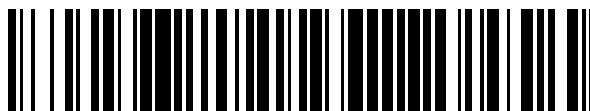


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 517**

51 Int. Cl.:

H01M 8/1226 (2006.01)
H01M 8/126 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01)
H01M 8/023 (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)
H01M 8/0236 (2006.01)
H01M 8/0245 (2006.01)
H01M 8/124 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2011** **E 11193831 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017** **EP 2466673**

54 Título: **Pila de combustible con conjunto de electrolitos-membrana monolítico**

30 Prioridad:

17.12.2010 FR 1060705

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
03.08.2017

73 Titular/es:

**ASSOCIATION POUR LA RECHERCHE ET LE
DEVELOPPEMENT DES METHODES ET
PROCESSUS INDUSTRIELS (ARMINES) (100.0%)
60, Boulevard Saint-Michel
F-75006 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**CHESNAUD, ANTONY;
VIVIANI, MASSIMO;
PRESTO, SABRINA;
THOREL, ALAIN;
STOYNOV, ZDRAVKO BORISSOV y
VLADIKOVA, DARIA EVGENIEVA**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 628 517 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

Pila de combustible con conjunto de electrolitos-membrana monolítico

5 Sector de la técnica

La presente invención se refiere a una pila de combustible que comprende un ánodo apto para oxidar un primer compuesto M1 a primeros iones $M^{(m+)}$ con m número entero no nulo, un primer electrolito que es apto para conducir estos primeros iones $M^{(m+)}$, y que está en contacto con este ánodo, un cátodo apto para reducir un segundo compuesto N2 a segundos iones $N^{(n-)}$ con n número entero no nulo, un segundo electrolito que es apto para conducir estos segundos iones $N^{(n-)}$, y que está en contacto con este cátodo, una membrana central porosa en la que una de las caras está en contacto con el primer electrolito, y en la que la cara opuesta está en contacto con el segundo electrolito.

15 Estado de la técnica

Las pilas de combustible (PAC) se dirigen a convertirse en una fuente de producción de energía alternativa a las que provienen directamente de los recursos fósiles, para aplicaciones estacionarias, y además para aplicaciones integradas (por ejemplo automóvil) en un plazo más largo.

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

25 $\{n M1 + m N2 \rightarrow p P\}$

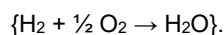
con n, m, y p números enteros no nulos.

M1 se refiere a un compuesto de átomos idénticos o distintos que, cuando se oxida, proporciona un primer ion $M^{(m+)}$ (o m primeros iones M^{+}) y m electrones.

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

esta electricidad reducida es la que a continuación puede alimentar un dispositivo con energía.

35 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



40 El compuesto producido en esta reacción es agua H_2O .

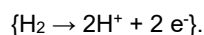
A continuación se contemple el ejemplo de una PAC de este tipo.

45 Los inventores ya han preparado una PAC de conducción mixta aniónica y protónica (solicitud de patente WO 2006/097663) ilustra en la figura 2, y cuyo funcionamiento se recuerda a continuación.

Esta PAC 1 comprende cinco capas principales que se encuentran en contacto dos a dos y en las que el apilamiento es, en este orden:

- 50 • Un ánodo 10,
- Un primer electrolito 20,
- Una membrana central 30,
- Un segundo electrolito 40,
- 55 • Un cátodo 50.

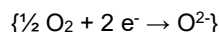
El ánodo 10 es el sitio de una reacción de oxidación del hidrógeno:



60 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 PAC desde el ánodo 10 a través de un conductor 90 para coincidir con el cátodo 50 y alimentarlo con electrones (véase a continuación).

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

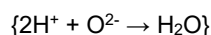


Los iones O^{2-} creados de este modo migran hacia la membrana central 30 a través del segundo electrolito 40. Por lo tanto, este segundo electrolito 40 es un material apto para conducir los iones O^{2-} .

Por lo tanto una primera cara de la membrana central 30 está en contacto con el primer electrolito 20, y una segunda cara de la membrana central 30, enfrentada a esta primera cara, está en contacto con el segundo electrolito 40.

La membrana central 30 es un material compuesto del primer electrolito 20 y del segundo electrolito 40, con el fin de que sea apto para conducir a la vez los protones H^+ y los iones O^{2-} .

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:



Además, esta membrana central 30 es porosa con porosidades 35, con el fin de permitir una mejor evacuación del agua producida de este modo.

Una PAC de este tipo presenta, con respecto a las PAC de conducción simple, la ventaja de evacuar el agua al nivel de la membrana central 30 y no a los electrodos (ánodo y cátodo): en efecto, cuando el agua se evacúa al ánodo o al cátodo, el agua neutraliza los sitios activos (sitios de oxidación del hidrógeno o de reducción del oxígeno) en estos electrodos.

Sin embargo, esta PAC, y en general una PAC que funcione mediante reacción de oxidación-reducción de un primer compuesto M1 y de un segundo compuesto N2, presenta algunos inconvenientes:

Por una parte, la fabricación de la membrana central 30, en general mediante sinterización, es compleja debido a incompatibilidades fisicoquímicas y termomecánicas (coeficientes de dilatación térmica diferentes) entre el material del primer electrolito 20 y el material del segundo electrolito 40, y debido a la diferencia de temperatura de sinterización entre estos dos materiales.

Por otra parte, estas incompatibilidades conllevan un envejecimiento prematuro de la membrana central 30 con deformación y/o fisuras de la membrana central 30, y/o obturaciones de su red de porosidades. De este modo resulta una reducción importante de los rendimientos de la PAC.

La presente invención tiene como objeto solucionar estos inconvenientes.

El documento JP 2009 054519 divulga una pila de combustible con, apilados en este orden, un ánodo 10, un primer electrolito 30d, un segundo electrolito 40d, un tercer electrolito 45d, y un cátodo. El primer electrolito 30a está formado por ceriato de bario $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$ y metal, y el segundo electrolito 40 está formado por ceriato de bario.

El documento WO 2005/086272 divulga una pila de combustible que comprende tres capas, en la que la capa electrolítica 21 conduce los protones, la relación electrolítica se produce en la superficie de contacto de la capa 21 con el cátodo 24. Este documento también divulga una pila de combustible que comprende tres capas (125, 126, 127), la capa central 127 siendo de BaCeO_3 , las capas laterales 125 y 126 presentando una estabilidad química superior a la de la capa central 127.

El documento de Xian-Zhu Fu, « Fabrication of bi-layered proton conducting membrane for hydrocarbon solid oxide fuel cell reactors », *Electrochimica acta*, Vol. 55, pp.1145-1149, 13 Oct. 2009, divulga una pila SOFC de conducción simple que comprende las capas de BCY15.

El documento de S.B. Ha *et al*, « Effect of oxide additives on the sintering behavior and electrical properties of strontium- and magnesium-doped lanthanum gallate », *J. Europ. Ceramic Soc.*, Vol. 30, n.º 12, pp. 2593-2601, 01 Sept. 2010, se refiere a los efectos de las adiciones de diversos óxidos sobre la sinterización y las propiedades eléctricas de galatos de lantano dopados con estroncio y con magnesio.

El documento de P. Babilo *et al*, « Enhanced sintering of yttrium-doped barium zirconate by addition of ZnO », *J. Am. Ceramic Soc.*, Vol. 88, n.º 9, pp. 2362-2365, Sept. 2005, se refiere a la influencia de adiciones de diversos óxidos sobre la sinterización y las propias eléctricas de circonatos de bario dopados.

El documento US 2010/167169 divulga un material colector de corriente en el ánodo de pilas de combustible.

Objeto de la invención

La invención tiene como objeto proponer una pila de combustible cuya fabricación se facilite, y cuya eficacia del funcionamiento mejore, y cuyo periodo de duración aumente.

Este objeto se consigue gracias al hecho de que el primer electrolito, el segundo electrolito, y que la membrana central están formados por el mismo material que es apto para conducir a la vez los iones $M^{(m+)}$ y los iones $N^{(n-)}$. Gracias a estas disposiciones, la fabricación de la pila de combustible se simplifica en gran medida, ya que el conjunto constituido por el primer electrolito, la membrana central, y el segundo electrolito se puede fabricar en una sola operación, por ejemplo mediante sinterización. La resistencia mecánica y la duración de este conjunto también mejoran.

Además, la superficie de los sitios de reacción posibles en el seno de la membrana central está fuertemente aumentada. En efecto, en una PAC de acuerdo con la técnica anterior, los sitios de reacción entre los primeros iones (por ejemplo los protones H^+) y los segundos iones (por ejemplo los iones O^{2-}) en el seno de la membrana central están limitados a las superficies de contacto comunes entre el material del primer electrolito, el material del segundo electrolito, y las porosidades, es decir que estos sitios de relación son de una dimensión (pluralidad de curvas en el espacio). Por el contrario, en una PAC de acuerdo con la invención, los sitios de reacción posibles están formados por las superficies libres del material de la membrana central (es decir, la superficie de contacto entre este material y las porosidades). Por lo tanto, los sitios de reacción son de dos dimensiones (pluralidad de superficies en el espacio), es decir, mucho más numerosos. En paralelo, la resistencia interna de la membrana central está disminuida ya que ésta presenta la misma conductividad iónica en cualquier punto, es decir, la conductividad iónica del material que la constituye (mientras que en la técnica anterior la conductividad iónica varía en el espacio entre la del primer electrolito y la del segundo electrolito, lo que hace más sinuosos las trayectorias de circulación de los iones, y por lo tanto aumenta la resistencia interna de la membrana central).

Descripción de las figuras

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 es una representación esquemática de una pila de combustible de acuerdo con la invención.
- la figura 2 es una representación esquemática de una pila de combustible de acuerdo con la técnica anterior.

Descripción detallada de la invención

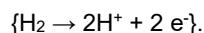
La figura 1 ilustra una pila de combustible (PAC) de acuerdo con la invención.

Esta PAC 1 comprende cinco capas principales que se encuentran en contacto dos a dos y en las que el apilamiento es, en este orden:

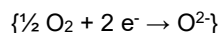
- Un ánodo 10,
- Un primer electrolito 20,
- Una membrana central 30,
- Un segundo electrolito 40,
- Un cátodo 50.

En la descripción que sigue a continuación, se contempla una PAC en la que el primer compuesto M1 es hidrógeno (H_2) y el segundo compuesto N2 es oxígeno (O_2). Sin embargo, la invención se aplica a reacciones en las que el primer compuesto no es hidrógeno y/o el segundo compuesto no es oxígeno.

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



El cátodo 50 es el sitio de la reacción de reducción del oxígeno:



El primer electrolito 20, el segundo electrolito 40, y la membrana central 30 está cada uno formado por un material apto para conducir los protones H^+ y apto para conducir los iones O^{2-} .

Los electrones e^- producidos circulan por el exterior de la PAC desde el ánodo 10 a través de un conductor 90 para unirse al cátodo 50 y alimentarlo con electrones.

Por lo tanto una primera cara de la membrana central 30 está en contacto con el primer electrolito 20, y una segunda cara de la membrana central 30, enfrentada a esta primera cara, está en contacto con el segundo electrolito 40.

Además, esta membrana central 30 es porosa con porosidades 35, con el fin de permitir una mejor evacuación del agua producida en la reacción



En el caso de una PAC que funciona sobre la base de una reacción diferente a la misma, el compuesto P, producido a partir de esta reacción diferente, es el que se evacúa de forma ventajosa a través de las porosidades 35.

10 Por lo tanto con el conjunto formado por el primer electrolito 20, el segundo electrolito 40, y la membrana central 30, es un bloque de un mismo material, presentando la membrana central 30 como suplemento porosidades 35, mientras que los electrolitos son densos. Por lo tanto este conjunto es monolítico.

15 Por ejemplo, este material es una cerámica, que presenta la ventaja de un control de su porosidad durante la fabricación de la PAC, por ejemplo mediante sinterización.

20 Los ensayos realizados por los inventores mostraron, de forma inesperada, que la conducción mixta simultánea de los protones H^+ y de los iones O^{2-} en el seno de la membrana central 30 no es errática, sino que al contrario se produce de forma eficaz.

En particular, los inventores han mostrado que una cerámica de conducción mixta de este tipo que se puede utilizar como material para la PAC es por ejemplo un ceriato de bario de fórmula $\text{BaCe}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ con δ positivo, pequeño en comparación con 1.

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

De forma ventajosa, el funcionamiento de la PAC se realiza a una temperatura comprendida entre 500 °C y 800 °C.

30 En efecto, los inventores mostraron que el rendimiento de la PAC era superior en este intervalo de temperaturas.

Los inventores realizaron una PAC de acuerdo con la invención que comprende varias capas por combinación de los métodos siguientes:

- 35 • Formación y ensamblaje del primer electrolito 20, del segundo electrolito 40, y de la membrana central 30 mediante compresión en frío y sinterización del material que forma estas capas,
- Unión del ánodo 10 sobre el primer electrolito 20 y el cátodo 50 sobre el segundo electrolito 40 mediante un método de deposición, por ejemplo serigrafía o fundición en banda (en inglés "tape casting"),
- Densificación del primer electrolito 20 y del segundo electrolito 40 durante la sinterización,
- 40 • Ajuste de la porosidad de la membrana central 30.

Este método de fabricación permite facilitar la fabricación de una PAC de acuerdo con la invención.

45 La densificación del primer electrolito 20 y del segundo electrolito 40 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.

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

Por ejemplo, la composición de una PAC, en la que se utiliza la notación {ánodo/^{1er} electrolito/membrana central/2º electrolito/cátodo} es una de las siguientes:

55 BCY15-Ni/BCY15 denso/BCY poroso/BCY15 denso/BCY15-LSCF
o
BCY15-Ni/BCY15 denso/BCY poroso/BCY15 denso/BCY15-Ag

60 en la que LSCF se refiere a la cerámica de fórmula $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CO}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ con X e Y comprendidos entre 0 y 1, y δ positivo, pequeño en comparación con 1.

De forma ventajosa, antes de la unión del ánodo 10 sobre una cara del primer electrolito 20 y del cátodo 50 sobre una cara del segundo electrolito 40, sobre estas caras se deposita una capa de material poroso que sirve de sujeción al ánodo 10 y al cátodo 50.

65 En el caso general de una PAC que funciona sobre el principio de una reacción de oxidación-reducción

electroquímica y controlada de un d primer compuesto (M1) y de un segundo compuesto (N2), las conclusiones mencionas anteriormente se pueden aplicar, siendo el mismo material utilizado como primer electrolito, segundo electrolito, y membrana central apto para conducir a la vez los iones $M^{(m+)}$ y los iones $N^{(n-)}$.

- 5 Este material es por ejemplo una cerámica.

REIVINDICACIONES

1. Pila de combustible (1) que comprende

- 5 • un ánodo (10) apto para oxidar un primer compuesto M1 a primeros iones $M^{(m+)}$ con m número entero no nulo,
 • un primer electrolito (20) que es apto para conducir estos primeros iones $M^{(m+)}$, y que está en contacto con dicho ánodo (10),
 • un cátodo (50) apto para reducir un segundo compuesto N2 a segundos iones $N^{(n-)}$ con n número entero no nulo,
 10 • un segundo electrolito (40) que es apto para conducir estos segundos iones $N^{(n-)}$, y que está en contacto con dicho cátodo (50),
 • una membrana central (30) porosa en la que una de las caras está en contacto con dicho primer electrolito (20), y en la que la cara opuesta está en contacto con dicho segundo electrolito (40),
 15 estando dicha pila de combustible **caracterizada por que** dicho primer electrolito (20), dicho segundo electrolito (40), 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 $N^{(n-)}$.
- 20 2. Pila de combustible (1) de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizada por que** dicho primer compuesto M1 es hidrógeno H_2 que se oxida a iones H^+ , y el segundo compuesto N2 es oxígeno O_2 que se reduce a iones O^{2-} .
3. Pila de combustible (1) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 **caracterizada por que** dicho material que forma dicha membrana central (30) es una cerámica.
- 25 4. Pila de combustible (1) de acuerdo con las reivindicaciones 2 y 3 **caracterizada por que** dicha cerámica es un ceriato de bario de fórmula $BaCe_{0,85}Y_{0,15}O_{3-\delta}$ con δ positivo, pequeño en comparación con 1.
5. Pila de combustible (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4 **caracterizada por que** su funcionamiento se realiza a una temperatura comprendida entre 500 °C y 800 °C.
- 30 6. Método de fabricación de una pila de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes **caracterizada por que** comprende las etapas siguientes:
- 35 • Formación y ensamblaje de dicho primer electrolito (20), de dicho segundo electrolito (40), y de dicha membrana central (30) mediante compresión en frío y sinterización del material que forma estas capas,
 • Unión del ánodo (10) sobre dicho primer electrolito (20) y del cátodo (50) sobre dicho segundo electrolito (40) mediante un método de deposición,
 • Densificación de dicho primer electrolito (20) y de dicho segundo electrolito (40) durante la sinterización,
 • Ajuste de la porosidad de dicha membrana central (30).
- 40 7. Método de fabricación de una pila de combustible (1) de acuerdo con la reivindicación 6 **caracterizado por que** el ajuste de la porosidad de dicha membrana central (30) se realiza mediante la adición de aditivos que favorecen la formación de poros durante la sinterización, y/o una temperatura de sinterización más baja.
- 45 8. Método de fabricación de una pila de combustible (1) de acuerdo con la reivindicación 6 o 7 **caracterizado por que** antes de la unión de dicho ánodo (10) sobre una cara de dicho primer electrolito (20) y de dicho cátodo (50) sobre una cara de dicho segundo electrolito (40), se deposita sobre estas caras una capa de material poroso que sirve de sujeción a dicho ánodo (10) y a dicho cátodo (50).

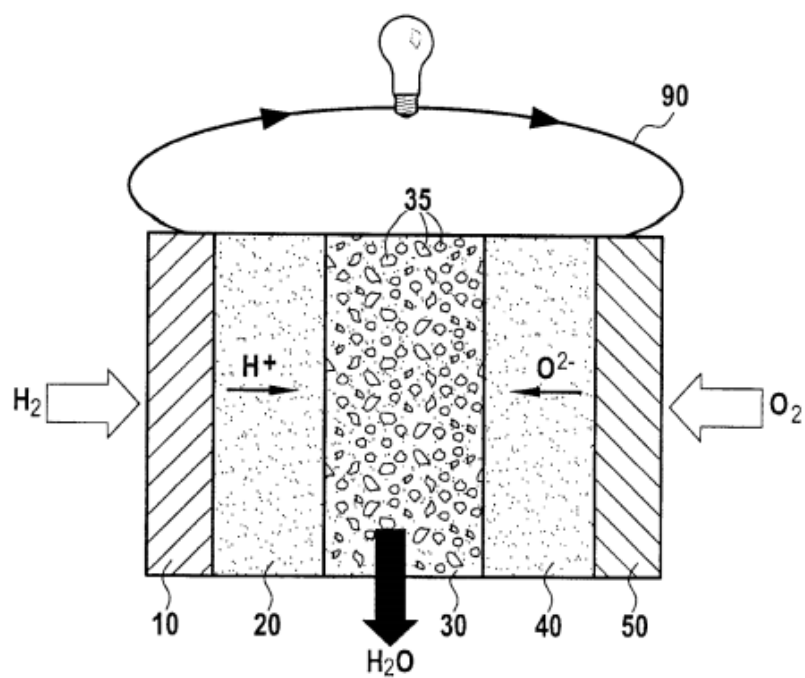


FIG.1

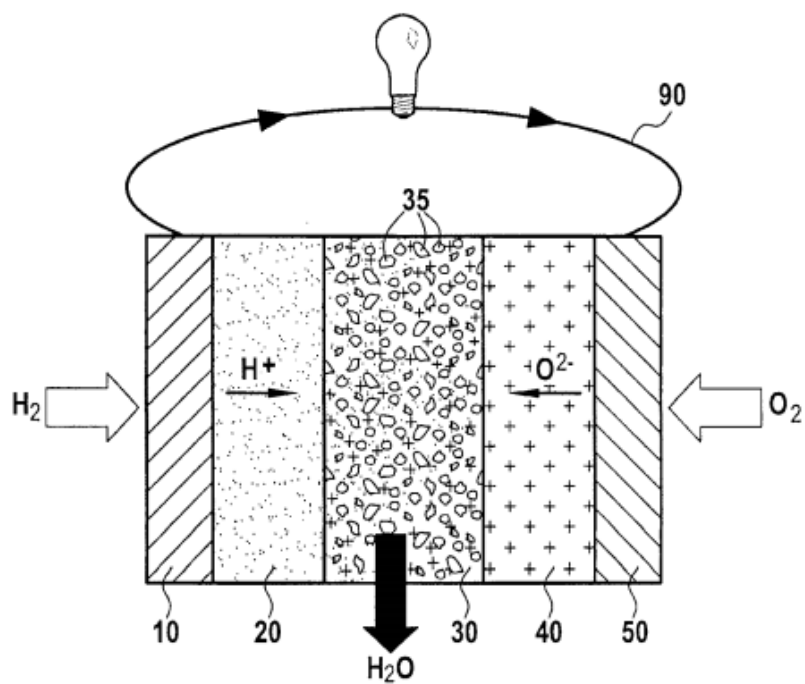


FIG.2

TÉCNICA ANTERIOR