que fueron montadas en una pila de celdas de

combustible, una afirmación con respecto a la estanqueidad durante el almacenamiento de esta pila de celdas de combustible.

Asimismo, tampoco se ha acreditado una sinterización alternativa de una semicelda revestida con un cátodo habitual bajo condiciones inertes o de vacío, ya que con ello se destruye asimismo el material del cátodo.

- 5 Los cátodos se ven sometidos a muchos requisitos en una celda de combustible a alta temperatura. El material del cátodo debería, por lo tanto, presentar una conductividad eléctrica y una temperatura de fusión elevadas, el coeficiente de dilatación térmica debería estar adaptado al electrolito sólido, el material debería presentar una buena adherencia al electrolito sólido, mostrar estabilidad química al aire y en fases gaseosas oxidantes, ser estable en fase hasta la temperatura de funcionamiento, no debería pasar a formar parte de una reacción química con el electrolito sólido, debería presentar una elevada permeabilidad al oxígeno y, además, mostrar sólo una baja resistencia a la polarización en electrodos fabricados con el mismo.

- 10 Bajo estas condiciones y las condiciones marco de temperatura y presión de oxígeno, estos requisitos solo los cumplen actualmente metales nobles tales como platino, paladio y sus aleaciones, así como una serie de óxidos mixtos. Los más prometedores son óxidos mixtos del tipo perovskita (ABO_3) y aquellos con una estructura de K_2NiF_4 relacionada con la estructura de perovskita. De estos óxidos mixtos se examinaron de la manera más intensa hasta ahora las manganitas y ferritas/cobaltitas sustituidas y se sometieron a ensayo en la práctica en funcionamiento durante un periodo prolongado.

- 15 Por los motivos antes mencionados, resulta la problemática de que hasta ahora no existen métodos relevantes razonables como para someter a ensayo durante la fabricación de una pila de celdas de combustible en un estadio de fabricación temprano, algunas o ventajosamente incluso todas las celdas individuales utilizadas en relación con su funcionalidad y calidad electroquímica con el fin de obtener de esta forma todavía, antes de la incorporación, informaciones en relación con su idoneidad.

El documento DE 19626342 A1 describe un proceso de examen de la conductividad y fuga en una semicelda de ánodo de SOFC reducida.

25 Misión y solución de la invención

Misión de la invención es habilitar un procedimiento, con cuya ayuda puedan construirse celdas individuales de combustible de óxido sólido (SOFC) para formar una pila de celdas de combustible de modo que no tenga lugar la incorporación de celdas defectuosas o celdas que no cumplan las diversas especificaciones.

- 30 El problema de la invención se resuelve mediante un procedimiento para la fabricación de una pila de celdas de combustible conforme a la reivindicación principal. En las reivindicaciones subordinadas en cada caso a la anterior se pueden deducir ejecuciones ventajosas del procedimiento.

Objeto de la invención

- 35 La invención se basa en un procedimiento no destructivo para la caracterización de celdas de combustible individuales en relación con la capacidad electroquímica y/o la estanqueidad del electrolito que pueda ser integrado ventajosamente de forma directa en el proceso de fabricación para la fabricación de una pila de celdas de combustible. Por una parte, la ventaja del procedimiento estriba en el ahorro de los costes de producción, dado que el procedimiento tiene lugar durante el proceso de fabricación de una pila de celdas de combustible antes de la producción definitiva de las celdas, es decir, en la denominada semicelda y, por otra parte, en un ahorro considerable de costos y de trabajo durante el montaje de la pila, dado que para el montaje pasan a utilizarse partes esencialmente examinadas y valoradas positivamente.

La invención prevé someter a ensayo celdas de combustible individuales durante la fabricación de las celdas en estado de la semicelda, por una parte en cuanto a la estanqueidad del electrolito y/o, por otra parte, electroquímicamente. Particularmente ventajoso puede ser aplicar ambos métodos de ensayo de forma acumulativa en una semicelda.

- 45 La invención se manifiesta en la primera de dos formas de realización alternativas que en cada caso ofrecen ventajas por sí mismas. La primera variante proporciona, en virtud de la verificación de la semicelda en estado reducido, un valor de medición directo y próximo a la realidad, pero para ello debe aceptar limitaciones en la elección del material del cátodo. La segunda variante, no de acuerdo con la invención, no está limitada en la elección del material del cátodo, pero sólo puede adoptar afirmaciones indirectas, dado que la verificación tiene lugar en estado oxidado de la semicelda.

Una premisa esencial para la invención es disponer de un material para el cátodo que no requiera de elevadas temperaturas de sinterización (T_s) para ser lo suficientemente eficaz. Esto significa que el material del cátodo empleado presenta una temperatura de sinterización por debajo de 950 °C. Con ello, es posible poder realizar los exámenes de la capacidad y/o de la estanqueidad a fugas en la semicelda en estado reducido, sin solicitar demasiado al ánodo y al sustrato debido a la subsiguiente sinterización oxidante.

La secuencia de una producción de la celda, la verificación de la celda producida, así como el subsiguiente ensamblaje de una pila de celdas de combustible (construcción de pila) a partir de las celdas examinadas está representada de acuerdo con la invención como en las Figuras 3 y 4 y varían ligeramente en función del diseño elegido y del tipo de verificación.

La invención sirve, en particular, en el caso de requisitos de calidad determinados a las celdas individuales en el prelude de un ensamblaje, para examinar las celdas individuales disponibles en cuanto a si satisfacen estos requisitos de calidad predeterminados o no. De este modo se puede asegurar que en la pila se monten en última instancia sólo celdas individuales verificadas positivamente, es decir, que satisfacen los requisitos de calidad predeterminados, con el fin de garantizar de esta forma una calidad fiable de toda la pila.

En el marco de la invención se entiende bajo el término “ánodo” tanto un ánodo como una combinación a base de un sustrato de ánodo y al menos una capa de ánodo propiamente dicha. Asimismo, el término “cátodo” comprende de acuerdo con la invención tanto un cátodo como una combinación a base de un cátodo y una capa colectora de corriente. Además, en el marco de la invención deben quedar conjuntamente abarcadas también ejecuciones con las denominadas capas intermedias o bien capas adhesivas, aun cuando no se indique explícitamente en cada caso.

Por un cermet se han de entender materiales compuestos de materiales cerámicos en una matriz metálica. Un material adecuado empleado típicamente como ánodo es 8YSZ y Ni, o $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ y Ni, con Me = metal alcalinotérreo o de tierras raras y $0 < x < 1$.

Conforme a la invención, la sinterización del cátodo tiene lugar a temperaturas por debajo de 950 °C a lo largo de varias horas. Ventajosamente, la sinterización se lleva a cabo a temperaturas incluso inferiores a 850 °C. Esto corresponde a la temperatura de ensamblaje de materiales de soldadura de vidrio actuales y hasta ahora no ha conducido a efectos negativos sobre los componentes metálicos. El material del cátodo empleado presenta, a pesar de la baja temperatura de sinterización, una buena adherencia al electrolito y muestra a temperaturas de 800 °C una potencia de 1-2 A/cm² (en función de la composición y estequiometría del cátodo).

El cátodo que sinteriza a baja temperatura ($T_s < 950$ °C) puede estar formado, por ejemplo, por $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ o puede presentar estequiometrías similares (p. ej., $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$). Entre el electrolito y el cátodo puede estar dispuesta opcionalmente además una capa intermedia, por ejemplo una capa con contenido en CeO_2 . La capa intermedia puede ser sinterizada ventajosamente bajo una atmósfera inerte (o vacío moderado) a T_s entre 1150 y 1350 °C, o puede tener lugar a través de un procedimiento de separación físico (evaporación con chorro de electrones, pulverización catódica), electroforesis o separación en fase gaseosa química sin tratamiento térmico adicional. La sinterización del cátodo puede tener lugar ventajosamente durante el primer calentamiento de la celda de combustible en su funcionamiento o antes de la incorporación en una etapa del proceso separada.

En una variante no de acuerdo con la invención, se recurre a la verificación de la semicelda en estado oxidado. En este caso, se determina únicamente un valor para la estanqueidad a fugas, que no permite ciertamente una afirmación directa, pero sí indirecta sobre la calidad de la semicelda. En la medida en que el resultado del examen corresponda a determinadas especificaciones, también esta semicelda es ensamblada a continuación con otras semiceldas examinadas para formar una pila de celdas de combustible.

Como requisito de calidad podría mencionarse, por ejemplo, un valor de 2×10^{-5} hPa dm³ /s cm² en estado oxidado del ánodo con helio como gas de prueba. Dispositivos de ensayo de fugas de helio se pueden adquirir como sistemas de aparatos de ensayo completos. En la medida en que estén presentes especificaciones de calidad correspondientes, pueden emplearse, sin embargo, también otros gases de prueba tales como, por ejemplo, el aire.

En el caso de la mención de requisitos de calidad para el rendimiento mínimo de la celda se ha de tener en cuenta que éste, entre otros, es determinado por el material del cátodo que en este estado todavía no ha sido sometido a examen.

Como orden de magnitud adecuado para el rendimiento mínimo de la celda podrían indicarse, por ejemplo: para un cátodo LSM: 1,3 A/cm² a 800 °C y 0,7 V; para un cátodo LSCF: 1,7 A/cm² en las mismas condiciones.

Estos valores se determinaron, por ejemplo, para el examen con hidrógeno puro. En el proceso de producción se utiliza, por norma general, sin embargo, gas de formación que, en condiciones marco por lo demás idénticas, debería conducir a valores claramente inferiores.

5 De acuerdo con la invención, los exámenes en las semiceldas se llevan a cabo durante el proceso de fabricación propiamente dicho. De manera ideal, las semiceldas producidas deberían permanecer sobre la cinta de producción, o bien deberían ser trasladadas sólo durante un breve plazo para los exámenes. En el caso de los exámenes en estado reducido, las semiceldas podrían recorrer, por ejemplo, primero un horno de paso continuo de reducción y, a continuación, podrían ser trasladadas a los puestos de ensayo correspondientes para verificar la estanqueidad frente a fugas y/o el rendimiento de la celda.

10 La verificación del rendimiento de la semicelda podría, sin embargo, llevarse a cabo ventajosamente también de forma directa en la cinta de producción. En particular, podría estar previsto un robot que invirtiera de manera correspondiente las semiceldas para los exámenes, en la medida en que esto se requiriera.

15 Para el examen electroquímico, la semicelda se pone en contacto con un electrodo auxiliar temporal. Electrodo auxiliares de este tipo pueden consistir, por ejemplo, en una red de platino que son presionados sobre la semicelda temporalmente para la toma de corriente para la medición de la tensión de la celda y, a continuación, son retirados de nuevo.

20 La semicelda puede disponerse, p. ej., directamente en un horno bajo condiciones reductoras y, con ello, es reducida. Alternativamente, después del proceso de sinterización del electrolito, la muestra puede ser transportada a través de un horno especial o la semicelda puede ser colocada bajo una campana especial o ser reducida en el lado del ánodo.

La reducción propiamente dicha puede llevarse a cabo tanto con H_2 puro como con mezclas a base de H_2 y gas inerte (Ar , N_2). La duración de la reducción depende de a) la cantidad de níquel en el sustrato y el ánodo, b) la cantidad de H_2 que es aportada c) la temperatura. Los tres parámetros se han de adaptar en cada caso previamente a la celda específica.

25 Cuando el horno está bien estanqueizado en el lado del ánodo hacia el exterior y hacia el lado del aire, se pueden renunciar a una campana. Para el caso de que, p. ej., se tengan que examinar varias celdas al mismo tiempo, puede ser ventajoso colocar en cada caso una campana por encima de las semiceldas con el fin de evitar gases erróneos. Además, una campana pequeña tendría la ventaja de que se requeriría sólo poco gas.

30 La medición propiamente dicha debería tener lugar bajo temperaturas elevadas, esto significa, por ejemplo, dentro del horno. De manera ideal, los contactos del lado del ánodo están integrados de forma inteligente en la campana, de modo que con la colocación de la campana sobre la semicelda tiene lugar al mismo tiempo el contacto.

Parte descriptiva especial

35 En lo que sigue se explica con mayor detalle la invención con ayuda de Figuras y Ejemplos de realización, sin que con ello tenga que considerarse una limitación del objeto de la invención. El ensamblaje de una pila de celdas de combustible a base de las celdas individuales es habitual para un experto en la materia. Por lo tanto, las explicaciones que siguen deben explicar, en particular, la parte de los exámenes cualitativos de las semiceldas dentro del proceso general de la fabricación de una pila de celdas de combustible.

Figura 1:

40 Verificación esquemática de la tasa de fugas conforme al estado de la técnica en una semicelda con ánodo presente en estado oxidado (Variante 2). Sin embargo, estrictamente considerados, los resultados obtenidos con ello no son representativos de una celda individual que se encuentra en funcionamiento y, por consiguiente para un ánodo presente en estado reducido.

Figura 2:

45 Verificación esquemática de la tasa de fugas conforme al estado de la técnica en una semicelda con un ánodo presente en estado reducido (Variante 1). Los resultados reflejan las condiciones de una celda que se encuentra en funcionamiento. Sin embargo esta semicelda no puede ser montada en la pila de celdas de combustible en el caso de utilizar un cátodo conforme al estado de la técnica en virtud de las elevadas temperaturas y condiciones oxidantes, dado que esta etapa del proceso conduce regularmente a la destrucción del ánodo o bien del sustrato.

Figura 3: Producción esquemática de la celda de acuerdo con la invención/montaje de la pila con “diseño de casete” con verificación de la potencia y de la fuga.

Figura 4: Producción esquemática de la celda de acuerdo con la invención/montaje de la pila con “diseño estacionario” con verificación de la potencia y de la fuga.

5 Figura 5: Estructura esquemática de la medición de acuerdo con la invención para la determinación de la tasa de fuga de la semicelda con un ánodo presente en estado reducido.

Figura 6: Estructura esquemática de la medición de acuerdo con la invención para la determinación de la tensión de los bornes (de la celda) abierta (OCV = siglas inglesas de voltaje de circuito abierto) y capacidad electroquímica de la semicelda con un ánodo presente en estado reducido.

10 Para la producción de la celda y el montaje de la pila en “diseño de casete” con verificación intermedia de la capacidad electroquímica de las celdas según la Variante 1 (véase la Figura 3), las etapas son, por ejemplo, como siguen:

- Producción de una semicelda que comprende sustrato, ánodo y electrolito
- opcional durante el uso posterior de cátodos LSCF: aplicación de la barrera de difusión de CGO
- 15 • reducción del sustrato y ánodo
- ensayo en cuanto a fugas del electrolito y/o ensayo en cuanto a la capacidad electroquímica y, con ello, indirectamente de fugas del electrolito
- soldadura de la semicelda en la cubierta superior de una casete
- soldadura de la cubierta superior con la semicelda soldada con la cubierta inferior para la producción de una
- 20 • casete completa
- revestimiento del cátodo (tratamiento térmico a bajas temperaturas (por debajo de 950 °C) para la adherencia del cátodo a electrolitos, sin dañar a otros componentes de la pila)
- aplicación de capas de contacto y juntas de material de soldadura de vidrio sobre las casetes
- ensamblaje de la pila de celdas a partir de las casetes individuales
- 25 • unión de la pila de celdas con atmósfera reductora sobre la cara del ánodo y con sinterización “in situ” simultánea de las capas de cátodo
- utilización de la pila de celdas de combustible en el sistema y puesta en funcionamiento del mismo.

Ejemplo de realización 1 para la Variante 1: Estanqueidad a fugas del electrolito

- Preparación de un sustrato de ánodo consistente en NiO y 8YSZ a través de prensado en caliente o
 - 30 - colada de láminas;
 - sinterización previa del sustrato (p. ej., 1230 °C);
 - revestimiento del sustrato con un ánodo de NiO/8YSZ y un electrolito de 8YSZ a través de colado de barbotina en vacío (alternativamente también serían posibles una serigrafía o revestimiento con rodillo);
 - sinterización de la unidad para la estanqueidad a los gases del electrolito (p. ej., 1400 °C);
 - 35 - confección de la semicelda (cortar a medida);
 - medición de la fuga de electrolito, liberación para el procesamiento adicional o desecho de la pieza componente;
 - revestimiento de la capa intermedia con $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ a través de serigrafía y sinterización de la capa intermedia a 1250 °C;
 - 40 - revestimiento con cátodo de LSFC a través de serigrafía y secado;
- a continuación tiene lugar la verificación en el estado de medición de la celda individual (para la caracterización electroquímica de toda la estructura de la celda; la medición sirve para la caracterización ex-situ posterior de la producción de la celda) o el montaje en la pila.

Ejemplo de realización 2 para la Variante 1: Electroquímica y capacidad

- 45 La disposición de medición para una verificación de este tipo se representa en la Figura 5. Una semicelda que comprende un sustrato (3) a base de NiO/8YSZ (300 - 1500 μm), una capa de ánodo (4) aplicada sobre la anterior, asimismo a base de NiO/8YSZ (7 μm), así como una capa de electrolito (5) que se encuentra sobre ella a base de 8YSZ (10 μm) se somete a un examen de acuerdo con la invención. Para ello, la semicelda es calentada durante breve tiempo (3 a 5 horas) hasta temperaturas de al menos 600 °C y como máximo 900 °C bajo una atmósfera
- 50 reductora de hidrógeno (por ejemplo en un horno de paso continuo) para la reducción del lado del ánodo. La semicelda con ánodo reducido se coloca de manera correspondiente a la Figura 5 sobre una base de transporte (6) (ventajosamente directamente a continuación del horno de paso continuo de reducción) y se pone en contacto por ambas caras con una red de platino (2). Alternativamente, también sería adecuada para el lado del ánodo una red de oro o de plata, eventualmente también una red de níquel.

El lado del ánodo se solicita bajo una campana (1) con una atmósfera de H₂ moderada (p. ej., 3% de H₂ en N₂ o Ar) y se calienta brevemente hasta al menos 600 °C y como máximo 700 °C (p. ej., en un horno de paso continuo). Mientras tanto, la semicelda se mide de forma galvanostática de manera correspondiente una medición característica habitual, disponiendo las redes de platino (2) para ello de un contacto (8) hacia el exterior.

- 5 En lugar del registro de toda la característica, es decir, a la que se alimenta una densidad de corriente de cero a aprox. 2 A/cm², se puede acceder alternativamente también a sólo algunos "puntos de densidad de corriente" (p. ej., en pasos de 0,2 A/cm²). La característica determinada o los puntos de la característica proporcionan entonces respuestas a dos cuestiones:
- 10 1) ¿Corresponde la tensión de la celda abierta (OCV) al valor teórico calculado según la ecuación de Nernst?, es decir, ¿es el electrolito estanco a los gases bajo las condiciones gaseosas elegidas ? (la ecuación de Nernst depende de las presiones parciales de oxígeno de los dos lados del electrodo; incluida la presión parcial de vapor de agua en el lado del ánodo)
- 2) ¿Corresponde la resistencia de la celda a los valores de seguridad de calidad predeterminados (p. ej., cátodo doble LSM: 0,40 ± 0,10 Ω·cm², cátodo LSCF: 0,24 ± 0,05 Ω·cm² a 700 °C y 0,7 V) ?.
- 15 Si uno de los dos parámetros o ambos no corresponde a los requisitos, la celda puede ser expulsada ventajosamente en este temprano punto del acabado y, eventualmente, se puede continuar examinando. Cuando los dos parámetros están en orden, la celda se continúa procesando directamente.

Ejemplo de realización 3 para la Variante 1: Medición de las fugas

- 20 Esta ejecución de la verificación posibilita el examen de la estanqueidad a fugas del electrolito y no a la capacidad electroquímica de la celda. Este inconveniente se compensa mediante la ventaja de que la medición puede tener lugar a la temperatura ambiente. Cuál de los dos métodos pasa a emplearse durante la producción de SOFC depende, entre otros, de lo bien que estén aseguradas frente a la calidad las distintas etapas de acabado, de lo elevada que sea la capacidad de reproducción de la calidad de acabado y de si, por ejemplo, se dispone de un cátodo que no requiere una temperatura de sinterización elevada, dado que el examen de la celda puede tener lugar
- 25 en estado oxidado o reducido de la semicelda.

En el caso de la medición de la estanqueidad de la semicelda en estado reducido se obtiene el valor de fuga conveniente para la funcionalidad, pero se requiere un cátodo con una baja temperatura de sinterización, es decir, con una temperatura de sinterización que regularmente se encuentra por debajo de 950 °C.

- 30 La configuración del ensayo puede elegirse de manera correspondiente a la Figura 6. Una semicelda que comprende un sustrato (3) a base de NiO/8YSZ (300 - 1500 μm), una capa de ánodo (4) aplicada sobre la anterior, asimismo a base de NiO/8YSZ (7 μm) así como una capa de electrolito (5) que se encuentra sobre ella a base de 8YSZ (10 μm) se provee hacia arriba con una campana (1) que está estanqueizada mediante una junta de caucho vulcanizado (10) con respecto a la cinta transportadora (6). He (8) es alimentado desde abajo, en contra del electrolito. Rodeando al sustrato se encuentran uno o varios detectores de He que están conectados a un dispositivo
- 35 de ensayo de fugas de He con espectrómetro de masas (11). Los sistemas de ensayo de fugas de He están ya disponibles en el comercio. El caudal de He puede convertirse directamente en una tasa de fuga en hPa dm³/cm² s. Esto significa que en el caso de una diferencia de presión conocida entre los lados del electrodo y la superficie de medición conocida en el lado del electrolito se obtiene inmediatamente la estanqueidad a fugas del electrolito. En base a este valor, la celda puede ser desechada o se puede continuar procesando.
- 40 Alternativamente al empleo de un dispositivo de ensayo de fugas de He, también se puede examinar la estanqueidad a fugas con el denominado método de aumento de la presión. En este caso, en lugar del gas He en el lado del electrolito se aplica una presión negativa y se determina el tiempo que requiere el aire para difundirse desde el lado del ánodo a través del electrolito hacia el lado del electrolito y para compensar la diferencia de presión. Por norma general, se determina el tiempo que se requiere con el fin de alcanzar una diferencia de presión
- 45 predeterminada. Un control por ordenador conectado puede convertir este valor de diferencia de presión con una superficie de medición conocida asimismo de inmediato en una tasa de fuga.

Ejemplo de realización 4 para la Variante 2: Medición de las fugas

La realización corresponde, a excepción de la reducción del ánodo y del material del cátodo posteriormente elegido, así como a las temperaturas de sinterización correspondientes para ello, al Ejemplo de realización 3.

- 50 La variante de la verificación de una semicelda con ánodo reducido puede integrarse en sus formas de realización respectivas ventajosamente en una producción de la celda y, por consiguiente, posibilitar de acuerdo con la

invención la producción en serie de SOFC con una verificación de la pieza componente exenta de daños al cien por cien. Los procedimientos de acuerdo con la invención sirven, por consiguiente, para el control no destructivo de la calidad durante la producción de celdas de combustible individuales para una pila de celdas de combustible.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de una pila de celdas de combustible, con las etapas:
 - a) se produce una primera semicelda que comprende un sustrato, un ánodo dispuesto sobre el mismo, así como un electrolito dispuesto sobre el ánodo,
 - 5 b) la semicelda se reduce,
 - c) para la primera semicelda reducida se determina un valor para la estanqueidad a fugas del electrolito o un valor para la resistencia de la celda,
 - d) en la medida en que el valor determinado para la estanqueidad a fugas del electrolito y/o el valor para la resistencia de la celda satisfaga un requisito de calidad predeterminado, la primera semicelda es revestida a continuación con un cátodo,
 - 10 e) la primera celda de combustible, así producida, se incorpora junto con al menos otra celda de combustible, en una pila de celdas de combustible, en donde el cátodo de la primera celda de combustible se sinteriza "in situ" durante la primera puesta en funcionamiento de la pila,
 - e) en el que se emplea un material de cátodo con una temperatura de sinterización (T_s) por debajo de 950 °C,
 - 15 f) en el que la incorporación de las celdas de combustible adicionales en la pila de celdas de combustible sólo tiene lugar en la medida en que el valor determinado para la estanqueidad a fugas del electrolito y/o el valor para la resistencia de la celda, también esta celda de combustible adicional satisfaga un requisito de calidad predeterminado.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el valor para la estanqueidad a fugas del electrolito tiene lugar a través de una medición de la estanqueidad a la fuga.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la determinación de la estanqueidad a fugas del electrolito tiene lugar a temperaturas entre 500 y 1000 °C, en particular entre 600 y 850 °C.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que para la primera celda de combustible se emplea un material del cátodo con una temperatura de sinterización (T_s) por debajo de 850 °C.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el valor para la estanqueidad del electrolito se determina debido a que la primera semicelda se contacta eléctricamente y tiene lugar una determinación electroquímica de la tensión en los bornes de la celda.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el valor para la resistencia de la celda se determina a través de una medición de la corriente/tensión electroquímica.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, en el que se determina tanto un valor para la estanqueidad a fugas del electrolito como un valor para la resistencia de la celda.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que para la primera semicelda se emplea un ánodo a base de un cermet con contenido en níquel.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la primera celda de combustible examinada se introduce en una casete y se unen varias casetes para formar una pila de celdas de combustible.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la primera celda de combustible examinada se incorpora en un bastidor en la pila de celdas de combustible.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la semicelda se calienta para la reducción del lado del ánodo bajo una atmósfera reductora de hidrógeno.

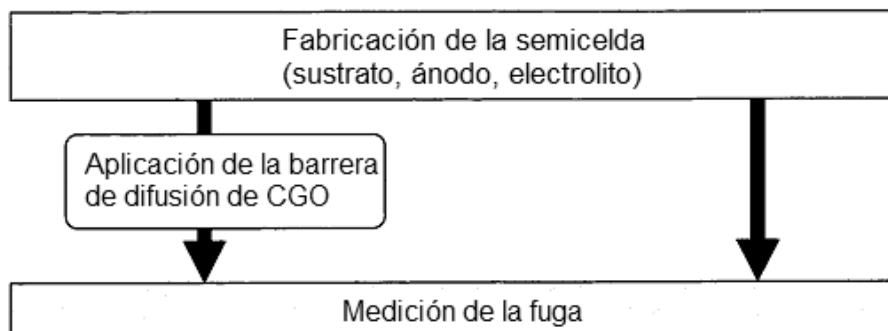


Figura 1

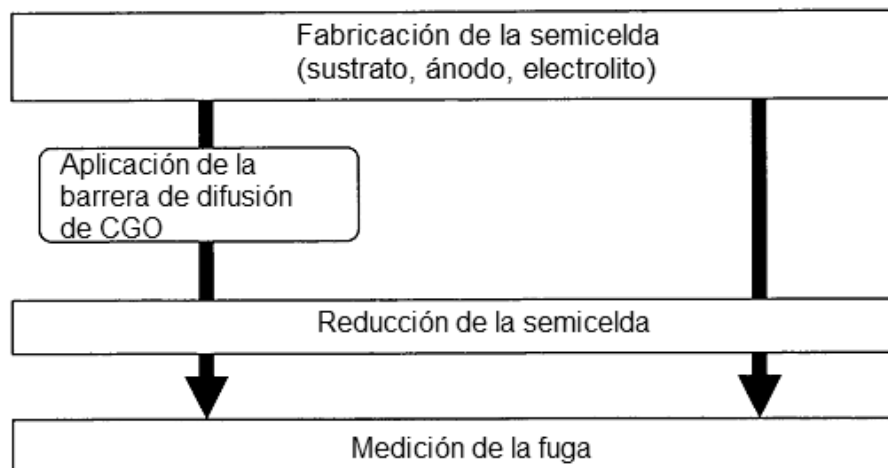


Figura 2

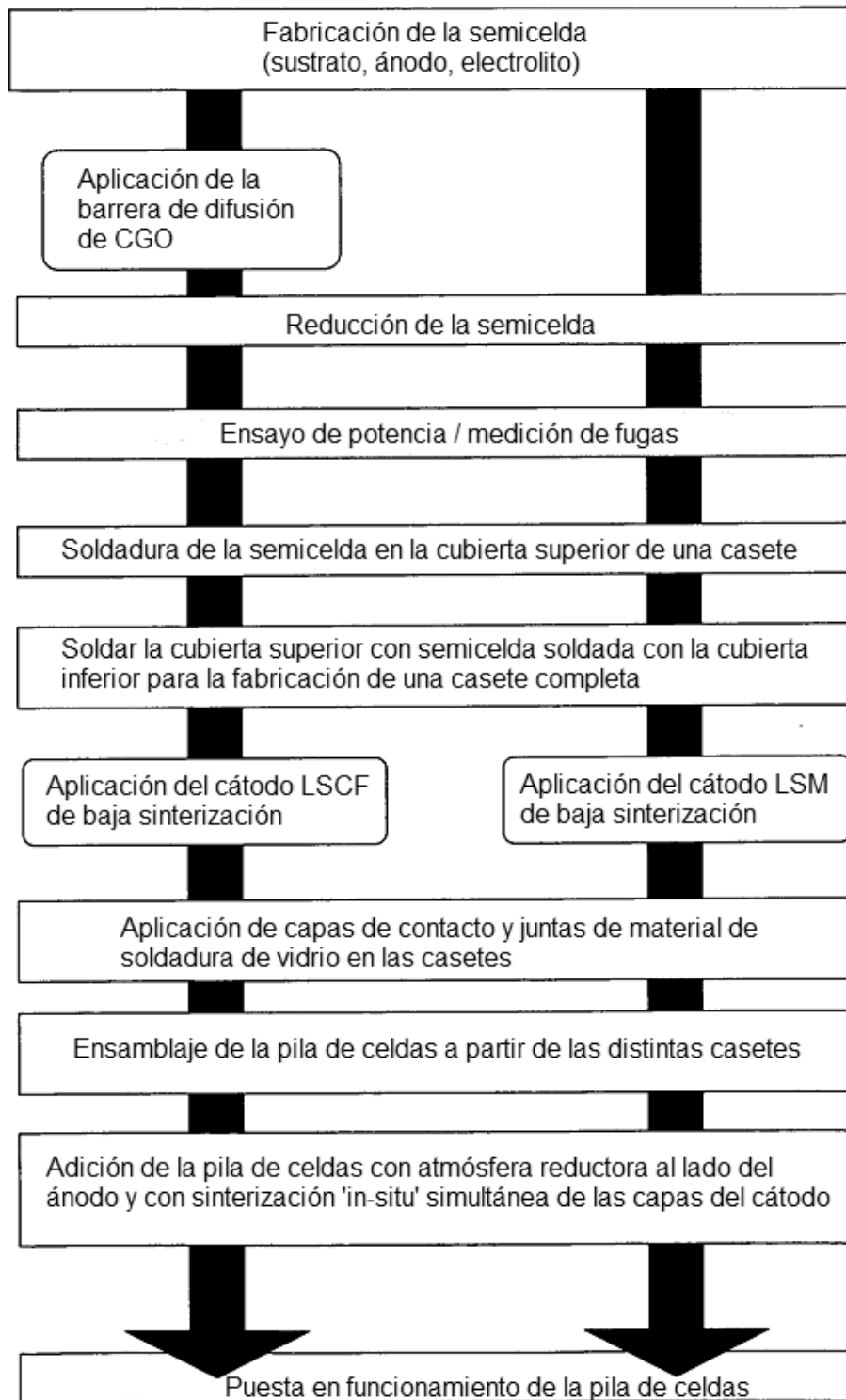


Figura 3



Figura 4

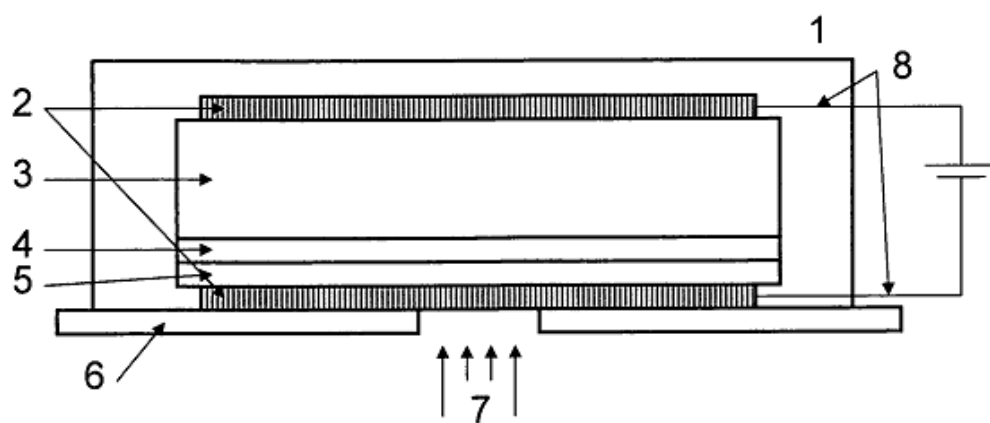


Figura 5

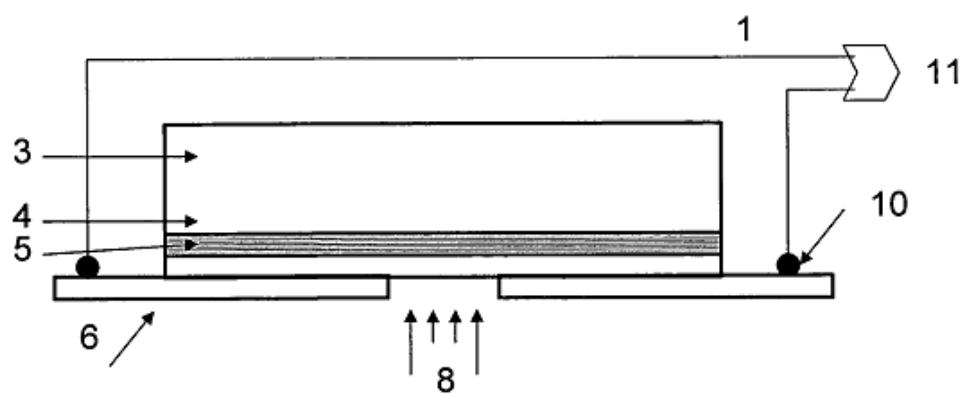


Figura 6